

ORSAY
N° d'ordre: 4561

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

OLIVIER LEROY

**SUJET : DIAGNOSTICS ET MODELISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE
DECHARGES RADIOFREQUENCE DANS LES MELANGES
SiH₄/H₂ POUR LE DEPOT DE SILICIUM**

Soutenue le 25 Novembre 1996 devant la commission d'examen

Mme	A.M. Pointu	Présidente
M.	J. P. Boeuf	Rapporteur
M.	N. Sadeghi	Rapporteur
M.	J. Perrin	
M.	G. Gousset	
M.	J. Schmitt	

REMERCIEMENTS

Cette thèse, financée par une bourse du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR), a été préparée au Laboratoire des Plasmas Réactifs en Interaction avec les Matériaux (PRIAM). Le laboratoire PRIAM est une unité mixte de recherche créée en 1992 entre le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Office National des Etudes et Recherches Aérospatiales (ONERA) et fait partie intégrante du Laboratoire des Ecoulements Réactifs et de leurs Techniques d'Etude (LAERTE) situé dans le bâtiment S du fort de Palaiseau. Je remercie Jean-Pierre Taran et Jacques Jolly respectivement directeurs du LAERTE et du PRIAM de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Jérôme Perrin a été mon directeur de thèse. Malgré un emploi du temps chargé, il a su me guider et me prodiguer des conseils toujours bénéfiques lorsque cela était nécessaire. J'ai beaucoup appris à son contact. Qu'il en soit remercié.

Je remercie Jacques Jolly pour son aide précieuse concernant les diagnostics optiques en général et la spectroscopie d'émission en particulier. Que soit également remercié Jean Guillon, Ingénieur de Recherche au PRIAM et concepteur des deux réacteurs d'étude développés au laboratoire, pour son aide et sa grande disponibilité. Je tiens aussi à remercier Michel Péalat, chef de division à l'ONERA et spécialiste des diagnostics laser, sans qui nous n'aurions pas pu réaliser les diagnostics laser et particulièrement les mesures CARS. Un grand merci également à Nelly Dorval, ingénieur ONERA, avec qui j'ai eu grand plaisir à collaborer lors des mesures LIF. Je remercie aussi l'équipe CVD (Division OPh de la Direction de la Physique de l'ONERA) de m'avoir communiqué les résultats de mesures CARS dans leur réacteur de CVD.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Gérard Gousset du LPGP d'Orsay, qui m'a enseigné les bases de la modélisation, et sans qui cette thèse n'aurait pu se faire. Je tiens également à remercier Luis Alves, chercheur portugais spécialiste des méthodes numériques. Malgré la distance nous séparant, notre collaboration dans le cadre de l'application de la méthode multigrille à notre modèle physico-chimique a été très efficace.

Un grand merci également à Jean-Pierre Boeuf du CPAT de Toulouse, qui nous a permis de disposer du code source d'un modèle électrique fluide que nous avons adapté à nos besoins. Je remercie au passage également Tarik Hbid, qui m'a expliqué les grandes lignes de ce modèle. Que Philippe Belenguer et Marie-Claude Bordage du CPAT de Toulouse soient

également remerciés pour leur grande disponibilité lorsque nous avons fait appel à leurs services.

Mme Pointu de l'Université Paris XI m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Qu'elle en soit remerciée.

M. Boeuf du laboratoire CPAT de Toulouse et M. Sadeghi du laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour leur travail et pour les remarques constructives qu'ils ont apportées à mon manuscrit.

Je tiens également à remercier Patrick Kae-Nune, Peter Stratil, Hervé Videlot et tous les autres stagiaires qui sont passés au PRIAM, pour leur aide et les nombreuses discussions que nous avons partagées.

Durant ces trois années, j'ai apprécié l'ambiance qui règne au sein du laboratoire des écoulements réactifs et de leurs techniques d'étude (LAERTE). Un merci global s'adresse à tout le personnel du laboratoire.

Je souhaite aussi remercier Joelle Guillet du Laboratoire PICM de l'école Polytechnique, pour son aide efficace.

Enfin, Je ne voudrais pas oublier tous ceux qui m'ont témoigné de la sympathie et à qui j'adresse un merci global.

Table des matières

INTRODUCTION	1
Chapitre 1	5
Modélisation des réacteurs de dépôt par plasma	
1.1 Différents aspects de la modélisation des réacteurs de dépôt par plasma	6
1.1.1 Phénomènes à prendre en compte	6
1.1.2 Modèles électriques	7
1.1.2.a Modèles fluides	8
1.1.2.b Modèles microscopiques ou particulières	9
1.1.2.c Modèles hybrides	9
1.1.3 Modèles physico-chimiques et hydrodynamiques	10
1.2 Etat de l'art en la matière	11
1.3 Notre approche	13
1.3.1 Justification de la possibilité de négliger les termes convectifs devant les termes diffusifs	13
1.3.2 Détermination des fonctions sources de création de radicaux par dissociation des neutres stables par impact électronique	15
1.3.3 Traitement des radicaux seuls	15
1.3.4 Prise en compte du gradient de température	16
1.3.5 Organigramme de notre modélisation	16
Chapitre 2	19
Dispositifs expérimentaux et méthodes de diagnostic	
2.1 Description du réacteur	20
2.1.1 Gestion des gaz	20
2.1.2 Réacteur d'étude	21
2.1.2.a Description de l'enceinte de dépôt	21
2.1.2.a.α Structure interne de l'enceinte	21
2.1.2.a.β Groupes de pompes	23
2.1.2.a.γ Porte-substrat chauffant	24
2.1.2.b Spectromètre de masse et pompage différentiel	24
2.1.3 Mesure des caractéristiques électriques de la décharge	25

Table des matières

2.1.3.a Tension radiofréquence et d'autopolarisation	25
2.1.3.b Puissance couplée au plasma	28
2.2 Techniques de diagnostic	30
2.2.1 Diffusion Raman Anti-Stokes cohérente	30
2.2.1.a Principe de la méthode	30
2.2.1.b Dispositif expérimental	31
2.2.1.b.α Le bloc source (ou bloc d'émission)	32
2.2.1.b.β Disposition des faisceaux	33
2.2.1.b.γ Montages de référence et de détection	34
2.2.2 Fluorescence induite par laser	36
2.2.2.a Principe de la méthode	36
2.2.2.b Montage expérimental	38
2.2.2.b.α Système laser excitateur	40
2.2.2.b.β Système de détection	40
2.2.2.b.γ Système d'acquisition	41
2.2.2.b.δ Obtention d'un profil spatial	41
2.2.3 Spectroscopie d'émission	41
Chapitre 3	45
Détermination de profils de température	
3.1 Modélisation thermique	46
3.1.1 Bilans radiatifs et conductifs	46
3.1.1.a Termes conductifs et phénomène d'accommodation de température d'un gaz sur une paroi	46
3.1.1.b Terme d'échanges radiatifs entre des surfaces	48
3.1.2 Configurations modélisées et échanges thermiques	49
3.2 Résultats et discussion	53
3.2.1 Profils de température et coefficients d'accommodation dans le réacteur de CVD	53
3.2.2 Profils de température dans le réacteur de PECVD	56
3.2.2.a Etude en l'absence de plasma	57
3.2.2.a.α Influence de la pression et de la température	57
3.2.2.a.β Influence de la nature de la surface	57
3.2.2.b Influence de la puissance injectée dans le plasma	59
3.3 Calcul du profil de température dans les mélanges SiH ₄ /H ₂	62

Chapitre 4**63****Aspect électrique**

4.1 Description du modèle fluide 2D avec équation d'énergie pour les électrons	64
4.1.1 Equations de base	64
4.1.1.a Electrons	64
4.1.1.b Ions	66
4.1.2 Hypothèses et simplifications	67
4.1.2.a Equation de transport de la quantité de mouvement.....	67
4.1.2.b Equation de transport de l'énergie des électrons	68
4.1.3 Equations du modèle	69
4.1.3.a Conditions au limites.....	70
4.1.3.b Traitement numérique.....	72
4.1.3.c Traitement de l'équation d'énergie des électrons	74
4.1.4 Traitement de mélanges gazeux: application au mélange SiH_4/H_2	75
4.1.5 Calcul de la puissance effective couplée au plasma	77
4.2 Etude des décharges H_2 et He.....	78
4.2.1 Spectroscopie d'émission résolue spatialement	78
4.2.2 Spectroscopie d'émission résolue spatio-temporellement	84
4.2.2.a Obtention du taux d'excitation.....	84
4.2.2.b Résultats expérimentaux	86
4.2.2.c Résultats issus du modèle.....	88
4.2.2.d Phénomène de double-couche.....	89
4.2.3 Comparaison entre les puissances et les tensions d'autopolarisation calculées et mesurées.....	92
4.3 Etude des décharges SiH_4/H_2	93
4.3.1 Importance de l'équation d'énergie dans des conditions très basse pression.....	93
4.3.2 Résultats du modèle dans une de nos conditions.....	94
4.3.3 Comparaison modèle/expérience.....	98

Chapitre 5**103****Modélisation physico-chimique des plasmas réactifs SiH_4/H_2**

5.1 Physico-chimie des plasmas SiH_4/H_2	104
5.1.1 Dissociation des neutres par impact électronique.....	104
5.1.1.a Variations relatives	104
5.1.1.b Rapports de branchement.....	105

Table des matières

5.1.2	Diffusion en volume des espèces neutres	108
5.1.2.a	Paramètres de Lennard-Jones	108
5.1.2.b	Coefficients de diffusion binaires	108
5.1.2.c	Terme de diffusion dans le cas d'un mélange gazeux	110
5.1.2.c.α	Cas général: diffusion généralisée	110
5.1.2.c.β	Cas particulier: diffusion simple	110
5.1.3	Constantes réactionnelles	111
5.1.4	Probabilités de perte aux parois	117
5.2	Modèle Physico-chimique	120
5.2.1	Approche du problème	120
5.2.2	Maillage	120
5.2.3	Conditions aux limites	122
5.2.3.a	Au voisinage d'une paroi solide	122
5.2.3.b	Au voisinage d'une paroi semi-transparente	123
5.2.4	Equation de conservation	124
5.2.4.a	Cas 1D	124
5.2.4.b	Cas 2D	126
5.2.5	Température	128
5.2.6	Réactions en volume	129
5.2.7	Méthodes numériques: Gauss-Seidel et multigrille	130

Chapitre 6 135

Comparaison modélisation physico-chimique / diagnostics

6.1	Densités de radicaux	136
6.1.1	Résultats	136
6.1.2	Comparaison avec les densités mesurées de la littérature	141
6.1.2.a	Radicaux monomères du silane	141
6.1.2.b	Hydrogène atomique	142
6.1.2.c	Radicaux dimères du silane	144
6.2	Vitesses de dépôt	145
6.2.1	Calcul de la vitesse de dépôt	145
6.2.2	Mesure de la vitesse de dépôt	146
6.2.2.a	Méthode de mesure	146
6.2.2.b	Vitesses de dépôt résolues radialement	146
6.2.2.c	Vitesses de dépôt partielles au centre	149
6.2.2.d	Rôle des ions dans le dépôt	152
6.3	Profils de densité et densités relatives de SiH	153

Table des matières

6.3.1 Profils de densité de SiH.....	153
6.3.2 Densités relatives de SiH.....	155
CONCLUSION	157
Annexe 1	161
Paramètres de transport des particules chargées et calcul d'autres paramètres	
A1.1 Paramètres de transport des particules chargées	162
A1.1.1 Electrons.....	162
A1.1.1.a Jeux de sections efficaces utilisés.....	163
A1.1.1.b Calcul des paramètres de swarm.....	164
A1.1.2 Ions	169
A1.1.2.a Mobilité à faible champ: théorie de Langevin	169
A1.1.2.b Mobilité à fort champ.....	169
A1.1.2.c Mesures de mobilités.....	170
A1.1.2.d Mobilités dans le cas d'un mélange	171
A1.2 Calcul d'un coefficient pour un processus dont on connaît la section efficace.....	172
A1.2.1 Méthode générale.....	172
A1.2.2 Calcul d'un coefficient de dissociation	173
A1.2.3 Calcul d'un coefficient d'émission	176
A1.2.4 Calcul d'une constante de vitesse de réaction.....	178
Annexe 2	179
Fluorescence induite par laser	
A2.1 Calcul du spectre électronique $A^2\Delta-X^2\Pi$ de SiH: structure rotationnelle de la bande (0-0).....	180
A2.1.1 Calcul des termes spectraux	180
A2.1.2 Calcul des positions des raies rotationnelles.....	183
A2.1.3 Intensités des raies	185
A2.1.3.a Profil des raies.....	186
A2.1.3.b Intensité d'une raie individuelle.....	186

Table des matières

A2.1.3.c Forces des raies.....	188
A2.1.4 Comparaison entre des spectres calculés et mesurés	189
A2.1.4.a Spectre d'émission.....	189
A2.1.4.b Spectre d'excitation de la fluorescence.....	190
A2.2 Méthode de mesure de concentrations relatives par LIF.....	192
A2.2.1 Choix de la raie d'absorption	192
A2.2.2 Déduction d'une concentration relative	194
A2.2.2.a Rôle du Quenching.....	194
A2.2.2.b Dépendance de l'intensité de fluorescence avec l'intensité laser	195

BIBLIOGRAPHIE

197

INTRODUCTION

L'intérêt des plasmas de décharge (plasmas froids) dans le milieu industriel n'est plus à démontrer. L'industrie micro-électronique, utilise les plasmas dans des procédés de dépôt d'isolants ou de couches semi-conductrices, ainsi que dans des procédés de gravure et de traitement de surface. Parmi les techniques de dépôts, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD en anglais, pour plasma enhanced chemical vapor deposition), est largement utilisé, permettant aussi bien l'élaboration de composants simples tels que les résistances, les diodes ou les transistors, que la réalisation de circuits intégrés beaucoup plus complexes. Parmi les couches minces pouvant être obtenues par PECVD, le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H), le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et le carbure de silicium (SiC) possèdent un intérêt industriel certain. Nous nous intéressons ici au dépôt de silicium amorphe hydrogéné. Ce matériau est utilisé dans l'élaboration de cellules photovoltaïques [Bruno], ainsi que dans la fabrication des transistors en couches minces dans les écrans plats à cristaux liquides [Arago]. La difficulté de réalisation de ces écrans plats réside dans la nécessité de déposer des couches minces de a-Si:H sur des dimensions qui peuvent atteindre 55 cm × 55 cm, avec une homogénéité de l'ordre de 1% sur des épaisseurs de quelques centaines d'angströms. Cet exemple démontre la place grandissante qu'occuperont les plasmas dans le développement de la technologie de demain. Pourtant, la physique et la chimie des décharges restent encore très mal connues et leur utilisation dans le milieu industriel relève la plupart du temps d'optimisations empiriques, faute de comprendre les phénomènes physico-chimiques qui interviennent.

Depuis une vingtaine d'année, des efforts visant à mieux comprendre ces phénomènes ont été entrepris. Bien des progrès ont été réalisés, en particulier dans le domaine de la caractérisation des phénomènes physico-chimiques en phase gazeuse. Les techniques de spectroscopie optique se sont développées avec l'amélioration des performances des lasers. Dans le même temps, on s'est beaucoup intéressé à la caractérisation des dépôts obtenus à l'aide de ces décharges. Puis, devant la multitude et la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, est apparue la nécessité de développer des modèles permettant une compréhension globale des décharges. Le développement de tels modèles a été rendu possible par les performances toujours grandissantes des ordinateurs et des techniques numériques.

Introduction

L'étude que nous présentons dans ce manuscrit entre dans cette volonté de compréhension des décharges et elle a pour objet le développement de modèles numériques couplés à des diagnostics, ces derniers se révélant indispensables pour valider les modèles. Le but ultime de notre modélisation est la détermination des vitesses de dépôt de a-Si:H sur un substrat et l'étude de l'homogénéité de ce dépôt. Ceci passe par la détermination des densités de toutes les espèces susceptibles de contribuer au dépôt, qui dans nos conditions de pression de travail situées entre quelques dizaines de milli Torr et quelques Torr, sont essentiellement les radicaux.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres.

Dans le **premier chapitre**, une synthèse de la modélisation des plasmas de décharge est développée. On décrit les différents aspects de la modélisation d'un réacteur de dépôt par plasma, qui sont respectivement l'aspect électrique, l'aspect thermique, l'aspect écoulement et l'aspect transport/physico-chimie. L'état de l'art en la matière est rappelé, et l'approche que nous avons choisie est détaillée, avec discussion des hypothèses faites.

Les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette thèse sont décrits dans le **deuxième chapitre**. Le réacteur de PECVD, objet de ce travail, est détaillé dans un premier temps. On décrit ensuite les principes et dispositifs des techniques de diagnostic utilisées, à savoir la diffusion Raman antiStokes cohérente, la fluorescence induite par laser, et la spectroscopie d'émission.

Dans le **troisième chapitre**, l'aspect thermique est étudié. La diffusion Raman antiStokes cohérente (CARS en anglais, pour Coherent AntiStokes Raman Spectroscopy) est utilisée pour mesurer des profils de température entre les électrodes du réacteur de PECVD. Les bases du modèle thermique 1D que j'ai développé sont détaillées. Il traite les échanges radiatifs entre les surfaces, la conduction thermique du gaz avec prise en compte du phénomène d'accommodation de température entre le gaz et les parois, ainsi que l'apport énergétique dû à la puissance électrique injectée dans le plasma. Nos propres mesures et les résultats de mesures similaires effectuées dans un réacteur de CVD de l'ONERA ont permis de valider le modèle, et de déterminer des paramètres inconnus, réutilisables dans le modèle pour calculer des profils de température dans les conditions qui nous intéressent.

La modélisation électrique d'un plasma permet de déterminer les fonctions sources de création de radicaux par dissociation des molécules stables par impact électronique. Nous y consacrerons le **quatrième chapitre**. Le modèle utilisé, qui est un modèle fluide 2D avec équation d'énergie pour les électrons, est détaillé. La validation du modèle est faite par

comparaison avec des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues spatialement et spatio-temporellement, dans deux gaz tests aux comportements très différents: H_2 et He. Le modèle est utilisé pour déterminer les fonctions sources de création de radicaux par dissociation des molécules stables par impact électronique dans le cas des mélanges SiH_4/H_2 . Là encore, la validation du modèle est effectuée par comparaison avec des mesures de spectroscopie d'émission.

Le **cinquième chapitre** présentera tout d'abord un résumé de la physico-chimie des plasmas SiH_4/H_2 comprenant la cinétique en volume et les interactions plasma-surface, puis enfin le modèle physico-chimique que nous avons développé. Ce modèle a pour but la détermination des densités de radicaux dans le plasma, afin d'en déduire la vitesse de dépôt sur le substrat. Initialement conçu à 1D, nous avons dans un second temps développé un modèle 2D, afin d'une part de prendre en compte toute la géométrie du réacteur et notamment la grille de confinement latérale, et d'autre part d'être capable de calculer des profils radiaux de vitesses de dépôt. Le schéma numérique de résolution des équations initialement mis en place était un schéma de Gauss-Seidel. Afin de minimiser les temps de calcul, on s'est ensuite tourné vers un schéma de résolution multigrille, assez complexe à mettre en oeuvre, mais encore jamais utilisé pour traiter ce type de problème. On montrera que ce schéma permet de gagner un temps de calcul considérable.

La comparaison entre le modèle physico-chimique et l'expérience sera effectuée dans le **sixième chapitre**. On a pour cela utilisé les trois techniques de diagnostic suivantes:

- la fluorescence induite par laser (LIF en anglais, pour Laser Induced Fluorescence), utilisée pour mesurer des profils de densité du radical SiH sur l'axe de la décharge.
- la spectrométrie de masse des radicaux par ionisation près du seuil (TIMS en anglais, pour Threshold Ionization Mass Spectrometry), utilisée pour mesurer les densités de radicaux arrivant sur la paroi chaude sur l'axe de la décharge
- des mesures de vitesses de dépôt résolues radialement réalisées ex-situ par profilométrie

Une analyse critique des résultats est développée, et les voies à suivre pour faire évoluer la modélisation actuelle sont suggérées dans la conclusion.

Chapitre 1

Modélisation des réacteurs de dépôt par plasma

Un modèle peut être défini comme une représentation des phénomènes physiques dans laquelle des approximations ont été faites de façon à rendre le problème soluble tout en préservant ses caractéristiques physiques essentielles. La modélisation est donc l'art de réaliser ce compromis entre approximations et fidélité aux mécanismes physiques fondamentaux, et de mettre en oeuvre les techniques numériques susceptibles de résoudre le problème mathématique ainsi défini.

La modélisation complète d'un réacteur plasma s'avère très complexe, du fait de tous les phénomènes physiques qui entrent en jeu pour régir le fonctionnement de la décharge.

Dans la première partie de ce chapitre sont détaillés les différents aspects de la modélisation d'un réacteur de dépôt par plasma. On rappelle ensuite dans une seconde partie l'état de l'art en matière de modélisation des réacteurs de dépôt par plasma. Dans la troisième partie, notre approche de la modélisation du réacteur de PECVD est développée, avec la description et la justification des hypothèses faites.

1.1 Différents aspects de la modélisation des réacteurs de dépôt par plasma

1.1.1 Phénomènes à prendre en compte

La modélisation d'un réacteur de dépôt par plasma doit prendre en compte tous les phénomènes physiques qui entrent en jeu pour régir le fonctionnement de la décharge, à savoir:

- les phénomènes d'écoulement du gaz (convection)
- les phénomènes électriques, propres à la PECVD (inexistants en CVD), qui couplent le champ électrique et les phénomènes de transport des particules chargées dans la décharge
- la physico-chimie du plasma, c'est à dire les phénomènes de transport par diffusion des espèces présentes dans le plasma (neutres, radicaux et ions) liés aux réactions chimiques entre ces espèces et aux interactions plasma-surface, c'est à dire les mécanismes de gain et de pertes de radicaux ou d'ions sur les parois
- les éventuels échanges thermiques entre les parois (échanges radiatifs) et entre le gaz et les parois (conduction)

Un modèle "idéal" dans lequel seraient couplés l'aspect électrique, l'aspect physico-chimique, l'aspect écoulement, l'aspect thermique et l'aspect interaction plasma-surface est encore trop difficile à élaborer. Pour simplifier ce problème complexe, la plupart de ces aspects sont découplés et traités en plusieurs modèles, qui peuvent interagir entre eux.

Pour des raisons évidentes, la description des plasmas repose d'abord sur la description et l'analyse des phénomènes électriques. Ce terme concerne non seulement l'ensemble des processus d'ionisation, de dissociation et d'excitation, mais aussi le couplage entre les phénomènes de transport des particules chargées et le champ électrique. On le désigne sous le nom de *modèle électrique*. A partir de ce modèle, on peut déduire les taux de production d'espèces réactives qui constituent les termes sources d'un *modèle physico-chimique* (ou *modèle cinétique*) du plasma. Ce dernier modèle décrit le transport des espèces neutres par l'intermédiaire de réactions cinétiques en volume. Les phénomènes d'écoulement des gaz sont incorporés dans un *modèle hydrodynamique*, d'ailleurs souvent couplé avec le modèle cinétique. Enfin, pour les plasmas de dépôt ou de gravure, il est nécessaire de compléter ces modèles par un *modèle des réactions de surface* permettant de rendre compte des vitesses de dépôt ou de gravure.

En réalité, les frontières entre les modèles ne sont pas toujours bien nettes car la création d'espèces réactives peut entraîner, par exemple, une modification des phénomènes de transport électronique et ionique qui, à leur tour, vont perturber les mécanismes réactionnels. Un schéma simplifié d'une modélisation complète d'un réacteur, présenté par Kline et Kushner [Kline] est présenté sur la *figure 1.1*.

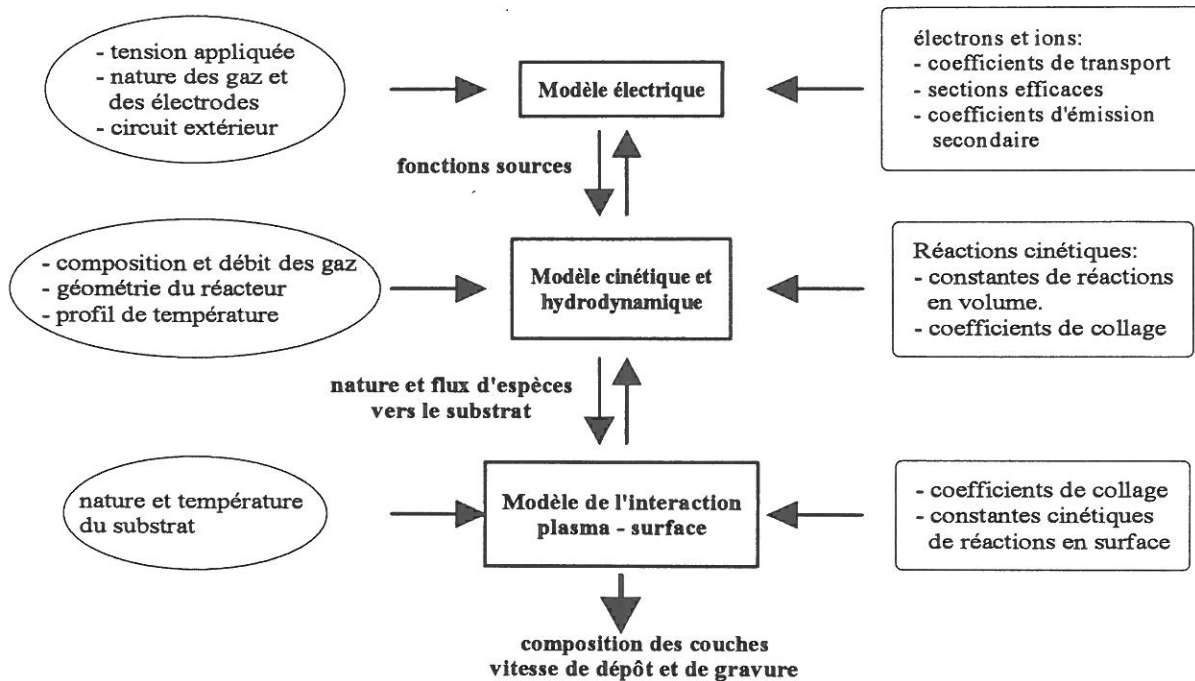


Figure 1.1: Schéma simplifié de la modélisation d'un réacteur

Nous allons maintenant décrire succinctement les bases physiques de chacun de ces modèles.

1.1.2 Modèles électriques

La modélisation électrique d'un plasma consiste à décrire le couplage entre les phénomènes de transport des particules chargées et le champ électrique; l'interaction entre les particules chargées et les électrodes, ainsi que le circuit électrique extérieur doivent également être pris en compte.

Les modèles électriques permettent de déterminer:

- les variations spatio-temporelles durant un cycle radiofréquence des divers paramètres électriques de la décharge: densités de particules chargées, densités de courant, champ électrique, potentiel, taux (ou fréquences) des divers processus de collision (ionisation, attachement, excitation, dissociation, ...)
- les variations spatiales moyennées sur une période RF de ces mêmes paramètres

- d'autres paramètres électriques, comme la puissance totale dissipée ou la tension d'autopolarisation (dans le cas d'une décharge RF électriquement asymétrique)

Le mouvement des particules chargées dans un gaz faiblement ionisé est décrit par l'équation de Boltzmann qui s'écrit:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{a} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c$$

où:

\vec{r} est le champ des distances des particules, \vec{v} le champ des vitesses et $\vec{a} = \vec{F}/m$ le champ des accélérations sous l'effet d'une force extérieure \vec{F} .

$f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ est la fonction de distribution des vitesses des particules considérées (électrons ou ions)

Cette équation décrit l'évolution temporelle de la fonction de distribution des vitesses, qui évolue temporellement en raison du mouvement des particules, des variations de vitesse des particules sous l'effet de forces extérieures comme le champ électrique \vec{E} , et des collisions entre les particules (terme de droite de l'équation).

Dans le cas de modèles dits auto-cohérents, l'équation de Poisson $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = (e / \epsilon_0)(\Sigma n^+ - \Sigma n^-)$, qui détermine le champ électrique, doit être couplée à l'équation de Boltzmann.

Un modèle électrique "idéal" consisterait donc à résoudre les équations de Boltzmann relatives à chaque particule chargée, couplées à l'équation de Poisson. Il s'avère malheureusement que la résolution numérique d'un tel système est bien trop complexe, ce qui implique la nécessité de simplifier le problème. Ceci nous amène au différents types de modèles électriques développés, qui peuvent se distinguer en deux grandes catégories: les modèles macroscopiques (ou fluides) et les modèles microscopiques (ou particuliers). Chaque modèle s'applique préférentiellement à des conditions de décharge différentes. Les modèles microscopiques seront plus particulièrement adaptés pour les conditions de décharge basse pression, c'est à dire lorsque le libre parcours moyen des particules chargées sera du même ordre de grandeur que les dimensions caractéristiques du système, alors que les modèles macroscopiques seront plus efficaces dans un régime collisionnel à pression plus élevée.

1.1.2.a Modèles fluides

Dans le cas du modèle fluide, les propriétés des particules chargées présentes dans le plasma (densités, vitesses, énergies) sont décrites par des grandeurs moyennes, et non par leurs fonctions de distribution. On ne résoud pas l'équation de Boltzmann, mais on considère ses

deux ou trois premiers moments, qui représentent respectivement les équations de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Les équations obtenues sont couplées à l'équation de Poisson, et le système d'équations ainsi obtenu est fermé moyennant quelques hypothèses. Le choix de la relation de fermeture et des hypothèses simplicatrices des différents moments sera détaillé dans le chapitre consacré à l'aspect électrique (chapitre 4).

1.1.2.b Modèles microscopiques ou particuliers

Dans un modèle microscopique, on détermine les fonctions de distribution des vitesses $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ des espèces chargées en résolvant les équations de Boltzmann électronique et ionique couplées à l'équation de Poisson. Comme ceci ne peut être fait de manière pratique et rapide par des méthodes de différences ou d'éléments finis, on a recours à des méthodes particulières, qui consistent à considérer un nombre fini de particules (quelques milliers à quelques centaines de milliers) supposées être représentatives des particules chargées présentes dans la décharge. Les équations de mouvement des particules sont intégrées entre deux collisions, ces dernières étant traitées statistiquement en tirant des nombres aléatoires dont les densités de probabilité dépendent des sections efficaces de collision considérées. On détermine l'instant et la nature de chaque collision, ainsi que la trajectoire de chaque particule après collision. L'équation de Poisson est résolue simultanément à intervalles de temps réguliers. Pour les plasmas non collisionnels, les équations de mouvement couplées à l'équation de Poisson sont généralement résolues par des méthodes "Particle in Cell" (PIC) tandis que les collisions sont traitées par des méthodes statistiques de Monte-Carlo (MC), d'où le nom de modèle PIC-MC généralement employé pour qualifier ce type de modèle, dont la précision est très bonne, mais qui nécessite un temps de calcul extrêmement long.

1.1.2.c Modèles hybrides

Le modèle hybride considère deux classes d'électrons: les électrons rapides (de forte énergie) émis par la cathode, qui sont supposés former un faisceau monoénergétique et céder leur énergie dès qu'ils pénètrent dans le plasma, et les électrons lents du plasma. Le modèle est qualifié d'hybride en ce sens qu'il traite les électrons froids de manière fluide et les électrons rapides de manière microscopique (par une méthode de Monte-Carlo).

Une revue plus détaillée sur la modélisation électrique des décharges peut être consultée dans les travaux de Boeuf [Boeuf 91].

1.1.3 Modèles physico-chimiques et hydrodynamiques

Le mouvement des espèces neutres est lui aussi décrit par l'équation de Boltzmann. Par intégration de cette équation on peut obtenir les équations de continuité, de transfert de quantité de mouvement et de transfert d'énergie, comme dans le cas des particules chargées.

Nous allons présenter ces équations dans le cas d'un milieu isotherme (pas de bilan d'énergie) et continu (on utilise alors des grandeurs moyennes dans les équations de transport plutôt que de déterminer les fonctions de distribution des particules).

Le bilan de masse est donné par l'équation de continuité:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) \text{ où } \rho = mN \text{ avec } N \text{ densité du gaz.}$$

Le bilan de quantité de mouvement est donné par l'équation de transfert de quantité de mouvement:

$$\frac{\partial (\rho \vec{V})}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V} \vec{V}) - \vec{\nabla} P - \vec{\nabla} \cdot \tau + \rho \vec{g}$$

Cette équation, appelée équation de Navier-Stokes, exprime le fait que l'évolution temporelle de la quantité de mouvement est liée à la convection, à la force de pression, à la diffusion et à la force de gravité.

A ces équations, on ajoute les équations de transfert de matière, qui sont les équations de continuité pour chaque espèce i contenue dans le fluide, données par:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma}_{mi} = S_{mi}$$

avec S_{mi} terme source massique de création/destruction de l'espèce i par réaction chimique et $\vec{\Gamma}_{mi}$ flux de masse somme d'un terme convectif et d'un terme diffusif, donné par

$$\vec{\Gamma}_{mi} = \rho_i \vec{V} - D_{i,m} \rho \vec{\nabla} \left(\frac{\rho_i}{\rho} \right) = \rho_i \vec{v}_i$$

où $D_{i,m}$ est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange

Dans le cas général, les équations de transfert de matière sont couplées à l'équation de transfert de quantité de mouvement du fluide par la relation $\rho = \sum \rho_i$.

Les équations sont résolues par des méthodes aux différences finies ou éléments finis, les inconnues du problème étant en chaque point de discrétisation la vitesse V du fluide et les masses volumiques ρ_i des différentes espèces.

Dans le cas général, la concentration (donc la masse volumique) du fluide varie, et il est nécessaire de coupler la résolution des équations de transfert de matière à l'équation de Navier-Stokes. Dans le cas contraire, il est possible de traiter séparément ces équations, ce qui est beaucoup plus simple.

1.2 Etat de l'art en la matière

L'objet de ce paragraphe est de présenter succinctement les différents modèles proposés pour les réacteur de dépôt par plasma, et plus précisément dans le cas du dépôt de silicium à partir des décharges de silane.

Une étude bibliographique très complète sur la modélisation des réacteurs de dépôt et de gravure a été présentée par Layeillon dans le cadre de sa thèse [Layeillon], reprise et complétée par Dollet, également dans le cadre de sa thèse [Dollet].

Dès 1979, Turban fut le premier à développer un modèle tenant compte des processus électroniques et cinétiques [Turban], appliqué au cas des décharges silane-hélium. Toutes les concentrations étaient supposées spatialement uniformes et un taux de dissociation des neutres en radicaux par impact électronique semi-empirique était utilisé (peu de données fondamentales telles que les sections efficaces de dissociation par impact électronique étaient connues). Par ailleurs, les réactions en volume des radicaux étaient négligées. D'autres modèles simples furent proposés par divers auteurs [Chen, Longeway, Tachibana 85], mais les mécanismes chimiques envisagés étaient généralement simplifiés.

Récemment, des modèles plus réalistes sont apparus avec le développement des moyens de calcul. Ils prennent en compte les phénomènes électriques, de transfert de matière et d'hydrodynamique, ainsi que les divers types de mécanismes réactionnels. Ainsi, Kushner coupla un modèle de décharge à un modèle réactionnel très complet sur le dépôt de α -Si:H à partir d'un mélange SiH_4/H_2 [Kushner 88, 92]. Les données électriques de la décharge ont été calculées par un modèle de type Monté-Carlo 1D. L'étape suivante consiste à résoudre les équations couplées obtenues pour chaque espèce chimique:

$$\frac{\partial N_i(x,t)}{\partial t} = \sum_j n_e k_{ij} N_j + \sum_{j,l} k_{ijl} N_j N_l - N_i \left(\sum_j n_e k_{ji} + \sum_{j,l} k_{jil} N_l \right) + \nabla \cdot D_i \nabla N_i - \nabla \cdot \mu_i E N_i \quad (4.38),$$

où

- k_{ij} est le coefficient de production de l'espèce i par impact électronique sur l'espèce j ,
- k_{ijl} est le coefficient de production de l'espèce i par réactions entre les espèces j et l ,

- D_i est le coefficient de diffusion et μ_i est la mobilité des espèces chargées i soumises à un champ électrique E local.

Les modèles de Kushner semblent à ce jour les plus aboutis. On peut toutefois leur reprocher la prise en compte d'un trop grand nombre de réactions (dont la plupart sont estimées), où les réactions prépondérantes sont littéralement noyées parmi des réactions qui apparaissent comme secondaires. De plus, aucune validation expérimentale des modèles n'est présentée par l'auteur.

Layeillon développa un code similaire (sans les ions) pour simuler le dépôt de silicium amorphe α -Si:H dans un réacteur type "boite à plasma" [Layeillon]. Il présente l'énorme avantage d'avoir été comparé et validé par des résultats expérimentaux. L'une des conclusions les plus intéressantes est que la contribution de SiH_3 au dépôt est beaucoup plus importante que celle de SiH_2 .

Un modèle du dépôt de α -Si:H à partir du mélange SiH_4/H_2 a été développé par Goedheer *et al.* [Goedheer]. Leur approche est très complète. Ils couplent un modèle électrique fluide 1D à un modèle physico-chimique 1D simplifié, avec prise en compte des réactions entre les espèces neutres, les radicaux et les ions. Ils prennent en compte les espèces stables H_2 , SiH_4 et Si_2H_6 , les radicaux SiH_3 , SiH_2 et H (pas SiH , ni Si , ni les radicaux dimères), et des ions "moyens" SiH_n^+ , Si_2H_m^+ et H_2^+ . La pression est supposée constante et l'écoulement est pris en compte de manière simplifiée, en utilisant les temps de résidence mesurés des espèces neutres. Une comparaison calcul/expérience est effectuée pour les densités des espèces stables et pour les vitesses de dépôt. Il y a un bon accord en ce qui concerne les densités partielles de SiH_4 et de H_2 , mais une sous-estimation de la vitesse de dépôt pour des pressions supérieures à 0.1 Torr.

Des modèles similaires à ceux des décharges de silane ont été développés pour les dépôts de carbone amorphe α -C:H par Turban et ses collaborateurs [Rhallabi, Gogolides 94 et 95]. Comme nous l'avons déjà souligné, l'intérêt majeur du modèle proposé par Rhallabi est la prise en compte de l'influence du bombardement ionique sur la probabilité de perte aux parois du radical dominant CH_3 . Gogolides *et al.* ne reprennent pas cette hypothèse, mais la physique des décharges est mieux incorporée dans leur modèle. En outre, une variation spatiale des concentrations est considérée. Enfin, des modèles prenant en compte la notion de couverture dynamique des sites actifs en fonction de l'état de surface ont été proposés par Möller et ses collaborateurs [Möller] pour des plasmas micro-ondes de type ECR.

Récemment, sont apparus sur le marché des modèles commerciaux. Citons notamment: FLUX-EXPERT et PHOENICS-CVD, qui sont dédiés à la base à la modélisation des écoulements fluides, mais possèdent des modules permettant de faire de la chimie, et même de prendre en compte l'aspect électrique propre à un plasma dans le cas de PHOENICS-CVD. Des modèles purement électriques sont également disponibles sur le marché. Citons notamment les modèles SIGLO développés par Kinema Software. Tous ces modèles sont très intéressants pour des industriels, qui peuvent les utiliser comme des boîtes noires pour estimer les conditions optimales d'un procédé, ce qui permet de minimiser les fastidieuses études expérimentales consistant à faire varier les paramètres mis en jeu dans le procédé jusqu'à arriver au résultat désiré. Cependant dans notre cas, il nous a semblé plus judicieux de développer notre propre modélisation de A à Z, afin d'en avoir un contrôle total (hypothèses, équations traitées, conditions aux limites, paramètres injectés...) et de pouvoir la faire évoluer au fur et à mesure par comparaison avec des diagnostics expérimentaux. Notre approche ne prétend pas par contre s'appliquer à des conditions ou des géométries très différentes des nôtres, dans la mesure où nous avons fait les hypothèses propres à nos conditions expérimentales.

1.3 Notre approche

1.3.1 Justification de la possibilité de négliger les termes convectifs devant les termes diffusifs:

Le nombre de Péclet mesure l'importance de la convection forcée par rapport à la diffusion et est défini par:

$$P_e = \frac{\tau_D}{\tau_C}$$

où τ_D est le temps caractéristique de diffusion et τ_C le temps caractéristique de convection.

On distingue deux types de régimes:

- si $P_e \gg 1$, les phénomènes convectifs l'emportent sur les phénomènes diffusifs et on est en régime d'écoulement forcé. Un gradient de pression existe alors dans le réacteur tout le long de l'écoulement
- si $P_e \ll 1$, les phénomènes diffusifs l'emportent sur les phénomènes convectifs et on est en régime diffusif. La pression peut dans ce cas être considérée comme constante dans le réacteur, et on a alors affaire à un réacteur parfaitement mélangé.

molécules en radicaux plutôt qu'en ions. Nous évaluerons cependant la contribution des ions au dépôt.

1.3.4 Prise en compte du gradient de température

Dans la mesure où on chauffe une électrode, un gradient de température s'établit dans le volume séparant les deux électrodes du réacteur de PECVD. La température intervient dans le calcul de nombreux paramètres, tels que les coefficients de diffusion, les constantes de réaction... On a donc décidé de prendre en compte ce gradient, à la fois dans la modélisation électrique et dans la modélisation physico-chimique. Nous montrerons aussi comment prendre en compte l'apport du chauffage du gaz par le plasma sans toutefois l'intégrer de manière autocohérente dans notre modèle.

1.3.5 Organigramme de notre modélisation

L'organigramme de notre stratégie de modélisation du réacteur de PECVD est présenté sur la *figure 1.2*. Le modèle physico-chimique 2D que nous avons développé permet de calculer les densités de radicaux dans tout le réacteur, ainsi que la vitesse de dépôt résolue radialement sur le substrat. Plusieurs types de données doivent être injectés dans ce modèle: les fonctions sources de création de radicaux par dissociation des espèces neutres stables par impact électronique (calculées par le modèle électrique fluide 2D), le profil de température (calculé sur l'axe de la décharge par le modèle thermique 1D, et extrapolé à 2D dans tout le réacteur selon des lois explicitées au chapitre 5), les densités des espèces neutres stables (mesurées par spectrométrie de masse), et d'autres données (issues de la bibliographie) concernant la diffusion en volume, la chimie de volume, les interactions plasma-surface... Les techniques de diagnostic utilisées pour valider ces modèles ont également été représentées sur l'organigramme.

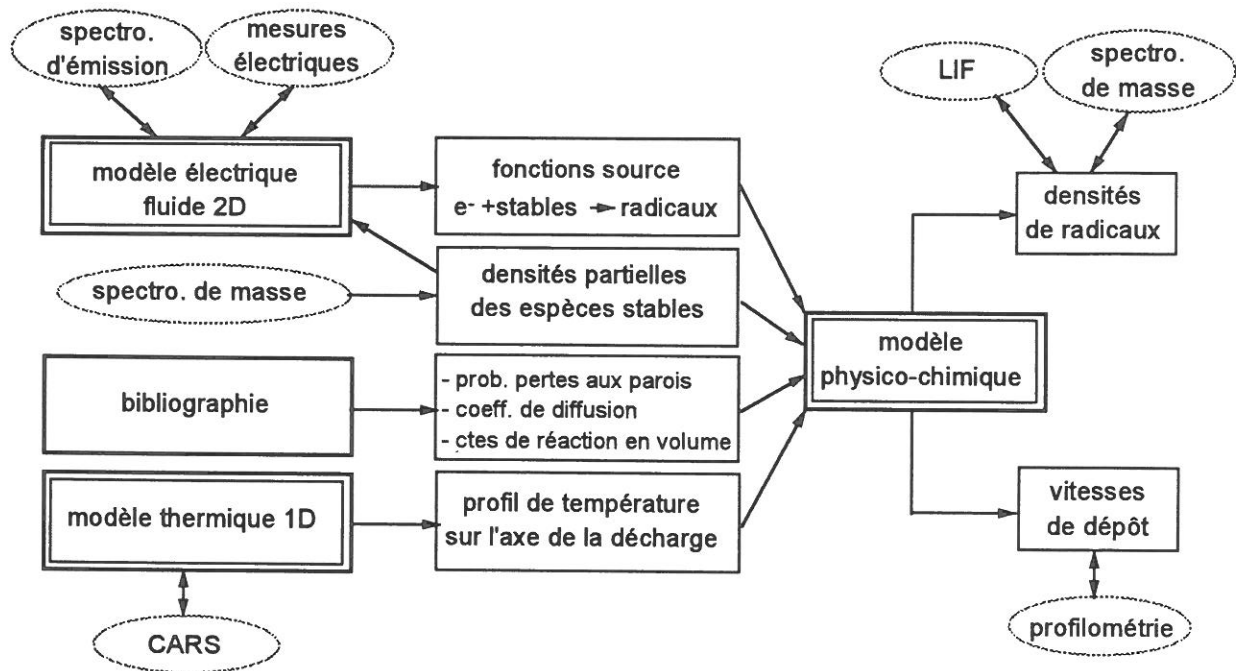


Figure 1.2: Schéma de la modélisation de notre réacteur de PECVD

2.1 Description du réacteur

Nous allons décrire la gestion des gaz, identique pour les deux réacteurs, ainsi que le réacteur d'étude.

2.1.1 Gestion des gaz

Pour les dépôts, les gaz utilisés sont le silane (SiH_4), le méthane (CH_4), et l'hydrogène (H_2). Afin de nettoyer le réacteur par gravure sèche par plasma après les dépôts, l'hexafluorure de soufre (SF_6) et l'oxygène (O_2) ont été installés séparément des précédentes lignes de gaz. La régulation du débit est assurée par un afficheur électronique de débit et une vanne manuelle de régulation de débit. De l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) de qualité industrielle sont utilisés pour casser le vide dans les réacteurs. Tous les autres gaz sont de "pureté électronique".

La gestion des gaz est composée de deux parties: un panneau de distribution et un panneau de mélange.

Le panneau de distribution qui se limite à un manomètre pour les gaz non toxiques (CH_4 , H_2 , O_2 , SF_6), mais qui comprend diverses sécurités pour les hydrures (pour SiH_4 , qui possède la propriété de s'enflammer spontanément en présence d'oxygène en formant de la silice, un panneau de distribution particulier mettant en oeuvre un système de purge à l'azote est utilisé, et des systèmes de détection appropriés ont été mis en place)

Le panneau de mélange a été conçu de manière à être compatible avec la qualité "électronique" (ce qui implique l'utilisation de lignes en inox et de raccords VCR), il permet de purger les différentes lignes de gaz sans passer par l'enceinte et surtout d'établir des mélanges de gaz à des débits donnés hors du réacteur. Un schéma de principe du panneau de mélange est donné sur la *figure 2.1*. Il est composé de quatre lignes de gaz (Ar , CH_4 , H_2 et SiH_4) et d'une ligne de purge. Toutes les vannes sont à commande électropneumatique.

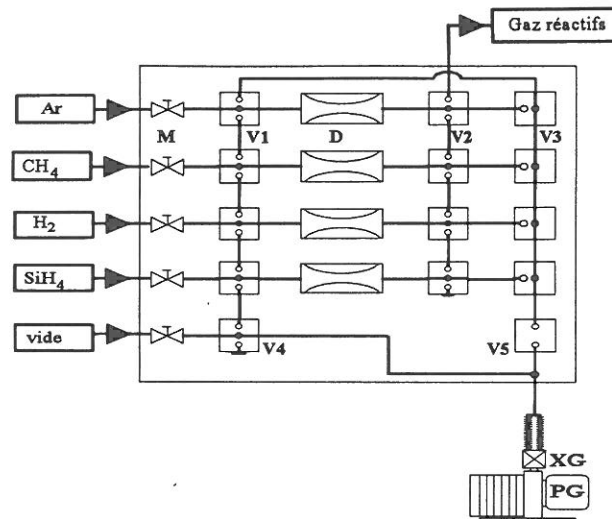


Figure 2.1: Panneau de mélange des gaz.

M: vanne manuelle d'arrêt. *V1*, *V2* et *V4*: vannes deux voies en croix. *D*: débitmètre. *V3*: vanne deux voies en T. *V5*: vanne une voie. *XG*: vanne manuelle d'isolement. *PG*: pompe primaire 4 m³/h.

2.1.2 Réacteur d'étude

La figure 2.2 donne une vue schématique du réacteur.

D'une manière générale, les symboles \boxtimes associés à U_i correspondent à des vannes électro-pneumatiques à l'exception de celles connectées à des lignes de gaz qui sont manuelles. Elles permettent, soit d'isoler une partie ou un élément du dispositif, soit de fermer l'arrivée des gaz. Notons enfin que U_3 et U_9 sont des vannes inversées qui assurent une remise automatique sous azote en cas de coupure de courant.

La description de l'ensemble du dispositif peut se décomposer en deux parties:

- l'ensemble *enceinte de dépôt* comprenant la structure interne, les différents groupes de pompes, le porte-substrat chauffant et le couplage des injections de gaz et de la RF.
- le bloc *spectromètre de masse* avec son système de pompe différentiel.

2.1.2.a Description de l'enceinte de dépôt

2.3.1.a.α Structure interne de l'enceinte

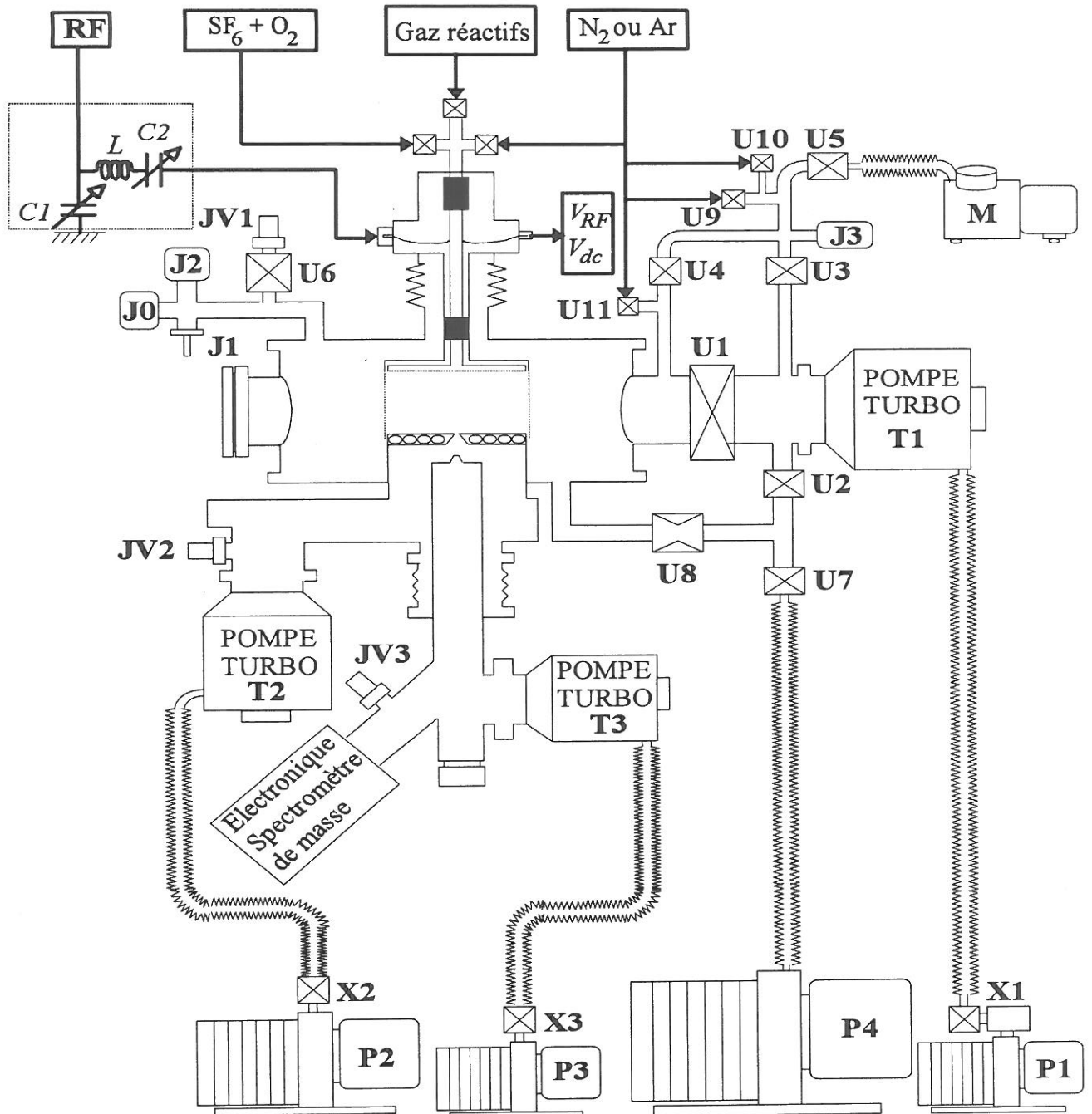


Figure 2.2: Réacteur d'étude. Un spectromètre de masse HIDEN EQP300 est monté sous le porte-substrat chauffant.

M est une pompe à membrane. *P1*, *P2*, *P3* et *P4* sont des pompes primaires de débit 12 m³/h, 33 m³/h, 9 m³/h et 60 m³/h respectivement. *T1*, *T2* et *T3* sont des pompes turbo moléculaires Leybold 450 l/s et 150 l/s.

Les différents types de jauges *Ji* ou *JVi* seront précisés dans le texte. Les symboles ☒ associés à *Ui* ou *Xi* correspondent à des vannes.

Réalisée en technologie ultravide, l'enceinte de dépôt est composée d'une partie principale cylindrique en acier inox de diamètre 25 cm et de hauteur de 21 cm, coiffée d'une bride supérieure amovible comprenant le système d'injection des gaz et la RF. Une porte permet de charger des échantillons sur le porte-substrat chauffant.

Le plasma est créé entre deux électrodes de diamètre 12 cm et d'espacement pouvant varier de 0 à 5 cm, l'électrode à la masse étant le porte-substrat. Une contre-électrode reliée à la masse empêche la formation d'un plasma parasite entre l'électrode RF et les parois de l'enceinte. Afin de confiner le plasma entre les deux électrodes, une grille d'une hauteur de 5 cm a été montée sur cette contre-électrode. Sa transparence est de 47%. Le fait de confiner le plasma dans un volume cylindrique de dimensions connues nous permet de connaître avec précision la densité surfacique et volumique de la puissance radiofréquence couplée au plasma. Afin de permettre les diagnostics optiques nécessitant le passage de faisceaux lasers dans le réacteur, une grille spéciale a été réalisée, dans laquelle deux meurtrières diamétralement opposées ont été découpées sur la distance interélectrode.

L'injection des gaz réactifs dans le réacteur est réalisée par l'intermédiaire de l'électrode RF. En effet, afin d'obtenir une bonne homogénéité du plasma, l'injection des gaz est faite à travers des trous de 1 mm uniformément répartis sur cette électrode. Cette structure, comparable à un pommeau de douche ou à une pomme d'arrosoir, est représentée sur la *figure 2.3*. L'isolement électrique de cet ensemble par rapport au réacteur et aux lignes de gaz est assuré par de la céramique et par un tube en quartz respectivement (schématisés par ■ dans la *figure 2.2*).

2.3.1.a.β Groupes de pompages

La mise sous vide est réalisée par un pré-pompage par la pompe à membrane **M** jusqu'à une pression de 15 mbar, puis par la pompe turbo moléculaire **T1**. Le vide limite, mesuré par la jauge Penning **JV1**, peut alors descendre jusqu'à 10^{-8} mbar. La jauge absolue **J0** permet de mesurer la pression dans l'enceinte lors des procédures d'ouverture du réacteur.

En phase d'étude, la pompe **T1** et la jauge **JV1** sont isolées. Les gaz réactifs sont alors pompés par **P4** et la pression dans l'enceinte est régulée par la vanne papillon **U8**. La lecture de la pression est faite par la jauge Baratron **J2**. Les pressions de travail du réacteur peuvent aller de 10^{-2} Torr à quelques Torr. En cas de surpression accidentelle, un pressostat de sécurité **J0** est utilisé pour couper l'alimentation électrique du panneau de mélange des gaz.

2.3.1.c. γ Porte-substrat chauffant

Les conditions de dépôt de films minces nécessitent souvent une température élevée pouvant atteindre 1000°C . Pour répondre à ce besoin, nous avons monté un porte-substrat chauffant dont l'élément chauffant a été réalisé en Thermocoax. La température maximale atteinte est de 900°C . A cause de la présence d'éléments ne supportant pas des températures supérieures à 250°C (par exemple, le spectromètre de masse ou les jonctions céramique-métal), des écrans thermiques ont été montés sur les deux électrodes. Ils sont représentés sur la *figure 2.3*.

2.1.2.b Spectromètre de masse et pompage différentiel

Le spectromètre de masse que l'on utilise est un spectromètre de masse quadripolaire Hiden EQP300 permettant de détecter jusqu'à la masse 300 uma (uma = unité de masse atomique). Installé sous le porte-substrat chauffant, il permet d'analyser les flux des différentes espèces chimiques au voisinage de la surface du substrat.

Le prélèvement d'un échantillon de gaz se fait par l'intermédiaire d'un trou de diamètre 300 microns. Ce grand diamètre a été choisi, d'une part pour obtenir un niveau convenable du signal et d'autre part, pour permettre un débouchage mécanique du trou. La contrepartie de ce choix est la nécessité d'installer un pompage différentiel pour atteindre une pression acceptable dans le spectromètre de masse. Ainsi, les pompes T2 (450 l.s^{-1}) et T3 (150 l.s^{-1}) permettent d'atteindre la gamme de pression de quelques 10^{-6} Torr dans le spectromètre de masse pour nos pressions de travail (voir *figure 2.2*).

Un schéma plus détaillé de cet ensemble {porte-substrat chauffant - écrans thermiques - pompage différentiel - spectromètre de masse} est donné sur la *figure 2.3*.

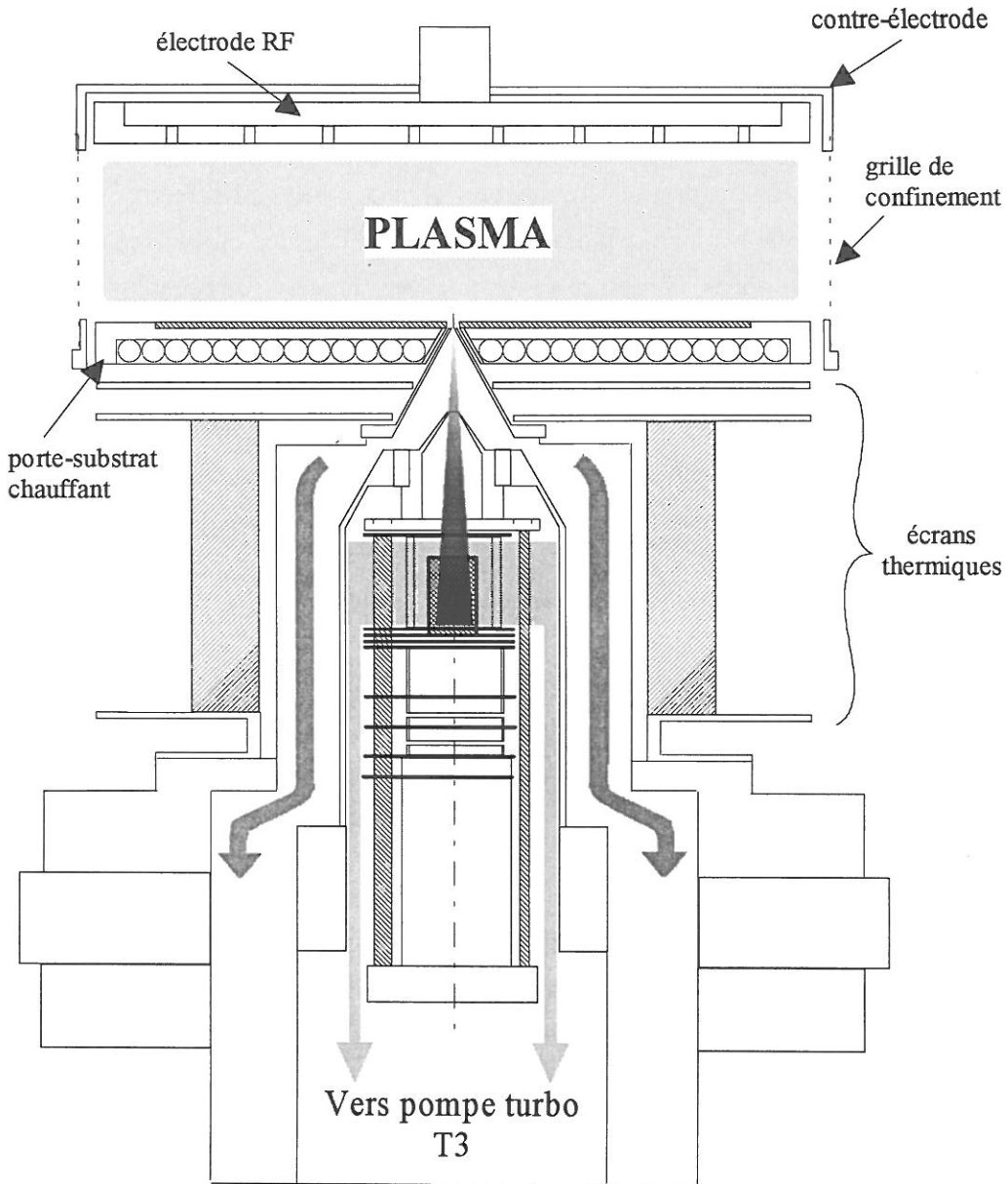


Figure 2.3: Détails de la structure interne de l'enceinte.

2.1.3 Mesure des caractéristiques électriques de la décharge

2.1.3.a Tension radiofréquence et d'autopolarisation

Le couplage électrique se fait par l'intermédiaire d'une boîte d'accord en L composée d'une capacité variable $C1$ en parallèle et d'une self L et d'une capacité variable $C2$ en série, pour s'adapter à l'impédance de sortie du générateur de 50 ohms (voir figure 2.2). A cause de la présence de la grille de confinement et du couplage capacitif, la décharge est électriquement asymétrique. Une tension d'autopolarisation V_{DC} apparaît au niveau de l'électrode de

puissance. Cette tension résulte des charges sortant de la décharge vers le circuit extérieur, qui s'accumulent sur la capacité de couplage. La tension V_{DC} est mesurée dans la boîte d'accord par l'intermédiaire d'un filtre passe-bas.

La mesure de la tension radiofréquence V_{RF} aux bornes de l'électrode de puissance est très importante pour déterminer la puissance réellement couplée au plasma. Compte tenu des tensions élevées développées, la mesure se fait à travers un diviseur capacitif de tension dont le facteur de conversion est de 1000 (voir référence [Böhm 92b]). Il faut cependant noter que cette mesure ne se fait pas directement sur l'électrode mais en amont de 30 cm environ, comme indiqué par la *figure 2.2*. Dans ce cas, à cause de la capacité due à la présence de la contre-électrode (voir *figure 2.4*), un facteur multiplicatif de 1.087 est à appliquer sur la tension mesurée pour obtenir la tension réelle au niveau de l'électrode RF. Cet effet de surtension provoquée par l'existence d'une capacité élevée en bout de ligne est connu sous le nom d'effet "Ferranti" [Kemp].

Dans les conditions de décharges de silane, de méthane et d'hydrogène purs étudiées au cours de cette thèse, on constate que le rapport $|V_{DC}| / V_{RF}$ est de l'ordre de 2/5. Ce résultat n'est pas valable dans le cas des plasmas poudreux de silane/hydrogène à haute pression.

Pour justifier la valeur du rapport $|V_{DC}| / V_{RF}$ mesuré, on peut se rapporter à un modèle analytique qui prend en compte le régime de transport des ions dans les gaines de charges d'espace formées au voisinage des électrodes. En effet, à 13.56 MHz, les ions ne peuvent pas suivre l'oscillation électrique, mais ils demeurent soumis à des champs électriques moyens à travers les gaines dont les expressions peuvent être calculées en fonction de V_{RF} et V_{DC} . Un schéma électrique équivalent du système RF des décharges est représenté dans la *figure 2.4*.

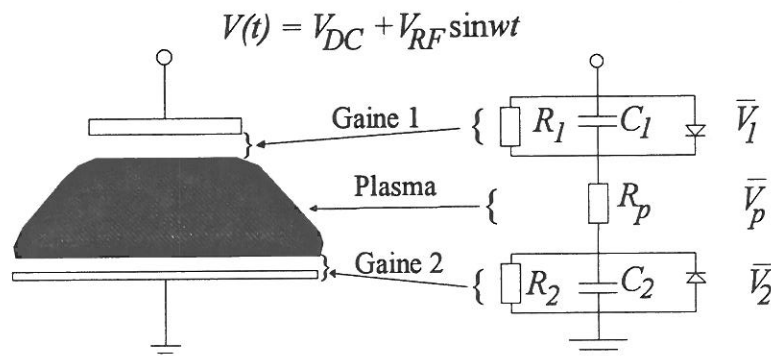


Figure 2.4: Schéma électrique équivalent d'une décharge RF. Les termes \bar{V}_x représentent des potentiels moyens.

Nous admettrons par la suite que les gaines sont capacitives, c'est à dire que les composantes résistives du circuit sont négligeables (i.e., R_1 et $R_2 \rightarrow \infty$, $R_p \rightarrow 0$). Les capacités C_i ($i = 1, 2$) s'expriment simplement en fonction des épaisseurs de gaines d_i et des aires des électrodes S_i en contact avec le plasma:

$$C_i = \frac{\epsilon_0 S_i}{d_i}$$

L'indice 1 se réfère à l'électrode RF et l'indice 2 à l'électrode à la masse. Le potentiel plasma est donné par \overline{V}_p . On peut alors démontrer les relations suivantes [Köhler, Chapman]:

$$\overline{V}_p \approx \frac{1}{2}(V_{RF} + V_{DC}) \quad \overline{V}_1 \approx \frac{1}{2}(V_{RF} + V_{DC}) \quad \overline{V}_2 \approx \frac{1}{2}(V_{RF} - V_{DC})$$

Dans nos conditions où $|V_{DC}| / V_{RF} \approx 2/5$, on obtient alors: $\frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2} \approx 2.3$.

Une autre expression de ce rapport peut être obtenue par la "loi des aires" $\frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{n \geq 1}$, dont

la puissance n dépend des mécanismes de transports d'ions positifs à travers les gaines. Cette

dernière relation peut être démontrée en combinant l'équation $\frac{\overline{V}_1}{\overline{V}_2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{S_2 d_1}{S_1 d_2}$ avec la

relation supplémentaire entre V_i et d_i obtenue grâce aux modèles de transport des ions à travers la gaine caractérisés par les densités de courant J_i . Trois modèles sont généralement proposés (consulter [Godyak90] et les références citées dans cet article):

- la loi de Child-Langmuir dans le cas des gaines non-collisionnelles.
- le modèle du courant limité par la mobilité en champ faible.
- le modèle du courant limité par la mobilité en champ fort.

Les expressions des densités de courant J_i associées sont résumées dans la première ligne du *tableau 2.1*. Selon que l'on utilise l'hypothèse d'égalité des densités de courant ($J_1 = J_2$) ou d'égalité des courants ($J_1 S_1 = J_2 S_2$), on aboutit à différentes valeurs de n dans la "loi des aires". Les expressions théoriques du rapport $\overline{V}_1/\overline{V}_2$ et les applications numériques associées obtenues en remplaçant les S_i par leurs valeurs ($S_1 = \pi r^2$ et $S_2 = \pi(r^2 + 2hr)$ avec $h = 3$ cm et $r = 6$ cm), sont résumées dans le *tableau 2.1* pour les trois modèles de transport des ions à travers les gaines.

La comparaison du résultat numérique précédent ($\bar{V}_1/\bar{V}_2 \approx 2.3$) et des valeurs dans le tableau montre que le transport des ions positifs à travers les gaines s'apparente à un régime de courant limité par la mobilité en champ fort avec l'égalité des courants ioniques. Ce résultat n'est plus valable dans le cas des plasmas poudreux comme nous l'avons précédemment souligné, car le modèle de décharge qui s'applique n'est plus purement capacitif [Böhm92a, 92b].

D'autres modèles analytiques de transport d'ions positifs dans les gaines existent. Citons à titre d'exemple les travaux de Lieberman pour les gaines collisionnelles ou non [Lieberman88, 89] et aussi ceux de Godyak *et al.* pour lesquels des comparaisons avec des mesures expérimentales ont été faites [Godyak93].

Modèles	Child-Langmuir	Mobilité - Champ faible	Mobilité - Champ fort
J_i	$\propto \frac{\bar{V}_i^{3/2}}{d_i^2}$	$\propto \frac{\bar{V}_i^2}{d_i^3}$	$\propto \frac{\bar{V}_i^{3/2}}{d_i^{5/2}}$
Hypothèse: $J_1 = J_2$	$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^4 = 16$	$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^3 = 8$	$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{5/2} \approx 5.7$
Hypothèse: $J_1 S_1 = J_2 S_2$	$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^2 = 4$	$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^2 = 4$	$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{3/2} \approx 2.8$

Tableau 2.1: Expressions de la densité de courant J_i en fonction des modèles de transport d'ions positifs à travers les gaines. Expressions et valeurs numériques du rapport \bar{V}_1/\bar{V}_2 obtenues par la "loi des aires" en fonction de ces modèles.

2.1.3.b Puissance couplée au plasma

La puissance couplée au plasma peut être obtenue par la méthode dite "soustractive" [Godyak]. Cette méthode consiste à mesurer la tension RF correspondant à la puissance délivrée par le générateur pour entretenir un plasma, que l'on note $W(\text{plasma on})$. Il suffit ensuite d'éteindre le plasma et de mesurer sous vide la puissance délivrée par le générateur nécessaire pour reproduire la même tension RF qu'en présence du plasma, notée $W(\text{plasma off})$.

La puissance $W(\text{effective})$ effectivement couplée au plasma est déduite en faisant la différence:

$$W(\text{effective}) = W(\text{plasma on}) - W(\text{plasma off})$$

On a représenté sur la *figure 2.5* les puissances en l'absence de plasma et en présence de plasmas d'hydrogène et d'hélium pour différentes pressions en fonction du carré de la tension radiofréquence. Les courbes obtenues sont des droites. Pour un gaz donné et une pression donnée, la fraction de puissance couplée au plasma peut être obtenue en divisant la puissance effective couplée au plasma par la puissance du générateur en présence du plasma (voir *figure 2.6*). On constate que le couplage dépend du gaz et de la pression. On a aussi constaté qu'il dépend de la température. Quel que soit le gaz utilisé, le couplage est d'autant meilleur que la pression est élevée.

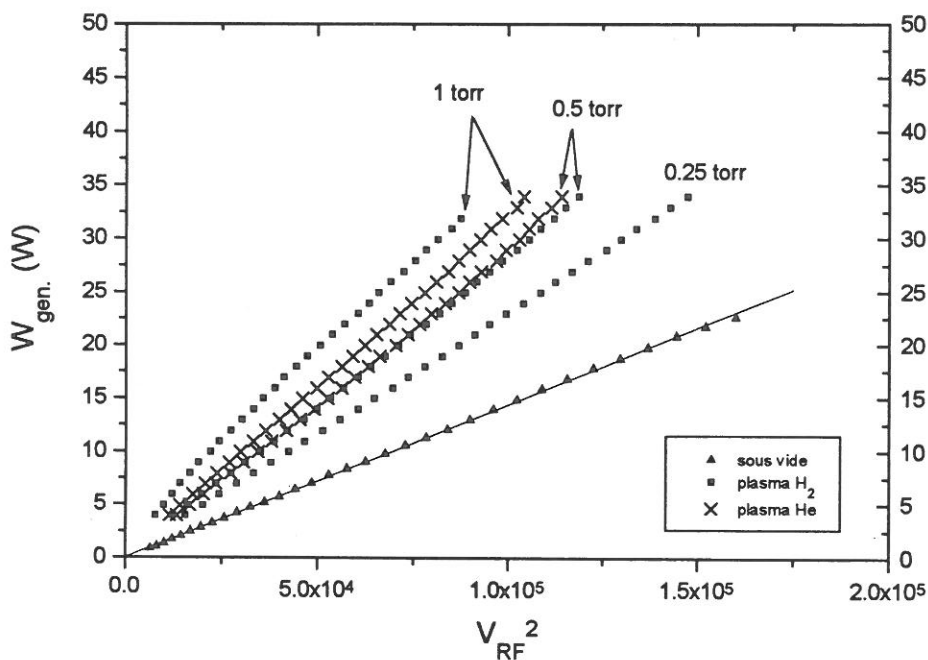


Figure 2.5: puissances en l'absence de plasma et en présence de plasmas d'hydrogène et d'hélium pour différentes pressions.

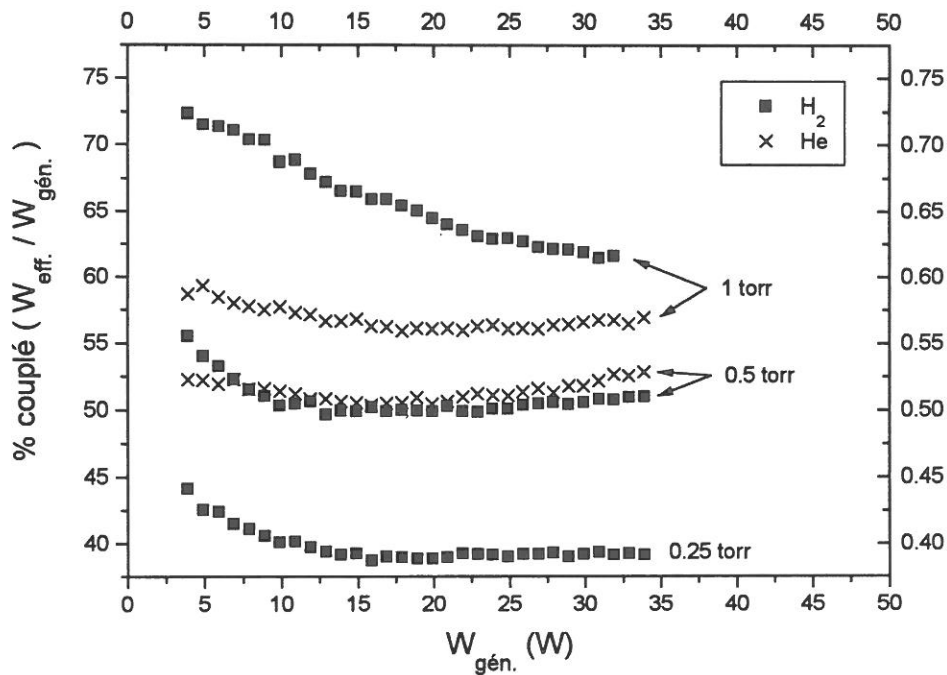


Figure 2.6: fractions de puissance couplée dans des plasmas d'hydrogène et d'hélium pour différentes pressions.

2.2 Techniques de diagnostic

2.2.1 Diffusion Raman Anti-Stokes Cohérente

2.2.1.a Principe de la méthode

La diffusion Raman Anti-Stokes cohérente (DRASC en français ou CARS en anglais pour Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) est une méthode de diagnostic in-situ utilisée ici pour effectuer la mesure des profils de température dans un plasma créé entre deux électrodes planes parallèles dans un réacteur de PECVD.

Les aspects théoriques et expérimentaux de la méthodes CARS ayant déjà été décrits en détail dans de nombreuses publications (par exemple [Druet] ou [Eckbreth]), je me limiterai à rappeler les principes de base de la méthode.

Un signal CARS est généré dans un milieu gazeux par l'interaction optique non linéaire entre deux faisceaux issus de lasers impulsionnels de forte puissance, un faisceau laser dit de

"pompe" (de fréquence ν_p) et un faisceau laser dit Stokes (de fréquence ν_s). Le principe du CARS peut être résumé par la *figure 2.7*.

Beaucoup de molécules subissant ce processus simultanément, l'émission à la fréquence ν_{as} se fait de façon collective, cohérente, analogue à une émission laser, et suivant une direction donnée par le vecteur d'onde \vec{k}_{as} tel que $2\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_{as}$ (conservation de la quantité de mouvement du rayonnement)

La conservation de l'énergie se traduit par les relations

$$h\nu_p - h\nu_s = E_f - E_i$$

$$h\nu_{as} = h\nu_p + (E_f - E_i)$$

Le signal CARS est donc détecté à la fréquence anti-Stokes $\nu_{as} = 2\nu_p - \nu_s$

Dans l'hypothèse où les faisceaux lasers excitateurs ne perturbent pas le milieu sondé (c'est à dire si les effets de saturation sont négligeables) [Massabieaux], l'intensité du signal CARS anti-Stokes est donnée par:

$$I_{as} \propto I_p^2 I_s |\chi^{(3)}|^2$$

où I_p et I_s sont respectivement les intensités des faisceaux "pompe" et "Stokes", et $\chi^{(3)}$ la susceptibilité optique non linéaire d'ordre 3 qui décrit les propriétés du gaz. Elle est maximale lorsque $(\nu_p - \nu_s)$ coïncide avec une transition active Raman du gaz étudié.

Un spectre CARS peut donc être obtenu en enregistrant les variations d'intensité du signal détecté en fonction de la différence $(\nu_p - \nu_s)$.

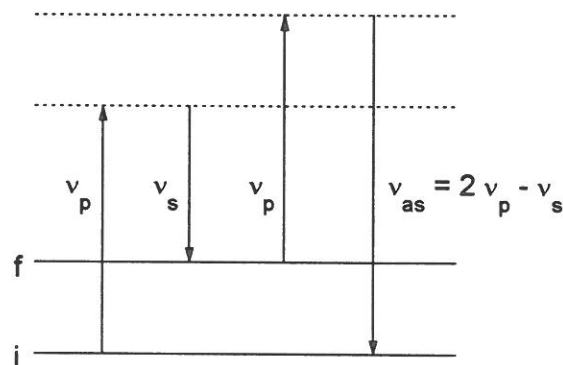


Figure 2.7: Diagramme d'énergie du CARS

2.2.1.b Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permettant d'effectuer des mesures CARS se compose de deux parties principales: un bloc d'émission (lasers), un système de référence et de détection.

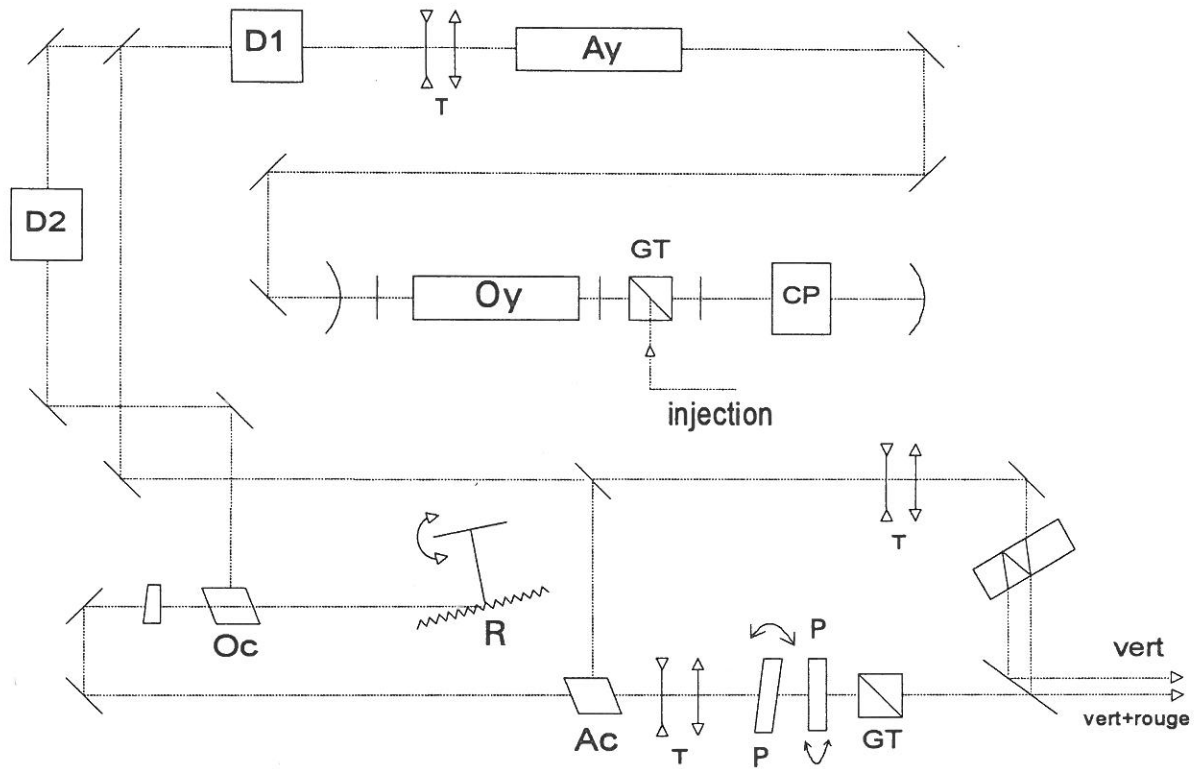


Figure 2.8: Banc CARS

2.2.1.b.α Le bloc source (ou bloc d'émission)

Le bloc source est composé d'un laser fixe Nd-YAG et d'un laser à colorant accordable. Pour assurer la stabilité mécanique de l'alignement laser, les lasers sont installés sur une même table de fonte d'aluminium de dimensions $0.5 \text{ m} \times 1.5 \text{ m}$ régulée en température. La disposition des différents éléments sur ce banc CARS est schématisée en *figure 2.8*.

Un faisceau IR de longueur d'onde $1.064 \mu\text{m}$ est produit dans une chaîne laser à Nd:YAG cadencée à 10 Hz. Elle est composée d'un oscillateur injecté et de deux amplificateurs pompés par flashes. Le laser Nd-YAG est rendu monomode par injection d'un faisceau Nd-YAG continu issu d'un micro-laser Nd:YAG pompé par diode, et est déclenché à l'aide d'une cellule de Pockels. L'impulsion, d'une durée de 12 ns, est visualisée sur un oscilloscope rapide au cours des mesures, ce qui permet de contrôler son caractère monomode. Le faisceau IR issu de l'oscillateur parcourt plusieurs fois la longueur de la table pour que, par diffraction, son diamètre devienne égal à celui des barreaux amplificateurs. Le faisceau obtenu après amplification est doublé en fréquence dans un cristal de KDP (noté D1 sur la figure). Cette chaîne délivre ainsi un faisceau laser vert de longueur d'onde 532 nm appelé faisceau principal.

Le laser à colorant est constitué d'un oscillateur suivi d'un amplificateur. Sa cavité est constituée d'un miroir tournant, d'un réseau placé en incidence rasante (2100 traits/mm), d'une fente et d'un miroir de sortie. L'oscillateur est pompé par un faisceau vert obtenu en doublant dans un second cristal de KDP (noté D2 sur la figure) l'IR résiduel du Nd-YAG qui n'a pas été doublé dans le premier cristal. L'amplificateur est quant à lui pompé par une partie du faisceau vert principal (issu du premier doubleur de fréquence), le complément constituant le faisceau laser "pompe" mis en jeu dans le processus CARS. Le laser à colorant émet une raie de largeur spectrale à mi-hauteur de 0.06 cm^{-1} . La longueur d'onde de ce laser peut être ajustée de 550 à 680 nm par changement de colorant. Nous obtenons un spectre CARS en utilisant la méthode "scanning CARS" (signifiant CARS par balayage), qui consiste à accorder la fréquence ν_s du laser à colorant pour sonder successivement les différentes transitions rovibrationnelles de la molécule étudiée. Le balayage du laser à colorant est commandé par un moteur pas à pas, dont le pas est fixé à 0.015 cm^{-1} , soit environ 0.005 \AA dans la gamme de longueur d'onde utilisée.

2.2.1.b.β Disposition des faisceaux

Il est nécessaire que les diamètres des faisceaux soient égaux et que leurs directions soient rigoureusement parallèles en sortie de table. Le diamètre du faisceau accordable ν_s est adapté à celui du faisceau fixe ν_p (diamètre $\approx 7 \text{ mm}$) par passage à travers un télescope. L'orientation du faisceau ν_p par rapport au faisceau ν_s est assurée par une lame dichroïque. La position latérale relative pour la superposition des deux faisceaux est assurée par deux lames épaisses à faces quasi-parallèles placées sur le trajet du faisceau ν_s avant la lame mélangeuse.

Pour sonder le milieu étudié, nous avons choisi la configuration croisée appelée "Boxcars plan", qui permet d'avoir une bonne résolution spatiale. Cette configuration est schématisée en *figure 2.9*. En sortie de table, le faisceau vert de "pompe" est séparé en deux faisceaux parallèles, d'énergies respectives de l'ordre de 50 mJ. Le faisceau rouge Stokes issu du laser à colorant est superposé à un des deux faisceaux. Son énergie est de l'ordre de 5 mJ. Ces deux faisceaux (vert et vert+rouge) entrent dans le réacteur étudié (CVD ou PECVD), au centre duquel ils sont focalisés. Leur point de croisement (volume focal) définit de manière précise le volume de mesure, qui est dans notre cas un cylindre de 20 mm de long et de 200 μm de diamètre. Un des avantages de cette configuration est que le faisceau anti-Stokes généré dans le milieu se trouve superposé en sortie au faisceau vert, et est donc facilement détectable. En effet, la conservation de la quantité de mouvement du rayonnement impose $\vec{k}_p + \vec{k}_p' + \vec{k}_s + \vec{k}_{as} = \vec{0}$, donc puisque \vec{k}_p et \vec{k}_s sont colinéaires à l'entrée, \vec{k}_{as} est colinéaire à \vec{k}_p' en sortie.

Des profils de température peuvent être obtenus en déplaçant le volume de mesure ou bien le réacteur. Dans le cas du réacteur de CVD, le réacteur est déplacé horizontalement, tandis que dans le cas du réacteur de PECVD, les faisceaux laser et le système de détection sont déplacés simultanément pour couvrir la distance interélectrodes (voir *figure 2.10*).

Il faut noter que l'arrangement choisi permet de s'approcher très près des surfaces (généralement à moins de 0.5 mm) lorsque la forme de l'échantillon s'y prête.

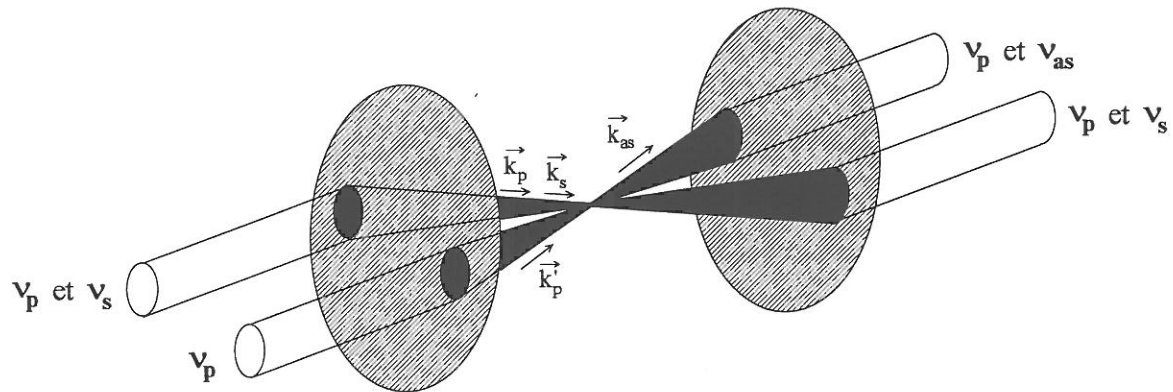


Figure 2.9: Disposition des faisceaux "BOXCARS plan"

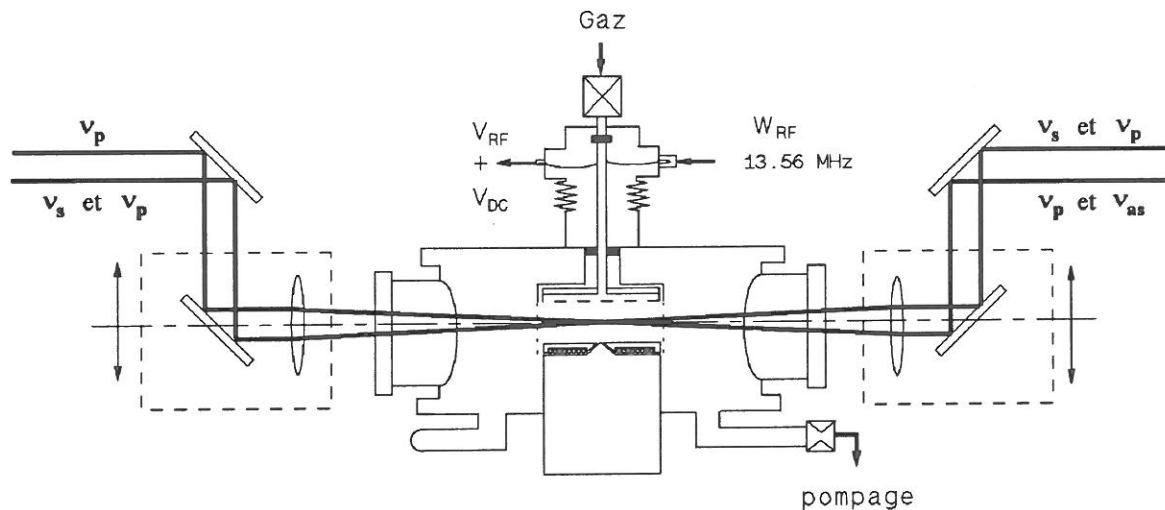


Figure 2.10: passage des faisceaux laser dans le réacteur

2.2.1.b.γ Montages de référence et de détection

Le signal anti-Stokes qui est créé par l'interaction des faisceaux intenses avec le milieu subit des variations d'intensité d'une impulsion sur l'autre. Elles sont attribuables aux fluctuations d'intensité des faisceaux lasers incidents, aux variations de la superposition des faisceaux, ainsi qu'au caractère multimode du laser à colorant. Une solution pour s'affranchir des fluctuations d'intensité consiste à effectuer simultanément deux mesures de CARS, l'une

dans une cellule de référence contenant un gaz sans résonance Raman (tel que l'Argon) et l'autre dans le milieu à analyser (voir *figure 2.11*). Ce signal de référence est non résonant, c'est à dire qu'il ne dépend pas de $(\nu_p - \nu_s)$. Il est utilisé pour normaliser le signal CARS créé dans le réacteur de PECVD, qui subit des fluctuations identiques.

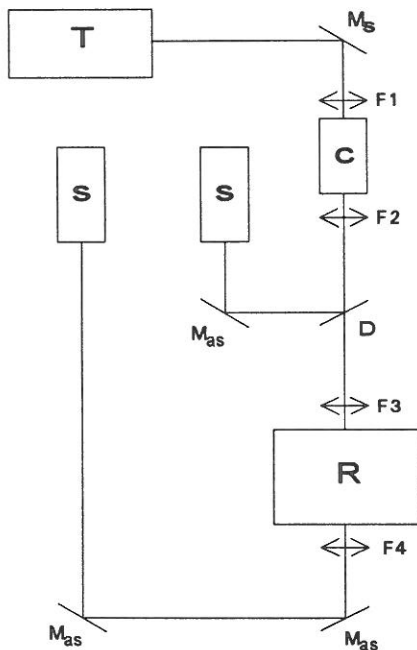


Figure 2.11: Montages de référence et de détection

Il existe sur chaque voie un système de sélection spectrale. Les signaux anti-Stokes référence et signal sont filtrés grâce à des doubles monochromateurs précédés de filtres dichroïques (qui coupent la lumière résiduelle verte à la fréquence ν_p). Ces derniers bloquent l'essentiel du rayonnement des lasers de manière à éviter les problèmes de claquage sur les diaphragmes des monochromateurs. Les signaux sont transportés par des fibres optiques de diamètre 1 mm vers des photomultiplicateurs. Ils sont intégrés dans une porte de durée 200 ns puis numérisés par une électronique pilotée par un ordinateur PC. Ce dernier contrôle l'acquisition d'un spectre et le traitement des données ainsi que le changement de fréquence du laser à colorant. Les signaux anti-Stokes étant numérisés, le quotient (signal CARS PECVD / signal CARS référence) est calculé pour chaque tir laser par l'ordinateur. Pour minimiser les effets dûs à la structure multimode du laser à colorant, le quotient est moyenné sur un nombre N fixé de coups (généralement N=10) pour chaque fréquence ν_s . Pour éviter que la chaîne de mesure ne soit saturée au cours d'un balayage (notamment au centre de la raie), des atténuations optiques et électriques sont utilisées. Le programme commande les atténuations électriques et la tension du photomultiplicateur de manière à faire travailler celui-ci avec un nombre de photons maximum. Sur les deux voies (signal et référence), le niveau du signal est ainsi maintenu dans la partie haute du convertisseur analogique-digital, à savoir au niveau de 10^4 photoélectrons par coup. Tant que l'intensité du signal est suffisante, les atténuations

permettent de conserver un niveau de sortie constant pour le signal, ce qui permet d'éliminer le bruit de l'électronique et d'éliminer les tirs lasers dotés d'une mauvaise injection (de plus, toute mesure pour laquelle le signal ou la référence s'écarte de $\pm 35\%$ de sa valeur moyenne est éliminée). Il faut noter que le spectre CARS est tracé en temps réel.

A chaque position spatiale, le spectre correspondant à une branche Q($\Delta J = 0$) de H_2 ou N_2 est enregistré. Les niveaux rotationnels $J = 0-5$ sont sondés dans le cas de H_2 , tandis que les niveaux jusqu'à $J = 20$ sont enregistrés dans le cas de N_2 . Le traitement des données est effectué par comparaison du spectre expérimental avec un spectre calculé et en utilisant un spectre de calibration enregistré dans des conditions de pression et de température connues. Une procédure simplifiée de traitement des spectres a été utilisée. Développée pour les spectres composés de raies Q isolées [Massabieaux], cette procédure est particulièrement adaptée pour interpréter des spectres rotationnels tels que ceux de H_2 ou de N_2 .

2.2.2 Fluorescence induite par laser

Seuls les principes de base de la technique et le dispositif expérimental qui lui est associé sont développés ici. On peut trouver plus de détails dans la référence [Eckbreth].

2.2.2.a Principe de la méthode

La fluorescence induite par laser (LIF en anglais, pour Laser Induced Fluorescence) est l'émission spontanée d'une espèce (molécule, atome ou radical), consécutive à son excitation vers un niveau radiatif par absorption d'un photon d'énergie égale à l'énergie d'une transition électronique propre à l'espèce. Cette technique permet ainsi de sonder la population des états fondamentaux ou métastables des espèces présentes en phase gazeuse dans un plasma. Le principe de la méthode, appliqué au radical SiH, est illustré sur le diagramme à trois niveaux de la *figure 2.12*. On photo-excite sur un niveau radiatif 3, le niveau 1 dont on veut sonder la population et on détecte la fluorescence émise correspondant à une transition du niveau 3 vers le niveau 2 qui peut être différent du niveau 1.

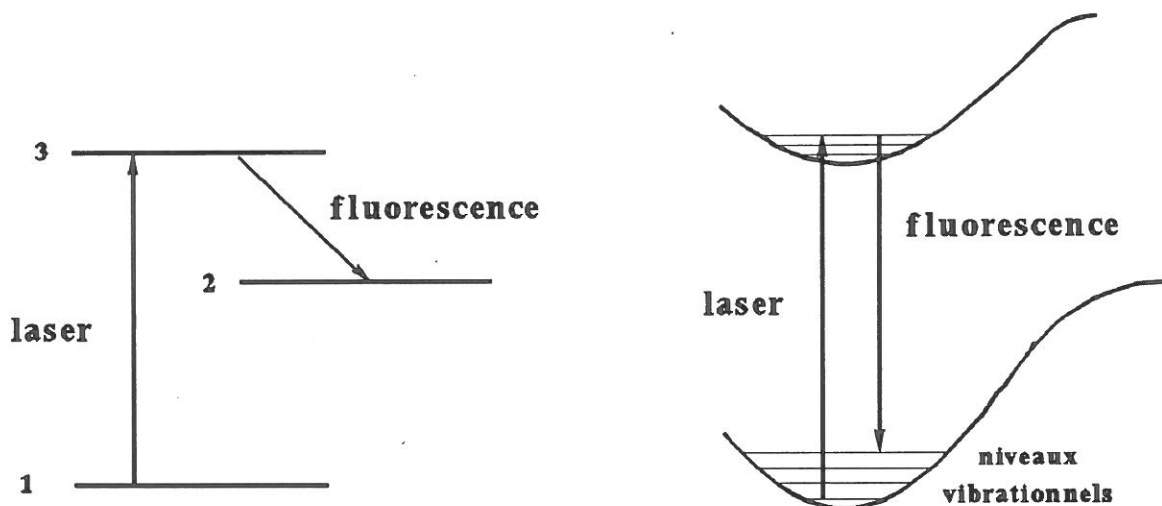


Figure 2.12: Diagramme d'énergie de la LIF à un photon

On distingue deux types de spectres de fluorescence:

- Spectre d'excitation. On balaie la fréquence du laser et on détecte le signal de fluorescence non résolu spectralement. On observe une raie chaque fois que la fréquence du laser est en résonance avec un pic d'absorption électronique.
- Spectre de fluorescence. Contrairement au cas précédent, on fixe la longueur d'onde du laser sur un pic d'absorption et on observe le spectre de fluorescence correspondant aux transitions permises vers les niveaux inférieurs à l'aide d'un monochromateur.

Pour bénéficier d'une bonne résolution spectrale (environ 0.1 cm^{-1} , largeur à mi-hauteur du laser), nous avons choisi d'enregistrer des spectres d'excitation de la fluorescence de SiH. La fluorescence est détectée dans une bande spectrale large.

La relation entre l'intensité de fluorescence et la concentration des espèces n'est pas immédiate et évidente à calculer [Kinsey, Miller, Crosley] car elle nécessite la prise en compte de données telles que les sections efficaces d'absorption en fonction de l'énergie du laser, les mécanismes de pertes non radiatives par "quenching" et les problèmes éventuels de saturation.

Deux régimes sont obtenus en fonction de l'intensité laser:

- un régime saturé pour les fortes intensités laser, où les variations de l'intensité laser n'affectent pas ou peu le signal de fluorescence mesuré

- un régime linéaire pour les faibles intensités laser, où les variations du signal de fluorescence sont proportionnelles aux variations de l'intensité laser

Dans les deux cas, il apparaît toujours nécessaire d'enregistrer l'intensité laser en même temps que l'intensité de fluorescence, dans le premier cas afin de vérifier que les variations de l'intensité laser ne sont pas trop importantes, et dans le second cas afin de diviser le signal de fluorescence par l'intensité du laser, afin de s'affranchir des variations de celui-ci.

La forme d'un spectre d'excitation dépend de la température tandis que son amplitude dépend à la fois de la température et de la concentration de l'espèce. Il apparaît donc nécessaire de calculer un spectre synthétique afin de choisir une raie à exciter qui ne soit pas sensible à la température.

Ceci fait, on peut obtenir des profils spatiaux de concentrations relatives de SiH en enregistrant le signal de fluorescence, qui est alors simplement proportionnel à la concentration dans l'état fondamental.

Nous n'avons pas cherché à calibrer les mesures de concentrations. Dans la pratique, la calibration se fait par des techniques annexes telles que la titration chimique [Tserepi], l'absorption VUV [Amorin], la photolyse [Walkup], la diffusion Raman [Hargis] ou l'émission [Schmitt], permettant l'étalonnage de la LIF sur une concentration connue d'espèces.

2.2.2.b Montage expérimental

Le dispositif de fluorescence induite par laser pour la détection du radical SiH dans une décharge SiH₄/H₂ dans un réacteur de PECVD est décrit sur la *figure 2.13*. Il se compose de trois parties principales: un système laser exciteur accordable en longueur d'onde, une voie de mesure du signal référence proportionnelle à l'intensité du laser, et une voie de mesure du signal de fluorescence généré dans le réacteur.

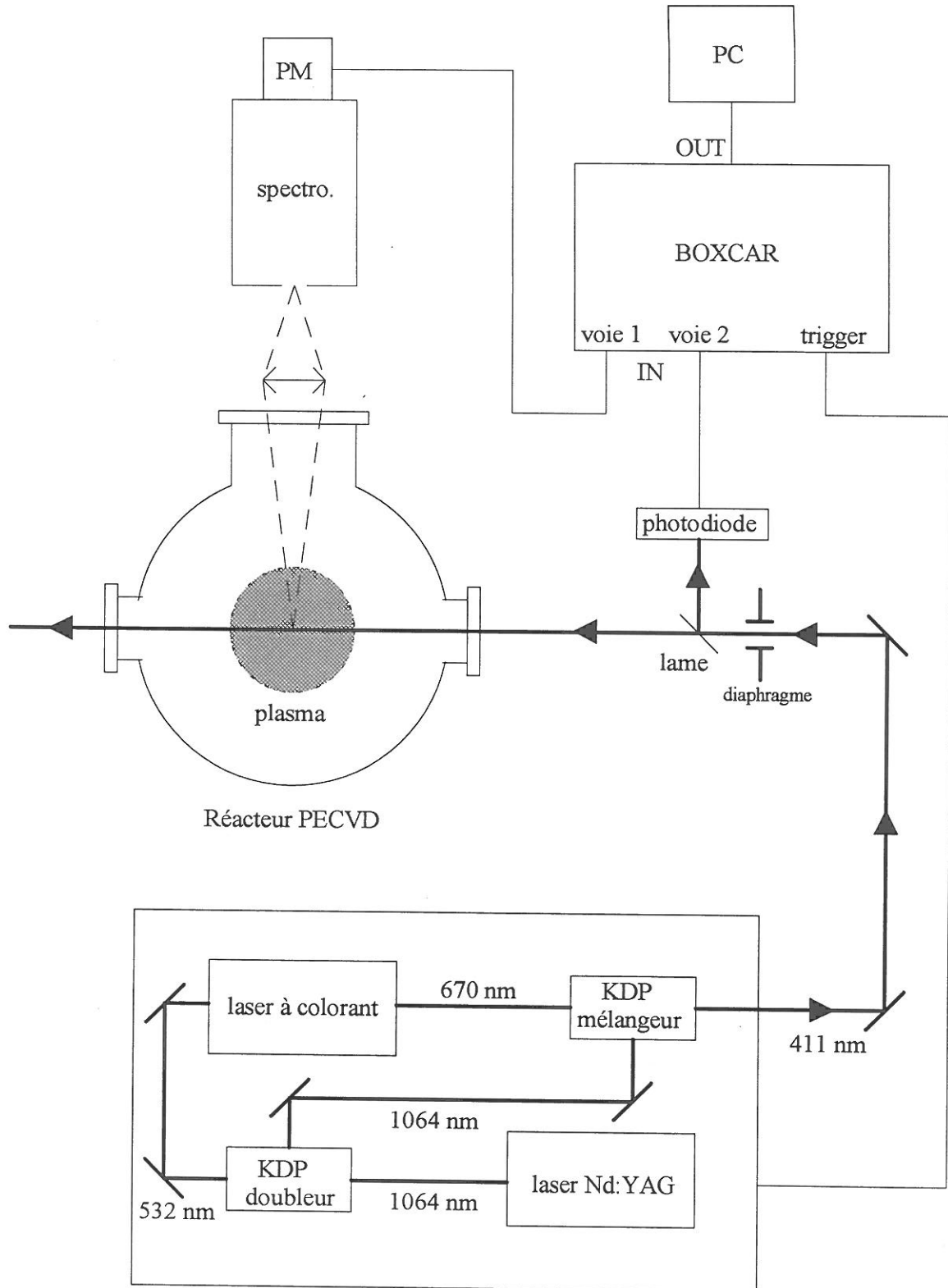


Figure 2.13: dispositif de fluorescence induite par laser pour la détection du radical SiH dans une décharge SiH_4/H_2 dans un réacteur de PECVD

2.2.2.b. α Système laser exciteur

Ce système a été conçu de manière à générer un faisceau laser accordable autour de 414 nm, qui correspond à la position spectrale de la tête de la bande vibrationnelle $v'=0-v''=0$ de la transition $A^2\Delta-X^2\Pi$ de SiH. Le système se compose d'un laser Nd-YAG pulsé (cadence 30 Hz) et monomode (Quantel YG780) et d'un laser à colorant (Quantel TDL IV) accordable en fréquence. Le laser Nd-YAG génère un faisceau laser infrarouge de longueur d'onde 1064 nm, qui est doublé en fréquence à l'aide d'un cristal doubleur de KDP. Le faisceau vert (532 nm) résultant, d'environ 140 mJ d'énergie, est utilisé pour pomper le laser à colorant. Le colorant utilisé est du DCM pour l'amplificateur et un mélange LDS698/DCM pour l'oscillateur. Le laser à colorant génère ainsi un faisceau laser rouge de longueur d'onde voisine de 670 nm, ayant une énergie de 4 mJ. La partie résiduelle du Nd-YAG qui n'a pas été doublée en fréquence (≈ 60 mJ) est mélangée avec le faisceau laser issu du laser à colorant à l'aide d'un cristal de KDP mélangeur. On obtient ainsi en sortie un faisceau laser bleu de longueur d'onde désirée ($1/411 \approx 1/1064 + 1/670$) ayant une énergie de 1 mJ.

2.2.2.b. β Système de détection

Un filtre Schott (BG 25) est placé sur le trajet optique du faisceau laser pour couper la composante rouge. Il induit une perte de 12%.

Une faible partie du faisceau laser d'excitation (10%) est prélevée par réflexion sur une lame de silice d'épaisseur 1 cm et est envoyée sur une photodiode. Le faisceau incident est rendu divergent en traversant un diffuseur, afin de ne pas saturer la photodiode. Le signal issu de la photodiode est le signal de référence utilisé pour contrôler les fluctuations d'intensité laser lorsque cela est nécessaire (régime de LIF linéaire).

La partie principale du faisceau laser est utilisée pour induire la fluorescence dans le plasma. On impose son diamètre à 2 mm, en plaçant un diaphragme sur le trajet optique. Compte tenu des pertes induites par le filtre et la lame, l'énergie de ce faisceau est de 700-800 μ J. Le faisceau laser d'excitation non focalisé traverse le réacteur de PECVD en passant à travers des hublots. Des meurtrières ont été découpées dans la grille de confinement du plasma pour permettre le passage des faisceaux laser. La fluorescence est collectée à 90° de l'axe du faisceau laser par une lentille de 100 mm de focale. Elle conjugue avec un grandissement 0.5 le faisceau laser et la fente d'entrée d'un spectromètre (Jobin-Yvon H20 UV). Les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre, de largeur 0.5 mm et de hauteur 8 mm, sont alignées parallèlement à l'axe du faisceau laser. Le volume de mesure découpé dans le faisceau laser de diamètre 2 mm a donc une largeur de 1 mm et une longueur de 16 mm. Le spectromètre a une dispersion de 4 nm/mm. Compte tenu de la largeur des fentes, sa bande passante spectrale est

de l'ordre de 2 nm de largeur à mi-hauteur. La fluorescence spectralement filtrée est détectée par un photomultiplicateur (Hamamatsu R212 UH).

2.2.2.b. γ Système d'acquisition

Les signaux de référence et de fluorescence sont intégrés par un échantillonneur moyenné BOXCAR. Celui-ci ouvre une porte déclenchée par le laser Nd-YAG en début d'impulsion, dont la durée peut varier entre 1 ns et 3 μ s. Le signal de fluorescence recueilli sur la voie 1 est intégré dans une porte de 80 ns, que l'on décale de 10 ns par rapport à l'impulsion laser, pour minimiser le bruit dû au laser. tandis que le signal de référence recueilli sur la voie 2 est intégré dans une porte de 100 ns. Les signaux LIF et référence sont récupérés sur un PC à partir du BOXCAR et sont visualisés en temps réel. On balaie en longueur d'onde la raie d'excitation choisie, afin de connaître la valeur du fond continu (dû en partie au laser et en partie à l'émission de la décharge), qui peut varier au cours du temps. Le temps d'acquisition d'une raie de fluorescence prend typiquement 4 mn.

2.2.2.b. δ Obtention d'un profil spatial

Un profil de densité entre les électrodes est obtenu en déplaçant simultanément le système de détection et le faisceau laser d'excitation (via le miroir d'entrée) à l'aide d'une platine de translation contrôlée par une vis micrométrique. Le réacteur reste donc fixe. En choisissant un pas de déplacement de 3 mm, ce qui correspond à une dizaine de points de mesure pour couvrir la distance interélectrode, le temps nécessaire pour obtenir un profil est typiquement d'une heure.

2.2.3 Spectroscopie d'émission

C'est la méthode de diagnostic optique la plus simple. Contrairement aux techniques de diagnostics laser, elle est totalement passive, c'est à dire que l'excitation des atomes ou des molécules est provoqué par le plasma lui-même, sous l'effet des collisions électroniques principalement.

Le dispositif expérimental dédié aux mesures de spectroscopie d'émission résolue spatialement (sur l'axe de la décharge entre les deux électrodes) et spatio-temporellement (spatialement et au différents instants de la période RF) est représenté sur la *figure 2.14*.

L'émission induite par le plasma est collimatée à l'aide d'une lentille de 35 cm de focale et focalisée à l'entrée d'un monochromateur. Le signal lumineux est détecté par un photomultiplicateur (PM). Pour les mesures résolues spatialement (intégrées dans le temps), la

sortie du PM est connectée à un convertisseur analogique-digital (A/D), ce dernier étant relié à un ordinateur PC, qui enregistre le spectre. Lorsque des mesures résolues spatio-temporellement sont effectuées, le signal issu du PM est amplifié et envoyé sur un échantillonneur moyenné (BOXCAR). Le BOXCAR est déclenché de manière synchrone avec la tension RF et une porte de 5 ns est alors ouverte après un retard variable par pas de 5 ns. Pendant l'ouverture de la porte, le signal est moyenné et envoyé sur l'ordinateur, où il est enregistré. Spatialement, la distance interelectrode est balayée grâce à une platine de translation qui déplace l'axe optique dans un plan vertical orthogonal aux électrodes. La résolution spatiale, qui dépend de l'ouverture du diaphragme et de l'ouverture des fentes du monochromateur est typiquement de 1 mm. Il faut noter que la grille de confinement du plasma utilisée lors des mesures de spectroscopie d'émission est une grille à mailles en forme de losange, afin de ne pas perturber la lumière collectée lors du balayage vertical de la décharge.

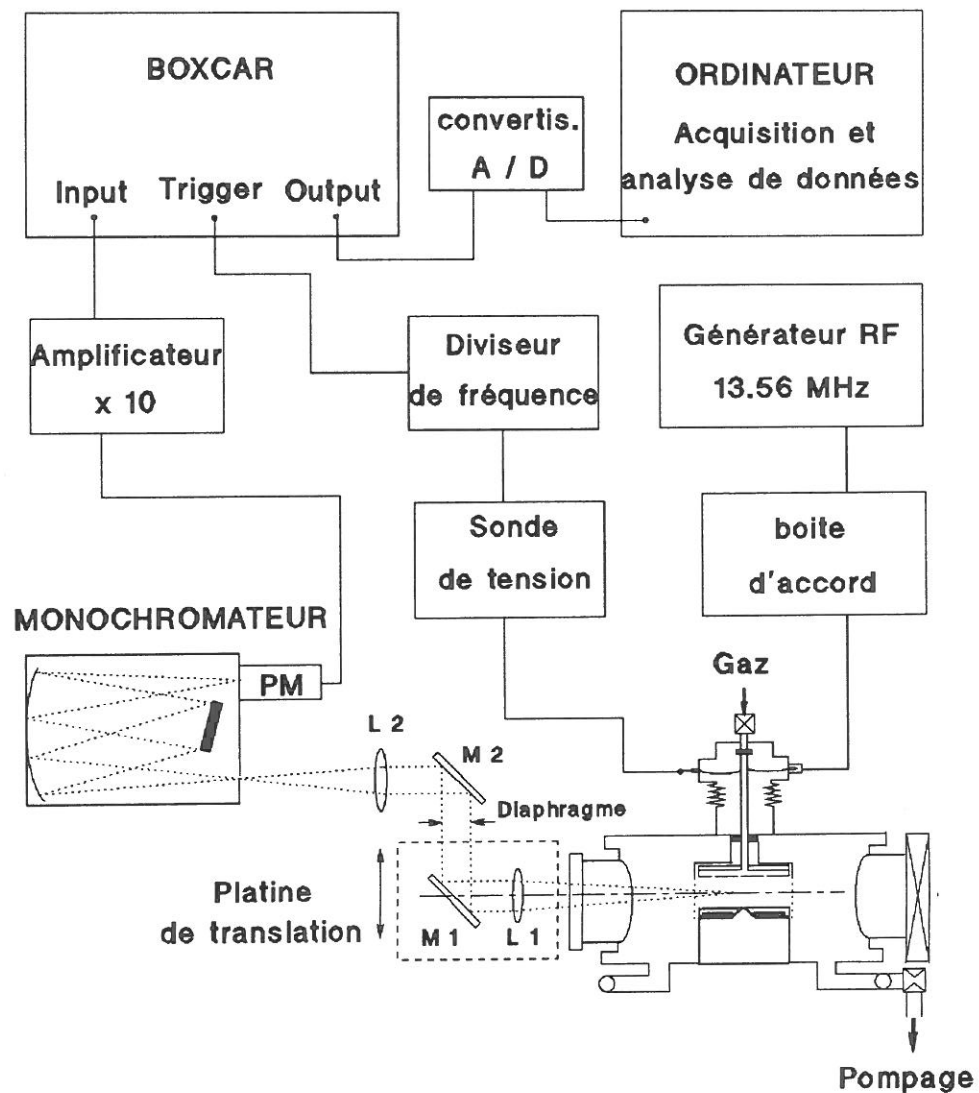


Figure 2.14: Montage expérimental pour la spectroscopie d'émission résolue spatio-temporellement

Dans le cadre de nos études de spectroscopie d'émission, nous avons utilisé deux configurations de décharge: la décharge asymétrique déjà décrite, et une décharge symétrisée par ajout d'une boîte cylindrique sur l'électrode RF de manière à ce que le rapport des surfaces à la masse et à la RF soit unitaire. L'intérêt de cette dernière configuration est de pouvoir être modélisée par des modèles 1D.

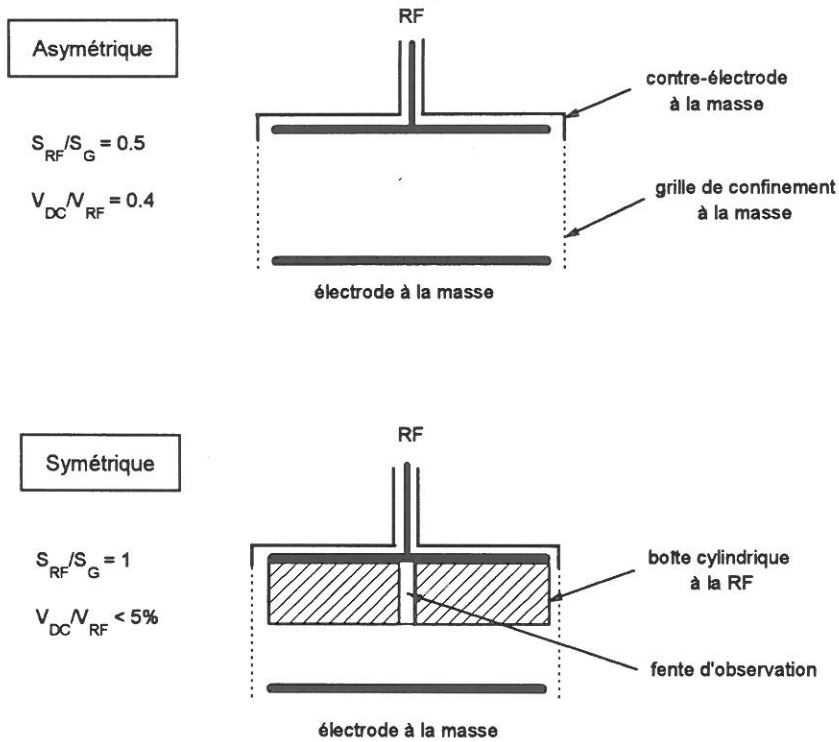


Figure 2.15: Configurations de décharges utilisées pour les mesures de spectroscopie d'émission

Chapitre 3

Détermination de profils de température

La connaissance des profils de température est primordiale pour le développement du modèle électrique d'une part, où les coefficients de diffusion et mobilités des ions dépendent de la température, et pour le développement du modèle physico-chimique d'autre part, dans lequel les coefficients de diffusion des radicaux et les constantes de vitesse de réaction sont fonctions de la température.

Deux axes de recherche ont été développés en parallèle: des mesures de profils de température par CARS et l'élaboration d'un modèle thermique qui rende compte des profils mesurés. Le but de cette modélisation est de pouvoir calculer des profils de température dans n'importe quelle condition.

Le modèle thermique est détaillé dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, on présente dans une seconde partie les résultats obtenus à l'aide du modèle en couplage étroit avec des mesures CARS. Des mesures effectuées dans H_2 et N_2 dans un réacteur de CVD de l'ONERA ont été utilisées pour valider le modèle. Nos mesures de profils de température par CARS dans le réacteur de PECVD ont permis d'étudier l'influence des paramètres de la décharge sur l'allure des profils entre les deux électrodes. On a déterminé certains paramètres physiques en ajustant leur valeur dans le modèle afin de reproduire des résultats expérimentaux. Ayant été validé, le code a été utilisé pour calculer des profils de température dans des mélanges SiH_4/H_2 pour les conditions qui nous intéressent.

3.1 Modélisation thermique

Outre le gradient de température du gaz entre une surface froide et une surface chaude, la modélisation thermique développée ici vise également à déterminer la température de la surface froide qui est inconnue (la température de la surface chaude étant imposée). Le bilan thermique sur cette surface froide prend en compte la conduction du gaz en volume, le rayonnement thermique des surfaces (avec multiréflexions des surfaces situées en vis à vis), ainsi que le phénomène d'accommodation de température entre le gaz et les parois.

3.1.1 Bilans radiatifs et conductifs

3.1.1.a Termes conductifs et phénomène d'accommodation de température d'un gaz sur une paroi

Les termes de conduction thermique d'un gaz s'expriment de la manière suivante:

$$Q_c = \kappa_T \frac{\partial T}{\partial z},$$

où κ_T est la conductivité thermique du gaz et $\partial T/\partial z$ le gradient de température.

Dans des conditions basses pressions, un saut de température entre le gaz et la paroi apparaît [Herlin91 et 92], et est d'autant plus grand que la pression est faible. Ce saut est lié au phénomène d'accommodation thermique d'un gaz sur une paroi.

Le coefficient d'accommodation thermique α est défini comme la probabilité pour une molécule après collision avec une paroi d'être en équilibre thermique avec elle. α dépend de la nature du gaz et de celle de la surface. Il peut varier avec la température [Burke] mais ne dépend pas de la pression du gaz. Peu de valeurs de α sont connues. Burke a développé le "soft-cube model" de Goodman [Goodman] pour les interactions gaz-surface, qu'il a appliqué à des cas d'intérêt astrophysique (H, H₂ et He sur graphite, glace et silice). Herlin *et al.* ont déterminé des valeurs de coefficients d'accommodation thermique en effectuant des mesures de profils de température par CARS dans un réacteur de CVD [Herlin91]. Ils ont ainsi déterminé $\alpha = 0.05$ pour H₂ sur SiC, $\alpha = 0.10$ pour H₂ sur W, $\alpha = 0.15$ pour H₂ sur graphite et $\alpha = 0.7$ pour N₂ sur W pour des températures de l'ordre de 1500K.

Le coefficient d'accommodation peut être relié au saut de température ΔT_s entre le gaz et la surface et au gradient de température du gaz $|\partial T/\partial z|_s$, orthogonal à la surface. Cette

condition aux limites est obtenue en égalisant le flux défini par la théorie classique des gaz au flux moléculaire arrivant sur la surface. Cette approche peut être généralisée à toute quantité conservative: par exemple la condition aux limites pour le flux de masse d'un radical dans un gaz à la température T est donnée par (cf. chapitre 5):

$$D \left| \frac{\partial n}{\partial z} \right|_s = n_s \frac{v_s}{4} \left(\frac{\beta}{1 - \beta/2} \right)$$

où v_s est la vitesse thermique du gaz donnée par $v_s = \sqrt{\frac{8kT_s}{\pi m}}$, T_s est la température du gaz au voisinage de la surface, n_s est la densité du radical près de la surface, m sa masse, β sa probabilité de perte à la paroi et D son coefficient de diffusion dans le gaz.

Par analogie avec la condition aux limites pour le flux de masse d'une espèce, le flux d'énergie à la paroi, réduit ici au transport de chaleur par la capacité calorifique des molécules, peut s'exprimer par:

$$D_T \left| \frac{\partial T}{\partial z} \right|_s = \Delta T_s \frac{v_s}{4} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha/2} \right)$$

où α est le coefficient d'accommodation thermique de la molécule sur la surface, ΔT_s le saut de température entre le gaz et la surface, et D_T le coefficient de diffusion thermique défini par:

$$D_T = \frac{\eta}{P_r m n}$$

où η est la viscosité et P_r le nombre de Prandl défini par $P_r = \frac{\eta C_p}{\kappa_T}$, C_p étant la capacité calorifique des molécules à pression constante et κ_T la conductivité thermique du gaz. Le coefficient de diffusion thermique peut se réécrire sous la forme:

$$D_T = \frac{\kappa_T}{C_p m n}$$

et la condition aux limites devient alors:

$$\kappa_T \left| \frac{\partial T}{\partial z} \right|_s = C_p m n_s \Delta T_s \frac{v_s}{4} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha/2} \right)$$

Dans toute la suite, on considère le coefficient d'accommodation thermique correspondant aux degrés de liberté de translation et de rotation de la molécule, c'est à dire $\alpha = \alpha_{RT}$ et la température de translation-rotation $T = T_{RT}$. Le coefficient d'accommodation pour la vibration (noté α_V) peut être défini à l'aide de conditions aux limites similaires, mais il est généralement différent de α . Par exemple α_V sur de nombreuses surfaces pour le premier

niveau vibrationnellement excité de H_2 est extrêmement faible (10^{-4} - 10^{-3}) à cause de la grande différence en énergie entre le quantum de vibration de H_2 (0.5 eV) et les phonons de surface [Orkin, Gershenson], tandis que α est de l'ordre de 0.1 comme on le verra par la suite.

3.1.1.b Termes d'échanges radiatifs entre des surfaces

La puissance rayonnée par unité de surface s'écrit:

$$Q_r = \sigma \varepsilon_i T^4 \text{ (loi de Stefan pour le rayonnement d'un corps gris)}$$

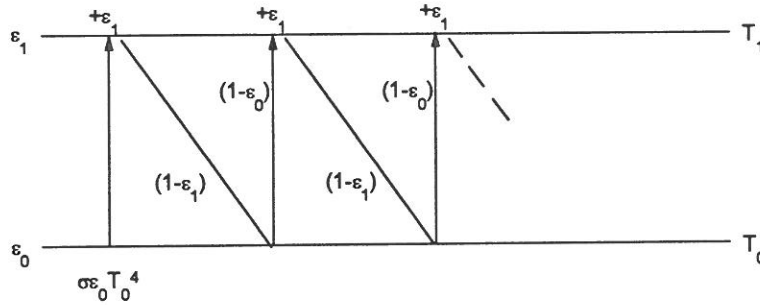
où $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan et ε_i est l'émissivité de la surface i .

Lorsqu'on cherche à évaluer le bilan radiatif entre deux surfaces planes parallèles, il faut prendre en compte les multiréflexions entre ces surfaces. Supposons donc deux surfaces planes parallèles indicées 0 et 1, de températures respectives T_0 et T_1 , et constituées de matériaux d'émissivités ε_0 et ε_1 . On cherche le bilan radiatif sur la surface 1.

Le gain radiatif provenant de 0 prenant en compte les multiréflexions entre les deux surfaces est donné par:

$$\sigma \varepsilon_0 T_0^4 \varepsilon_1 [1 + (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_0) + (1 - \varepsilon_1)^2(1 - \varepsilon_0)^2 + \dots]$$

$$\text{soit: } \sigma T_0^4 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_0)}$$

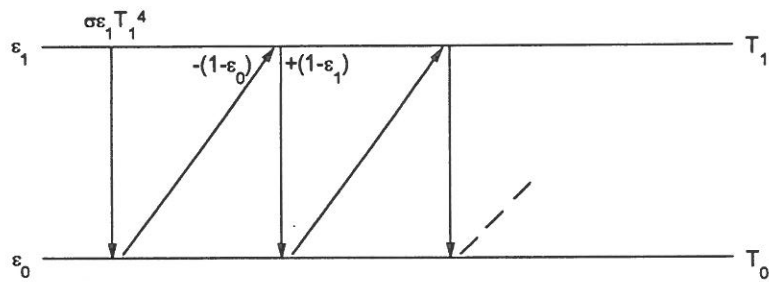


La perte radiative vers 0 prenant en compte les multiréflexions entre les deux surfaces est donnée par:

$$\sigma \varepsilon_1 T_1^4 [1 - (1 - \varepsilon_0) + (1 - \varepsilon_0)(1 - \varepsilon_1) - (1 - \varepsilon_0)^2(1 - \varepsilon_1) + (1 - \varepsilon_0)^2(1 - \varepsilon_1)^2 - (1 - \varepsilon_0)^3(1 - \varepsilon_1)^2 + \dots]$$

$$\text{soit: } \sigma \varepsilon_1 T_1^4 \left[\frac{1}{1 - (1 - \varepsilon_0)(1 - \varepsilon_1)} - \frac{(1 - \varepsilon_0)}{1 - (1 - \varepsilon_0)(1 - \varepsilon_1)} \right]$$

$$\text{c'est à dire finalement: } \sigma T_1^4 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{1 - (1 - \varepsilon_0)(1 - \varepsilon_1)}$$



D'où le bilan radiatif total sur la surface 1:

$$Q_R = \sigma E_{10} (T_0^4 - T_1^4) \text{ avec } E_{10} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_0)} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0)\varepsilon_1}$$

3.1.2 Configurations modélisées et échanges thermiques

Nous avons opté pour une modélisation unidimensionnelle pour traiter les échanges thermiques dans notre réacteur de PECVD d'une part, et dans le réacteur de CVD à parois froides de l'ONERA d'autre part.

Ce dernier, représenté sur la *figure 3.1*, est utilisé pour étudier les mécanismes des dépôts de carbure de silicium (SiC) à partir de méthyltrichlorosilane (MTS). C'est un réacteur de section rectangulaire en acier inoxydable, d'une hauteur de 55 cm et de section $1.2 \times 5 \text{ cm}^2$ dans la zone de dépôt. Les flux de gaz sont parallèles aux électrodes (entrée en bas et pompage en haut à l'aide d'une pompe primaire). La surface chaude est un suscepteur en graphite inséré dans une paroi du réacteur et chauffé par effet Joule. Ses dimensions sont: 5 cm de long, 4 cm de large et 1.5 cm d'épaisseur. Sa température est mesurée par un pyromètre bichromatique et est régulée par un contrôleur Eurotherm. Les parois du réacteur sont maintenues à $\approx 283 \text{ K}$ par une circulation d'eau réfrigérée. Le réacteur est équipé de deux fenêtres dichroïques de 35 mm de diamètre situées sur ses parois latérales, afin de permettre le passage des faisceaux laser. La pression (mesurée par une jauge Baratron) peut varier de 0.1 à 10 Torr, le débit de gaz de 10 à 100 sccm et la température du suscepteur de 1000 à 1300 K.

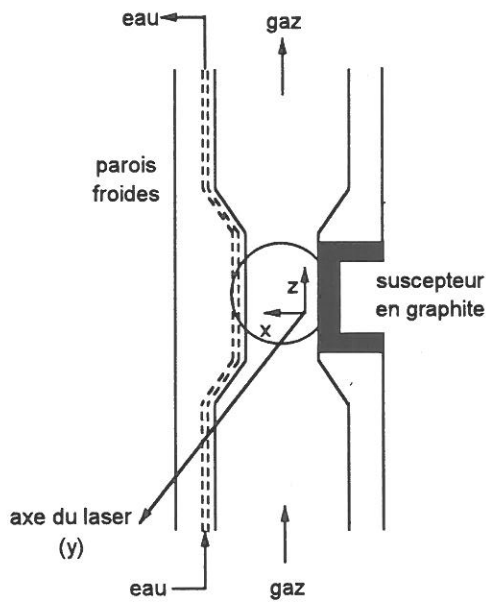


Figure 3.1: réacteur de CVD de l'ONERA

Dans le cas du réacteur de PECVD, l'approche 1D est justifiée par le fait que le diamètre des électrodes (12 cm) est quatre fois plus grand que la distance interélectrodes (3 cm). En ce qui concerne le réacteur de CVD, la dimension du suscepteur (5 cm) est également quatre fois plus grande que la distance entre les parois (1.2 cm).

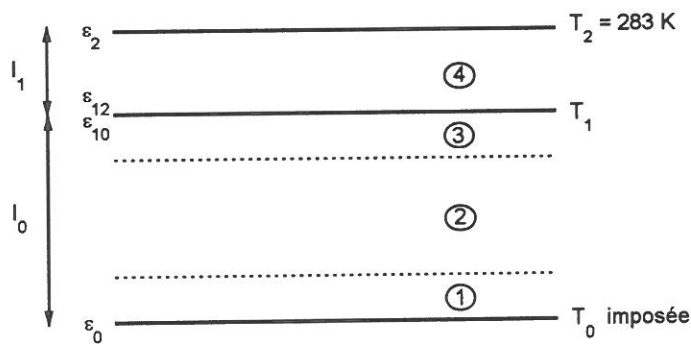


figure 3.2: configuration modélisée

La configuration géométrique que nous avons à traiter dans notre modèle est présentée en *figure 3.2*. Le modèle prend en compte trois surfaces:

- une surface indicée 0, chauffée à une température T_0
- une surface indicée 1, dite froide à une température flottante inconnue T_1
- une surface indicée 2, refroidie à une température connue T_2

La distance séparant les surfaces 0 et 1 est notée l_0 , et celle entre 1 et 2 est notée l_1 . Entre les surfaces 0 et 1 trois régions (notées 1, 2 et 3) sont considérées. Les régions 1 et 3 constituent ce qu'on peut appeler des "gaines thermiques", qui s'étendent à un libre parcours moyen des parois. La région 2 représente la zone gazeuse. Entre les surfaces 1 et 2, s'étend la région 4, dans laquelle les paramètres utilisés dans le modèle diffèrent selon que l'on traite le réacteur de CVD ou celui de PECVD.

Dans le cas du réacteur de PECVD, la surface 0 est l'électrode chauffée, la surface 1 l'électrode froide et la surface 2 la contre-électrode, refroidie par une circulation d'eau sur sa face arrière. Entre les surfaces 0 et 1, séparées de $l_0 = 30$ mm on peut avoir du gaz ou bien un plasma, et entre les surfaces 1 et 2, séparées de $l_1 = 1$ mm, on a du gaz. Cette dernière région pourrait être divisée en trois sous-régions comme entre les surfaces 0 et 1, mais du fait de sa faible largeur on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de gradient de température dans cette région (gaz à une température T constante), et on raccorde les conditions aux limites en exprimant le terme de conduction par:

$$Q_{c12} = C_p m \frac{P}{kT} \frac{v(T)}{4} \left(\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1/2} \right) (T_1 - T) = C_p m \frac{P}{kT} \frac{v(T)}{4} \left(\frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2/2} \right) (T - T_2)$$

avec $C_p = 7/2 R$ pour H_2 et N_2 ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Dans notre cas où les surfaces 1 et 2 sont constituées du même matériau (acier inoxydable) on a $\alpha_1 = \alpha_2$, d'où on tire $T = (T_1 + T_2) / 2$.

Dans le cas du réacteur de CVD, la surface 0 est la paroi chauffée et la surface 1 la paroi dite froide. La surface 2 représente la face arrière de la paroi froide, refroidie par une circulation d'eau. Le gaz s'écoule entre les surface 0 et 1 distantes de $l_0 = 12$ mm, tandis que la distance $l_1 = 2.5$ mm représente l'épaisseur de la paroi froide, constituée d'acier inoxydable. Le terme d'échange thermique entre les surfaces 1 et 2 par la conduction est donc donné par:

$$Q_{c12} = \kappa_{ss} \frac{T_1 - T_2}{l_1}$$

où κ_{ss} est la conductivité thermique de l'acier inoxydable.

Chapitre 3: détermination de profils de température

L'espace entre les surfaces 0 et 1 a été maillé par une grille dont le pas est adapté au libre parcours moyen le plus large (correspondant au côté chaud). Le modèle résoud en chaque maille l'équation de transport de la chaleur $\vec{\nabla} \cdot \vec{\Gamma}_T = S$ où $\Gamma_T = \kappa_T \partial T / \partial z$ et S est le terme source de chaleur:

- $S = 0$ en l'absence de plasma (cas de la CVD)
- $S =$ terme source dû à la puissance électrique injectée dans le plasma. En négligeant la distribution spatiale de cette source volumique de chaleur, on peut l'exprimer sous la forme:

$S = \frac{F_T W_{eff}}{\pi R^2 L}$, où W_{eff} est la puissance RF effective injectée dans le plasma, F_T est la fraction de cette puissance qui contribue à chauffer le gaz, R est le rayon de la décharge et L sa hauteur. La valeur de F_T peut être déterminée par dichotomie, en l'ajustant dans le modèle, jusqu'à temps de reproduire un profil expérimental. Pour la cohérence interne du modèle, la fraction de puissance complémentaire $(1-F_T)W_{eff}$ est considérée comme directement transférée aux parois. On suppose une distribution égale de cette fraction entre les deux parois.

La température de la surface 1 (dite froide) est donnée par le bilan énergétique exprimé sur cette surface:

$$Q_{R1} + Q_{C10} - Q_{C12} + Q_w = 0$$

Le bilan radiatif est:

$$Q_{R1} = \sigma [E_{10}(T_0^4 - T_1^4) + E_{12}(T_0^4 - T_1^4)] \text{ dans le cas du réacteur de PECVD}$$

$$Q_{R1} = \sigma E_{10}(T_0^4 - T_1^4) \text{ dans le cas du réacteur de CVD}$$

Le bilan conductif du côté face à la surface 0 est: $Q_{C10} = C_p m n_s \Delta T_s \frac{v_s}{4} \left(\frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1 / 2} \right)$

Le bilan conductif du côté face à la surface 2 est:

$$Q_{C12} = C_p m \frac{P}{kT} \frac{v(T)}{4} \left(\frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2 / 2} \right) \left(\frac{T_1 - T_2}{2} \right) \text{ dans le cas du réacteur de PECVD}$$

$$Q_{C12} = \kappa_{ss} \frac{T_1 - T_2}{l_1} \text{ dans le cas du réacteur de CVD}$$

Le terme de chauffage de la paroi dû à la puissance RF injectée dans le plasma est:

$$Q_w = 0 \text{ dans le cas du réacteur de CVD}$$

$$Q_w = \frac{1}{2} \frac{(1 - F_T) W_{eff}}{\pi R^2} \text{ dans le cas du réacteur de PECVD}$$

Une méthode de Newton-Rhapson [Recipes] est utilisée pour résoudre le système d'équations non linéaires couplées, constitué des équations de transport de la chaleur exprimées en chaque maille, plus l'équation de bilan énergétique sur la surface 1.

Les coefficients d'accommodation sont déterminés en optimisant les valeurs de α_0 et α_1 afin que le profil de température "colle" au profil expérimental. De plus le modèle thermique permet de déterminer la température de la surface 1. Cette température est en effet inconnue dans le cas du réacteur de CVD comme dans le cas du réacteur de PECVD. Dans le réacteur de CVD, la mesure aurait été possible par un thermocouple, mais la géométrie du réacteur rend difficile l'implantation d'un thermocouple pour faire cette mesure. Dans le réacteur de PECVD, par contre, l'implantation d'un thermocouple est plus aisée, mais le fait que la surface 1 soit l'électrode RF perturberait le thermocouple.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Profils de température et coefficient d'accommodation dans le réacteur de CVD

L'influence de la pression sur le saut de température entre le gaz et la paroi a été étudiée en H_2 pur et en N_2 pur. Cette étude est réalisée à partir des profils de température mesurés par CARS dans le réacteur de CVD de l'ONERA [Lefebvre] de la manière suivante:

- un profil de température complet, mesuré pour une pression donnée, et le modèle sont utilisés afin d'en déduire les coefficients d'accommodation α_0 et α_1 du gaz sur les surfaces chaude et froide respectivement. Les résultats expérimentaux, ainsi que les ajustements obtenus avec le modèle sont présentés sur la *figure 3.3* à $P = 0.5$ torr en H_2 pur et $P = 0.25$ torr en N_2 pur.
- pour toutes les autres valeurs de pressions, on n'utilise que la température mesurée en deux points, un au voisinage de chaque surface (à 0.5 mm de la surface chaude et à 1.0 mm de la surface froide)
- le modèle est alors utilisé avec les valeurs α_0 et α_1 précédemment déterminées, et on peut alors comparer la température calculée aux points de mesures, avec les mesures effectuées en ces mêmes points. Cette comparaison est effectuée en *figure 3.4*.

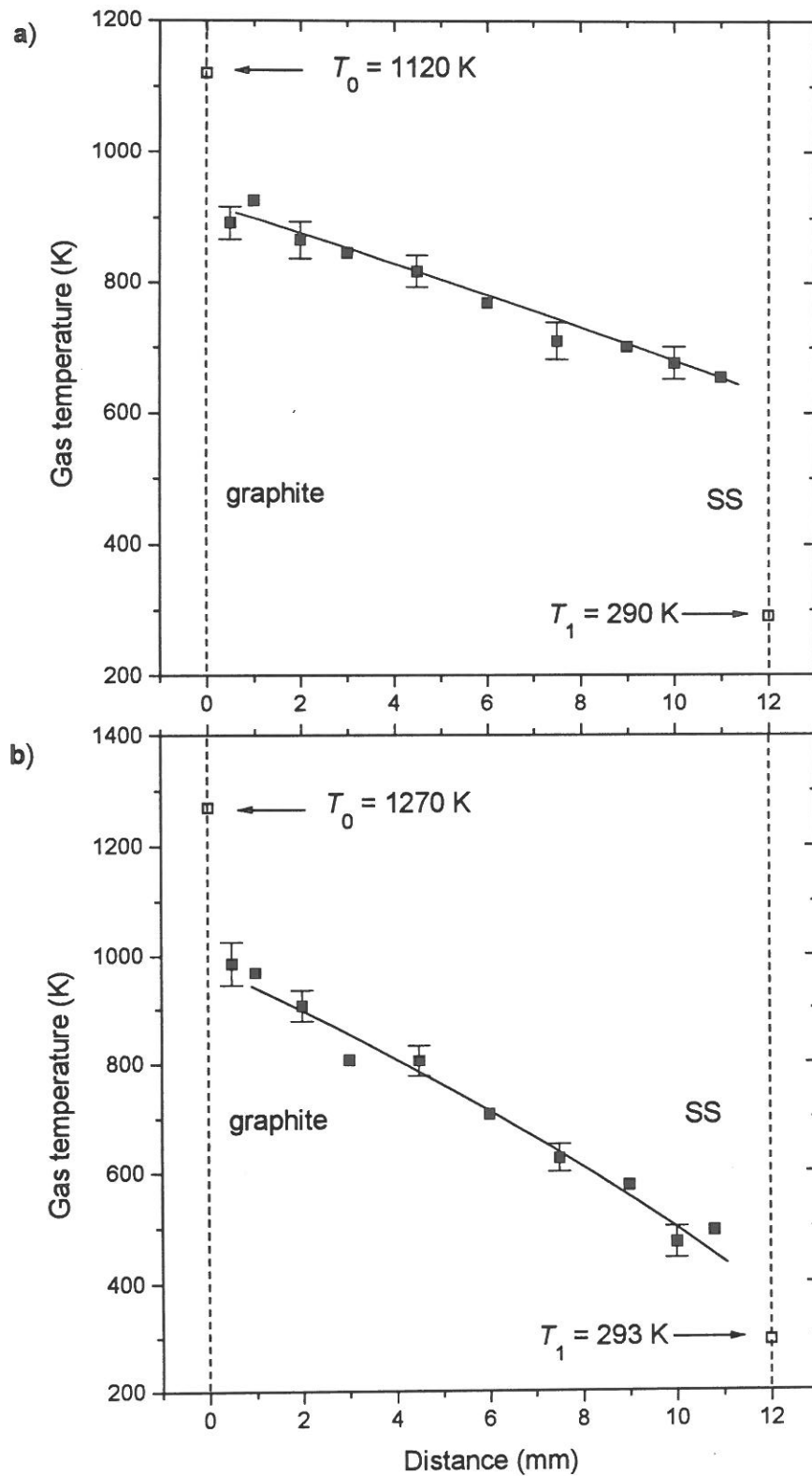


Figure 3.3: Profils de température mesurés (symboles) et meilleurs ajustements obtenus à l'aide du modèle (trait continu) dans le cas du réacteur de CVD de l'ONERA
 a) dans H_2 à 0.5 Torr; b) dans N_2 à 0.25 Torr

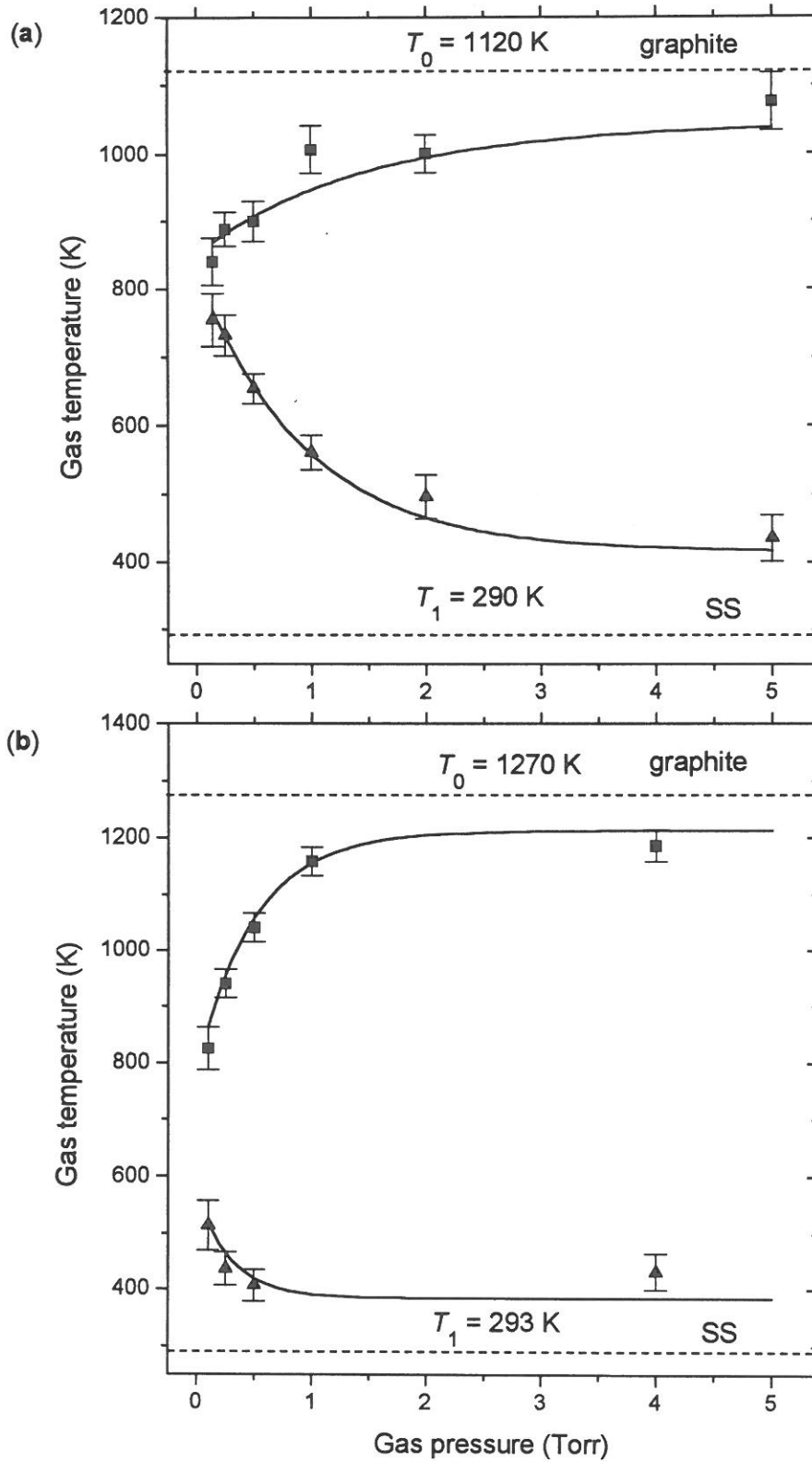


Figure 3.4: Saut de température entre le gaz et la paroi mesuré (symboles) et calculé (trait continu) dans le réacteur de CVD de l'ONERA. La température du gaz est mesurée à 0.5 mm de l'électrode chaude et à 1 mm de l'électrode froide
a) H_2 , b) N_2

La première constatation est la décroissance rapide du saut de température entre le gaz et la paroi lorsque la pression augmente, phénomène plus prononcé dans le cas de N_2 que dans le cas de H_2 , qui s'explique par la meilleure accommodation thermique de N_2 par rapport à H_2 . D'autre part, la comparaison entre le calcul et la mesure montre que le coefficient d'accommodation ne dépend pas de la pression.

Dans la mesure où la surface chaude est un susceptible en graphite, et la surface froide la paroi du réacteur en acier inoxydable (noté SS pour stainless steel) on a donc pu déterminer les coefficients d'accommodation pour quatre couples gaz/surface: H_2 sur SS, H_2 sur graphite, N_2 sur SS et N_2 sur graphite. Les résultats ont été regroupés dans le *tableau 3.1*.

	H_2	N_2
SS (300K)	0.09 ± 0.01	0.38 ± 0.03
graphite (1220-1270 K)	0.17 ± 0.02	0.26 ± 0.02

Tableau 3.1: coefficients d'accommodation obtenus pour différents couples gaz-surface

Sur une même surface, la différence entre les coefficients d'accommodation de H_2 et N_2 est en accord avec des modèles théoriques. Selon le "soft-cube model" le coefficient d'accommodation augmente avec le rapport de masse entre la molécule incidente et la molécule constituant la surface. La valeur de 0.17 trouvée pour H_2 sur le graphite est en bon accord d'une part avec celle de 0.15 déterminée par Herlin [Herlin91], et d'autre part avec la valeur calculée par Burke [Burke], qui décroît de 0.2 à 0.1 lorsque la température augmente de 300 à 1000 K.

Il a été vérifié que lorsqu'on fait varier le débit du gaz entre 10 et 100 sccm, le profil de température ne s'en trouvait pas affecté.

3.2.2 Profils de température dans le réacteur de PECVD

Des profils de température ont été mesurés par CARS dans le réacteur de PECVD. Toutes les mesures sont effectuées en H_2 pur. On étudie ici l'influence des paramètres de la décharge susceptibles de modifier le profil de température entre les électrodes. Ces paramètres sont la pression, la température, et la puissance électrique injectée dans le plasma.

3.2.2.b Influence de la puissance injectée dans le plasma

Afin d'évaluer l'influence de la dissipation de puissance dans le plasma, des profils de température ont été mesurés par CARS dans une décharge de H_2 pour des puissances RF délivrées par le générateur de 10 W et 50 W, dans les conditions suivantes: pression de 1 Torr, température de l'électrode chaude $T_s = 573$ K et débit de gaz de 100 sccm. Les puissances RF couplées au plasma sont respectivement de 7.5 W et 37.5 W dans ces conditions. Les résultats sont reportés sur la *figure 3.7*. Le profil de température calculé à 0 W (avec des coefficients d'accommodation $\alpha_0 = 0.09$ et $\alpha_1 = 0.12$) a été ajouté sur la figure, afin de mettre en évidence la contribution du plasma au profil de température. Il apparaît que lorsque la puissance injectée dans le plasma augmente, le gaz est chauffé, tout comme la surface froide, et le profil de température s'en trouve modifié.

Les problèmes de dissipation de puissance, de chauffage et de refroidissement rotationnel et vibrationnel ont été étudiés par Perrin [Perrin93, Perrin94b]. La puissance RF injectée dans la décharge est essentiellement couplée aux électrons. Ceux-ci effectuent des collisions inélastiques où ils dissipent leur énergie en excitation rovibrationnelle des molécules, ainsi qu'en excitation électronique conduisant à l'émission de photons, à l'ionisation, ou à la dissociation en atomes. Ces atomes "chauds" (quelques eV) résultant de la dissociation relaxent rapidement leur énergie dans le gaz, conduisant à une excitation supplémentaire de la vibration (20-30%) et de la rotranslation (70-80%). En outre, les espèces réactives dans leur état fondamental rajoutent encore de l'excitation vibrationnelle et rotranslationnelle par des réactions exothermiques pendant leur diffusion vers les parois. L'énergie vibrationnelle est soit évacuée par diffusion et accommodation sur les parois, soit transférée en énergie de rotation-translation par transfert V-RT. D'autres phénomènes, comme la désexcitation de la vibration par impact électronique, par les réactions chimiques, par le rayonnement IR et même par la pyrolyse des molécules, jouent un rôle dans le bilan de dissipation de puissance. Finalement, l'énergie de rotranslation est évacuée par diffusion et accommodation sur les parois. La fraction de puissance RF restante est évacuée vers les parois soit par rayonnement UV-visible ou IR, bombardement ionique ou réactions exothermiques ou désexcitation d'espèces réactives.

Le modèle a été utilisé pour déterminer la fraction F_T de la puissance RF injectée dans le plasma qui contribue à chauffer le gaz. Cette valeur est déterminée par ajustement, de manière à ce que le profil calculé colle au mieux au profil mesuré. Les profils calculés ont été ajoutés sur la *figure 3.7*. Dans la condition basse puissance ($W_{eff} = 7.5$ W), on a obtenu $F_T = 0.4$, tandis que dans la condition forte puissance ($W_{eff} = 37.5$ W), la valeur obtenue est $F_T = 0.35$. La légère décroissance de F_T lorsque W_{eff} augmente est en accord avec le fait que le

bombardement ionique et l'excitation électronique deviennent plus importants lorsque la tension RF augmente.

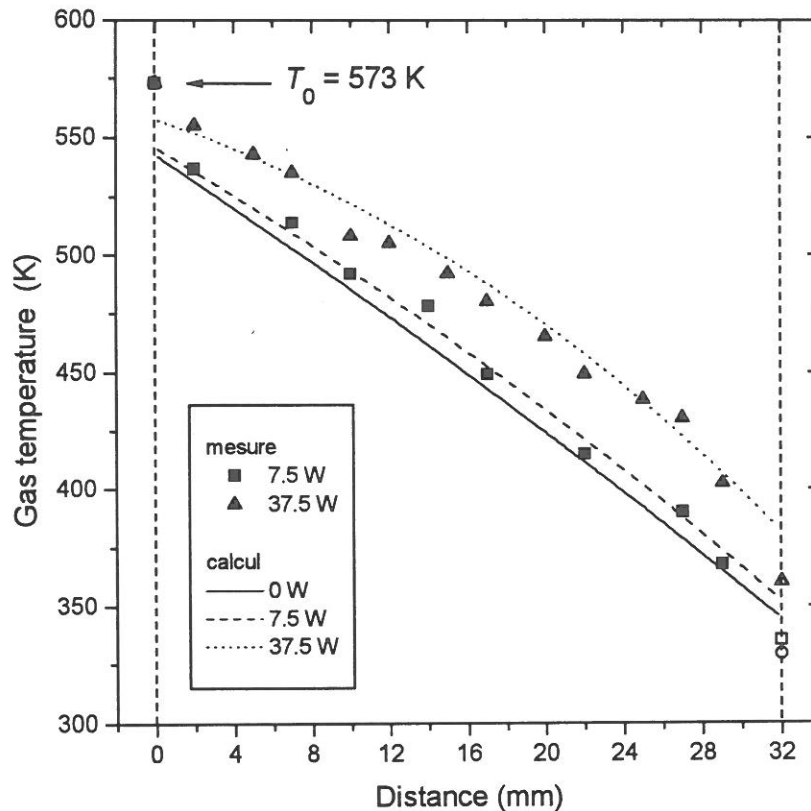


figure 3.7: Profils de température mesurés (symboles) et calculés (traits continus) dans le réacteur de PECVD pour différentes valeurs de puissances couplées dans une décharge de H_2 à 1 Torr.

Dans une autre expérience, la température T au centre du plasma a été mesurée en fonction de la puissance RF injectée dans une décharge d'hydrogène à 0.5 Torr, sans chauffage externe de l'électrode. Dans ce cas, la variation de la température T_0 de l'électrode à la masse est contrôlée en permanence. On a reporté sur la figure 3.8 l'évolution de la différence de température $T - T_0$ en fonction de la puissance W_{eff} couplée au plasma. En injectant dans le modèle la valeur de T_0 (qui augmente de 292 K à 364 K) on reproduit dans chaque condition la valeur mesurée de T en ajustant F_T . Les résultats sont donnés sur la figure 3.8. Comme précédemment, on observe que F_T décroît légèrement lorsque W_{eff} augmente. De plus, on note que $F_T \approx 0.2$ pour $W_{eff} \approx 37.5$ W alors qu'on avait trouvé $F_T = 0.35$ pour la même puissance dans l'expérience précédente. Ceci est dû à la diminution de pression du gaz (0.5 Torr au lieu de 1 Torr), qui réduit la probabilité des collisions élastiques et inélastiques électron-molécule et des collisions ion-molécule, d'où une augmentation de la fraction de puissance $(1 - F_T)$ directement évacuée vers les parois par bombardement ionique ou par les espèces réactives.

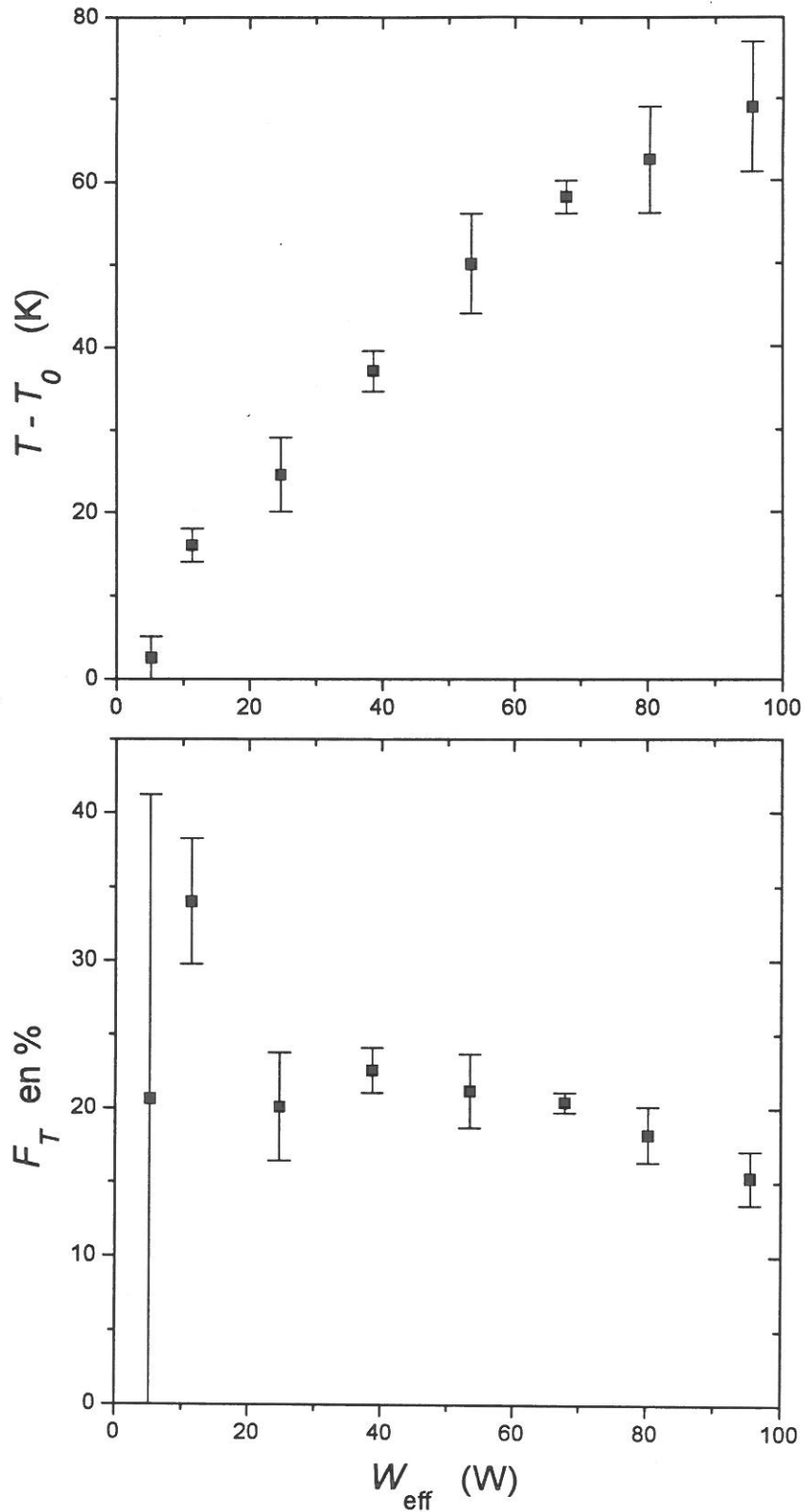


figure 3.8: a) Différence entre la température T au centre du plasma et la température T_0 de l'électrode à la masse en fonction de la puissance RF couplée au plasma dans une décharge de H_2 à 0.5 Torr. b) Pourcentage de la puissance RF couplée contribuant à chauffer le gaz déduit du modèle pour reproduire les résultats de a).

3.3 Calcul du profil de température dans les mélanges SiH_4/H_2

Dans les mélanges SiH_4/H_2 , l'accommodation d'énergie est dominée par les molécules de silane, d'une part parce que leur capacité calorifique est plus grande que celle des molécules d'hydrogène, d'autre part parce que la probabilité d'accommodation pour le silane est supposée être proche de l'unité (alors que celle de H_2 est inférieure à 0.2), si on considère sa masse et la possibilité de transferts RT-V sur la surface en cours de croissance d'un film de a-Si:H.

On suppose donc que pour le silane: $\alpha_V = \alpha_{RT} = 0.5$, qui est la probabilité de transferts V-V des collisions $\text{SiH}_4\text{-SiH}_4$ [Hetzler].

Des profils de température dans le silane ont été calculés pour deux conditions de pression (0.068 Torr et 0.3 Torr), et pour une température de surface chaude (porte-substrat) $T_s = 300^\circ\text{C} = 573\text{ K}$. Lorsqu'un substrat est placé dans le réacteur, on a estimé que la température de surface "vue" par le plasma est alors de $250^\circ\text{C} = 523\text{ K}$.

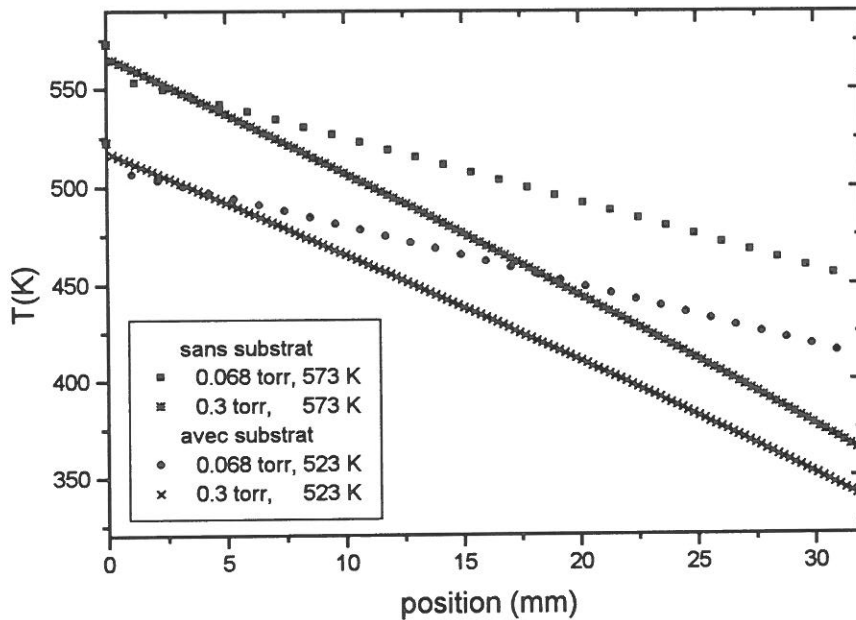


figure 3.9: Profils de température calculés en l'absence de plasma dans SiH_4 à 0.068 Torr et 0.3 Torr, avec et sans substrat.

Les profils de température calculés en présence et en l'absence de substrat sont présentés sur la figure 3.9. Ces profils seront utilisés dans les modèles électrique (cf. chapitre 4) et physico-chimique (cf. chapitre 5).

Chapitre 4

Aspect électrique

Ce chapitre traite de l'aspect électrique des plasmas, tant du point de vue expérimental que du point de vue de la modélisation.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la modélisation électrique des plasmas. Comme nous l'avons dit dans le chapitre 1, notre choix s'est porté sur un modèle fluide 2D avec équation d'énergie pour les électrons. Les hypothèses, les équations et les paramètres utilisés dans le modèle seront discutés en détail.

Dans la seconde partie de ce chapitre, on présente les mesures de spectroscopie d'émission, qui traduisent le dépôt d'énergie des électrons à travers la décharge, dans deux gaz simples: l'hydrogène et l'hélium. Dans un premier temps, on présente des mesures de profils d'émission résolues spatialement entre les deux électrodes de notre réacteur. Ces résultats font apparaître des comportements très différents pour les deux gaz étudiés. Ils mettent en évidence le phénomène de "double-couche" dans les plasmas d'hydrogène, caractérisé par la présence de deux pics d'émission au voisinage de chaque électrode (d'où le terme de double-couche). Afin de mieux comprendre les mécanismes responsables de la formation de ces double-couches dans les plasmas dominés par l'hydrogène, nous avons effectué des mesures d'émission optique résolues spatio-temporellement (la composante temporelle correspondant à l'évolution du profil spatial au cours de la période radiofréquence). On présentera une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus à l'aide du modèle électrique.

Dans la troisième partie de ce chapitre, on utilise le modèle électrique pour calculer les fonctions sources de création de radicaux par dissociation des molécules neutres stables par impact électronique dans les mélanges SiH_4/H_2 . On montre l'intérêt de la prise en compte de l'équation d'énergie dans des conditions à très basse pression. Les comparaisons modèle/expérience concernant des profils d'émission, la tension d'autopolarisation et la puissance électrique couplée au plasma permettent de valider le modèle.

4.1 Description du modèle fluide 2D avec équation d'énergie pour les électrons

Ce modèle a été développé par J.P Boeuf du CPAT de Toulouse [Boeuf95]. Nous avons modifié le code afin de prendre en compte un mélange de deux gaz (H_2 et SiH_4).

Le modèle fluide bidimensionnel est une description autocohérente des décharges RF basse pression à deux dimensions dans l'espace, permettant de tenir compte de la géométrie des électrodes. Il consiste en la résolution des équations de transport des particules chargées couplées à l'équation de Poisson pour le champ électrique.

4.1.1 Equations de base

Le modèle est constitué des équations de transport des particules chargées couplées à l'équation de Poisson. Les équations de transport correspondent aux divers moments de l'équation de Boltzmann. On rappelle que les trois premiers moments (équation de continuité ou de conservation de la masse, équation de conservation de la quantité de mouvement et équation de conservation de l'énergie) sont obtenus en multipliant l'équation de Boltzmann par $(1, mv, 1/2 mv^2)$ et en intégrant dans l'espace des vitesses. Le transport des électrons est décrit par les trois premiers moments de la l'équation de Boltzmann, tandis que celui des ions est décrit par les deux premiers moments. Le couplage de ces équations avec l'équation de Poisson pour l'obtention du champ électrique est effectuée de façon autocohérente.

On a choisi de prendre en compte l'équation de conservation d'énergie pour les électrons afin d'être plus rigoureux, car si l'énergie gagnée par les ions dans le champ électrique est dissipée localement, l'hypothèse de l'équilibre local n'est plus vraie pour les électrons, qui du fait de leur grande mobilité, peuvent gagner de l'énergie et la dissiper plus loin, notamment pour les électrons proche de la lisière de gaine, où le champ électrique est très fort. Ce phénomène de transport d'énergie par les électrons est d'autant plus important que la pression est basse (ce qui est notre cas). A haute pression, les collisions sont si nombreuses que l'hypothèse de l'équilibre local est valable pour les électrons comme pour les ions.

4.1.1.a Electrons

Les équations de base pour les électrons sont les suivantes:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (n_e \bar{v}_e) = S_e$$

$$\frac{\partial n_e \bar{v}_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot n_e \bar{v}_e \bar{v}_e + \frac{1}{m_e} \bar{\nabla} P_e = -\frac{e}{m_e} \bar{E} n_e - n_e \bar{v}_e \nu_{m,e}$$

$$\frac{\partial W_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\bar{v}_e W_e) + \bar{\nabla} \cdot (P_e \bar{v}_e) + \bar{\nabla} \cdot \bar{Q}_e = -e \bar{E} n_e \bar{v}_e - n_e \varepsilon_e \nu_{\varepsilon,e}$$

n_e est la densité électronique, v_e la vitesse moyenne, P_e la pression électronique (ce tenseur de pression est supposé isotrope et scalaire dans ces équations: $P_e = n_e k T_e$ où T_e est la température électronique), Q_e est le flux de chaleur, W_e est la densité d'énergie totale:

$$W_e = n_e \left(\frac{1}{2} m_e v_e^2 + \frac{3}{2} k T_e \right). \nu_{m,e} \text{ et } \nu_{\varepsilon,e} \text{ sont respectivement les fréquences moyennes de transfert}$$

de quantité de mouvement et de transfert d'énergie par les différents processus de collisions inélastiques (les pertes d'énergie par collisions élastiques étant négligées dans l'équation de transport de l'énergie). E est le champ électrique et ε_e est l'énergie moyenne des électrons.

Le terme source S_e de l'équation de continuité fait intervenir:

- des termes de création par:
 - ionisation: $e^- + B \rightarrow B^+ + 2e^-$ (terme source $n_e \nu_i$ ou $n_e N_B k_i$)
 - détachement: $e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$ (terme source $n_e \nu_d$ ou $n_e n_n k_{en}$)
- des termes de destruction par:
 - attachement: $e^- + A \rightarrow A^-$ (terme source $-n_e \nu_a$ ou $-n_e N_A k_a$)
 - recombinaison électron - ion positif: $e^- + B^+ \rightarrow B$ (terme source $-n_e \nu_{rec}$ ou $-n_e n_p k_{ep}$)

où on a noté:

- n_e, n_p et n_n les densités des électrons, des ions positifs et des ions négatifs
- ν_i, ν_d, ν_a , et ν_{rec} les fréquences d'ionisation, de détachement, d'attachement et de recombinaison électron - ion positif
- k_i, k_{en}, k_a et k_{ep} les constantes de réaction d'ionisation, de détachement, d'attachement et de recombinaison électron - ion positif

Finalement, on peut écrire:

- dans le cas d'un gaz électronégatif: $S_e = n_e (\nu_i - \nu_a) - k_{ep} n_e n_p + k_{en} n_e n_n$
- dans le cas d'un gaz électropositif: $S_e = n_e \nu_i - k_{ep} n_e n_p$

4.1.1.b Ions

Pour les ions positifs ou négatifs, on ne retient que les deux premiers moments de l'équation de Boltzmann, soit:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (n_i \bar{v}_i) = S_i$$

$$\frac{\partial n_i \bar{v}_i}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot n_i \bar{v}_i \bar{v}_i + \frac{1}{m_i} \bar{\nabla} P_i = \pm \frac{e}{m_i} \bar{E} n_i - n_i \bar{v}_i \nu_{m,i}$$

(signe + pour les ions positifs et signe - pour les ions négatifs)

n_i est la densité ionique, \bar{v}_i la vitesse moyenne, P_i la pression ionique (ce tenseur de pression est supposé isotrope et scalaire dans ces équations: $P_i = n_i k T_i$ où T_i est la température ionique).

$\nu_{m,i}$ est la fréquence moyenne de transfert de quantité de mouvement.

Pour les ions positifs, le terme source S_i de l'équation de continuité fait intervenir:

• des termes de création par:

- ionisation: $e^- + B \rightarrow B^+ + 2e^-$ (terme source $n_e \nu_i$ ou $n_e N_B k_i$)

• des termes de destruction par:

- recombinaison électron - ion positif: $e^- + B^+ \rightarrow B$ (terme source $-n_e \nu_{rec}$ ou $-n_e n_p k_{ep}$)

- recombinaison mutuelle ion négatif - ion positif: $A^- + B^+ \rightarrow AB$ (terme source $-n_n \nu_{reclmut}$ ou $-n_n n_p k_{np}$)

Pour les ions négatifs, le terme source S_i de l'équation de continuité fait intervenir:

• des termes de création par:

- attachement: $e^- + A \rightarrow A^-$ (terme source $n_e \nu_a$ ou $n_e N_A k_a$)

• des termes de destruction par:

- détachement: $e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$ (terme source $n_e \nu_d$ ou $n_e n_n k_{en}$)

- recombinaison mutuelle ion négatif - ion positif: $A^- + B^+ \rightarrow AB$ (terme source $-n_e \nu_{reclmut}$ ou $-n_n n_p k_{np}$)

où on a utilisé les mêmes notations que pour les termes sources électroniques, plus $\nu_{reclmut}$ la fréquence de recombinaison mutuelle ion négatif - ion positif et k_{np} la constante de réaction associée.

4.1.2 Hypothèses et simplifications

4.1.2.a Equation de transport de la quantité de mouvement

On fait l'approximation de la représentation dérive-diffusion (RDDF) du flux de particules chargées, qui consiste à négliger les deux premiers termes de l'équation de transport de la quantité de mouvement, aussi bien pour les électrons que pour les ions:

- les termes $\frac{\partial n_e \bar{v}_e}{\partial t}$ et $\frac{\partial n_i \bar{v}_i}{\partial t}$ sont négligés devant les termes $n_e \bar{v}_e v_{m,e}$ et $n_i \bar{v}_i v_{m,i}$. Cette approximation est justifiée si la variation temporelle du flux de particules (qui suit la variation de l'excitation RF) est faible devant la fréquence d'échange de quantité de mouvement (fréquence de collision entre particules), c'est à dire si les fréquences de transfert de quantité de mouvement $\nu_{m,e} = e / (m_e \mu_e)$ et $\nu_{m,i} = e / (m_i \mu_i)$ sont grandes devant la fréquence RF excitatrice ($\omega = 2\pi f = 8.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ avec $f = 13.56 \text{ MHz}$ dans notre cas).

En utilisant les valeurs des mobilités réduites à fort champ (valeurs de $\mu_e P$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ de 10^6 , 3×10^5 et 10^5 pour He, H₂ et SiH₄ respectivement), les fréquences de transfert de quantité de mouvement pour les électrons dans les trois gaz pour différentes pressions sont:

	$P = 0.05 \text{ Torr}$	$P = 0.1 \text{ Torr}$	$P = 0.3 \text{ Torr}$	$P = 0.5 \text{ Torr}$	$P = 1 \text{ Torr}$
He				8.8×10^8	1.8×10^9
H ₂		5.9×10^8	1.8×10^9	2.9×10^9	5.9×10^9
SiH ₄	8.8×10^8	1.8×10^9	5.3×10^9	8.8×10^9	1.8×10^{10}

On constate donc que dans les zones à fort champ, l'hypothèse est toujours valable. Cependant lorsque le champ est faible, la mobilité électronique peut devenir très grande, et l'hypothèse est alors limite.

Pour les ions, dont la mobilité est typiquement 1000 fois plus faible que celle des électrons, mais dont la masse est $M \times 1835$ fois plus grande que celle des électrons (M étant la masse de l'ion considéré), l'approximation reste valable pour les ions légers, et devient plus limite pour les ions lourds.

- les termes $\bar{\nabla} \cdot n_e \bar{v}_e \bar{v}_e$ et $\bar{\nabla} \cdot n_i \bar{v}_i \bar{v}_i$ sont négligés devant les termes $\frac{1}{m_e} \bar{\nabla} P_e$ et $\frac{1}{m_i} \bar{\nabla} P_i$ ce qui revient à négliger l'énergie cinétique dirigée devant l'énergie thermique. Cette approximation est justifiée en régime collisionnel pour les électrons, mais est plus douteuse pour les ions positifs dans la gaine car ces derniers ont alors une vitesse de dérive nettement plus grande que leur vitesse thermique.

L'équation de transport de la quantité de mouvement pour les électrons devient alors:

$$\frac{1}{m} \vec{\nabla} P_e = -\frac{e}{m} \vec{E} n_e - n_e \vec{v}_e v_m$$

Puisque $\varepsilon_e = \frac{3}{2} kT_e$, on a $P_e = n_e kT_e = \frac{2}{3} n_e \varepsilon_e$

Donc: $\frac{1}{m v_m} \frac{2}{3} \vec{\nabla} (n_e \varepsilon_e) = -\frac{e}{m v_m} \vec{E} n_e - n_e \vec{v}_e$

Soit: $\frac{1}{m v_m} \frac{2}{3} (n_e \vec{\nabla} \varepsilon_e + \varepsilon_e \vec{\nabla} n_e) = -\frac{e}{m v_m} \vec{E} n_e - n_e \vec{v}_e$

Or $\mu_e = \frac{e}{m v_m}$ et on fait l'approximation $\frac{D_e}{\mu_e} = \frac{\varepsilon_c}{e} \approx \frac{kT_e}{e}$ donc $D_e = \frac{kT_e}{m v_m} = \frac{2}{3} \varepsilon_e \frac{\mu_e}{e}$

(on montre en annexe 1 l'effet de l'approximation qui consiste à assimiler l'énergie caractéristique ε_c à kT_e en comparant à $2/3$ le rapport $eD_e/(\mu_e \varepsilon_e)$ en fonction du champ réduit E/P).

D'où $D_e \vec{\nabla} n_e + \frac{1}{m v_m} \frac{2}{3} n_e \vec{\nabla} \varepsilon_e = -\mu_e \vec{E} n_e - n_e \vec{v}_e$

Si on néglige le second terme l'équation serait:

$$n_e \vec{v}_e = -\mu_e \vec{E} n_e - D_e \vec{\nabla} (n_e)$$

Dans la présente étude, on ne le néglige pas et l'équation s'écrit:

$$n_e \vec{v}_e = -\mu_e \vec{E}' n_e - D_e \vec{\nabla} (n_e) \text{ avec } \vec{E}' = \vec{E} + \frac{2}{3} \vec{\nabla} \varepsilon_e$$

Pour les ions, avec les mêmes approximations, on obtient:

$$n_i \vec{v}_i = \pm \mu_i \vec{E} n_i - D_i \vec{\nabla} (n_i) \text{ (signe + pour les ions positifs et signe - pour les ions négatifs)}$$

4.1.2.b Equation de transport de l'énergie des électrons

L'énergie cinétique (dirigée) est négligée devant l'énergie thermique, ce qui implique $W_e = n_e \varepsilon_e$

Contrairement à l'équation de transport de la quantité de mouvement, le terme en $\partial/\partial t$ est conservé, car le temps de relaxation de l'énergie est plus grand que celui de la quantité de mouvement, d'où une fréquence d'échange d'énergie plus petite que celle de la quantité de

mouvement, qui risque d'être du même ordre de grandeur que la fréquence RF du champ électrique.

L'équation de transport de l'énergie devient alors:

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_e n_e \varepsilon_e) + \vec{\nabla} \cdot (n_e k T_e \vec{v}_e) + \vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_e = -e \vec{E} n_e \vec{v}_e - n_e \varepsilon_e \nu_e$$

Puisque $kT_e = \frac{2}{3} \varepsilon_e$, on a alors:

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \frac{5}{3} \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_e n_e \varepsilon_e) + \vec{\nabla} \cdot \vec{Q}_e = S_e$$

Le membre de droite, que l'on a noté S_e est le terme source de l'équation d'énergie. Il contient un terme de gain d'énergie sous l'action du champ, et un terme de perte d'énergie par collisions.

Q_e est le flux de chaleur, que l'on suppose proportionnel au gradient de température:

$$\vec{Q}_e = -\kappa_e \vec{\nabla} T_e$$

Le facteur de proportionnalité est le coefficient de conductivité thermique κ_e des électrons

dans le gaz donné par $\kappa_e = \frac{5}{2} k n_e D_e$ [Barnes]. Cette formule est cohérente avec la conductivité thermique pour une molécule neutre donnée dans le chapitre 3 par $\kappa_T = D_T C_p m n$ avec $C_p = 5/2 \times k/m$ pour les électrons.

L'équation de transport de l'énergie s'écrit alors:

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{5}{3} n_e \varepsilon_e \vec{v}_e - \frac{5}{2} k n_e D_e \vec{\nabla} T_e \right) = S_e$$

Si on remplace (kT_e) par $(2/3 \varepsilon_e)$, il vient:

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{5}{3} n_e \varepsilon_e \vec{v}_e - \frac{5}{3} n_e D_e \vec{\nabla} \varepsilon_e \right) = S_e$$

4.1.3 Equations du modèle

Après les simplifications décrites précédemment, les équations de transport pour les particules chargées s'écrivent de la manière suivante:

Pour les électrons (équations de transport de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie):

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_e \vec{v}_e) = S_e$$

$$n_e \vec{v}_e = -n_e \mu_e \vec{E}' - D_e \vec{\nabla} n_e \text{ avec } \vec{E}' = \vec{E} + \frac{2}{3} \varepsilon_e$$

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{5}{3} n_e \varepsilon_e \vec{v}_e - \frac{5}{3} n_e D_e \vec{\nabla} \varepsilon_e \right) = S_\varepsilon$$

A noter que les équations de transport de la matière et de la quantité de mouvement peuvent être regroupées en une seule équation:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-n_e \mu_e \vec{E}' - D_e \vec{\nabla} n_e) = S_e$$

Pour les ions (équations de transport de la matière et de la quantité de mouvement):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{v}_i) = S_i$$

$$n_i \vec{v}_i = \pm n_i \mu_i \vec{E} - D_i \vec{\nabla} n_i \text{ (signe - pour } i = n \text{ et signe + pour } i = p)$$

Comme pour les électrons, les équations de transport de la matière et de la quantité de mouvement peuvent être regroupées en une seule équation:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\pm n_i \mu_i \vec{E} - D_i \vec{\nabla} n_i) = S_i$$

Pour le champ électrique (équation de Poisson):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{e}{\varepsilon_0} (n_p - n_n - n_e) \text{ ou puisque } \vec{E} = -\vec{\nabla} V, \Delta V = -\frac{e}{\varepsilon_0} (n_p - n_n - n_e)$$

4.1.3.a Conditions aux limites

Pour les équations de transport:

Pour le flux d'électrons dirigé vers une paroi, on néglige le courant de dérive-diffusion devant le courant thermique:

$$\Gamma_e = n_e \frac{(v_e)_{th}}{4} \text{ où } (v_e)_{th} \text{ est la vitesse moyenne thermique des électrons, donnée par}$$

$$(v_e)_{th} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$$

Il faut souligner ici que nous avons supposé une fonction de distribution électronique isotrope au voisinage de la paroi (induite par les phénomènes de transport dans la gaine). Pour des espèces neutres, la paroi entraîne une anisotropie de leur fonction de distribution qui conduit à

une condition aux limites du type $\Gamma = n \frac{v_{th}}{4} \frac{\beta}{1-\beta/2}$ (cf. chapitre 5), qui devient $\Gamma = n \frac{v_{th}}{2}$ pour des molécules dont la probabilité de perte à la paroi vaut $\beta=1$.

Le flux d'énergie électronique est pris égal à:

$$Q_e = n_e \frac{(v_e)_{th}}{4} (2kT_e) = n_e \varepsilon_e \frac{(v_e)_{th}}{4} \times \frac{4}{3}$$

Pour le flux d'ions sur les parois, on néglige le courant thermique car $T_i \approx T$ qui est faible, et on néglige le courant de diffusion devant le courant de dérive:

$$\Gamma_i = n_i \mu_i E_{\perp} \text{ (où } E_{\perp} \text{ est le champ électrique orthogonal à la paroi)}$$

Nous utiliserons cette approximation, bien qu'elle soit en contradiction avec celle faite implicitement dans l'équation de transfert de quantité de mouvement, où on admet que l'énergie thermique est grande devant l'énergie de dérive.

Pour l'équation de Poisson:

Dans le cas de parois métalliques (qui est le cas présent), les conditions aux limites pour le potentiel se limitent à:

$$V(\text{électrode à la masse}) = 0$$

$$V(\text{électrode RF}) = V_{RF} + V_{DC}$$

où V_{RF} est le potentiel RF périodique et V_{DC} le potentiel d'autopolarisation lentement variable qui s'établit sur la capacité simulant la capacité présente dans le système d'accord d'impédance intercalée entre le générateur et l'électrode RF (voir la *figure 4.1*). La valeur typique de cette capacité est de 50 pF.

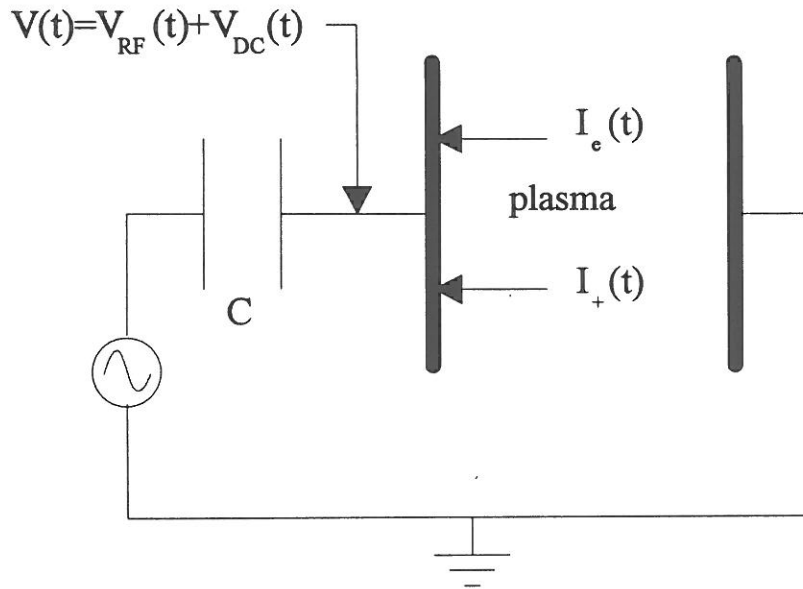


Figure 4.1: circuit électrique

La variation de charge sur la capacité est donnée par: $d\bar{Q} = C d\bar{V}_{DC}(t) = (\bar{I}_e(t) + \bar{I}_+(t))dt$

on a donc: $d\bar{V}_{DC}(t) = \frac{1}{C}(\bar{I}_e(t) + \bar{I}_+(t))dt$

Or on a aussi $d\bar{V}_{DC}(t) = dV(t) - dV_{RF}(t)$

donc la variation de potentiel entre deux instants est donnée par la relation suivante:

$dV(t) = dV_{RF}(t) + \frac{1}{C}(\bar{I}_e(t) + \bar{I}_+(t))dt$, et la tension d'autopolarisation est déduite par la

relation $V_{DC}(t) = V(t) - V_{RF}(t)$

4.1.3.b Traitement numérique

Le schéma de discrétisation numérique des équations de dérive-diffusion adopté est un schéma exponentiel de Scharfetter-Gummel [Scharfetter]. On utilise dans ce modèle une méthode de résolution explicite, c'est à dire que l'on résoud les équations de transport et l'équation de Poisson successivement, et non simultanément comme le ferait une méthode de résolution implicite. La méthode explicite implique une contrainte sur le pas de temps, qui doit être inférieur au temps caractéristique de relaxation diélectrique et satisfaire la relation:

$$\delta t \leq \frac{1}{\frac{e}{\epsilon_0} (n_e \mu_e + n_i \mu_i)}$$

A 13.56 MHz, le nombre de pas de temps nécessaire pour couvrir une période RF est typiquement inférieur à 500 (il peut même être inférieur à 100 dans le cas d'un gaz pur à haute pression).

L'équation de Poisson est résolue à chaque pas de temps en utilisant une méthode de surrelaxations successives.

L'organigramme simplifié du traitement des équations du modèle fluide 2D est représenté en *figure 4.2*. On ne fait pas l'hypothèse du champ électrique local, c'est à dire que l'on prend en compte le fait que l'énergie acquise par les électrons n'est pas dissipée sur place ou règne un champ E . On introduit pour cela un champ effectif E^* , qui est déduit du paramètre de swarm $\epsilon_e = f(E/P)$ et sert à calculer tous les autres paramètres de swarm électroniques. Les paramètres de swarm électroniques, calculés en fonction de E/P dans l'annexe 1, sont donc exprimés dans le modèle fluide en fonction de l'énergie électronique ϵ_e , et non en fonction du champ électrique E local. L'inertie des ions est négligée dans le modèle, donc les paramètres de transport ioniques sont calculés à partir du champ électrique E local déduit de l'équation de Poisson. Leurs expressions peuvent être trouvées dans l'annexe 1.

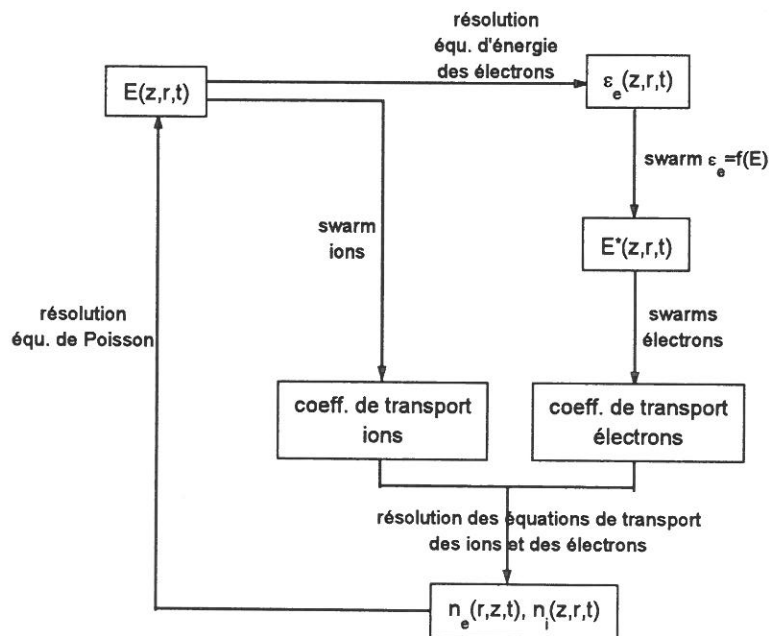


Figure 4.2: organigramme simplifié du traitement numérique du modèle fluide 2D avec équation d'énergie pour les électrons

4.1.3.c Traitement de l'équation d'énergie des électrons

Pour traiter les équations de manière analogue, l'équation de transport de l'énergie pour les électrons est ramenée sous la forme de l'équation de conservation de la masse:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (n_e \bar{v}_e) = S_e$$

c'est à dire, compte tenu de l'équation de conservation de la quantité de mouvement:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (-n_e \mu_e \bar{E}' - D_e \bar{\nabla} n_e) = S_e$$

En effet, l'équation de conservation de l'énergie pour les électrons s'écrit:

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\frac{5}{3} n_e \varepsilon_e \bar{v}_e - \frac{5}{3} n_e D_e \bar{\nabla} \varepsilon_e \right) = S_e$$

$$\text{Or } n_e \bar{v}_e = -n_e \mu_e \bar{E}' - D_e \bar{\nabla} n_e$$

$$\text{donc } \frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(-\frac{5}{3} n_e \varepsilon_e \mu_e \bar{E}' - \frac{5}{3} \varepsilon_e D_e \bar{\nabla} n_e - \frac{5}{3} n_e D_e \bar{\nabla} \varepsilon_e \right) = S_e$$

Soit finalement:

$$\frac{\partial n_e \varepsilon_e}{\partial t} + \frac{5}{3} \bar{\nabla} \cdot (-n_e \varepsilon_e \mu_e \bar{E}' - D_e \bar{\nabla} (n_e \varepsilon_e)) = S_e$$

Donc la résolution de l'équation de transport de l'énergie pour les électrons est la même que pour l'équation de transport de la matière avec les changements de variables suivants:

$$n_e \rightarrow n_e \varepsilon_e, \mu_e \rightarrow \mu_e \times \frac{5}{3}, D_e \rightarrow D_e \times \frac{5}{3} \text{ et } S_e \rightarrow S_e$$

Remarques:

Pour rester cohérent avec le traitement de la non-localité du champ électrique le terme de perte d'énergie (sous l'effet des collisions) du terme source de l'équation d'énergie n'est pas pris égal à $-n_e v_e \varepsilon_e$, mais à $en_e \bar{v}_e \cdot \bar{E}^*$, de sorte que lorsque la pression augmente, on retrouve l'hypothèse du champ électrique local $\bar{E} = \bar{E}^*$ et le terme source de l'équation d'énergie s'annule.

L'énergie moyenne des électrons ε_e est déduite en divisant la solution $n_e \varepsilon_e$ de l'équation d'énergie par la solution n_e de l'équation de transport des électrons.

4.1.4 Traitement de mélanges gazeux: application au mélange SiH₄/H₂:

Le modèle ayant été prévu initialement pour trois types de particules chargées (électrons, un type d'ion positif et un type d'ion négatif), nous l'avons adapté pour traiter des mélanges gazeux, comme par exemple le mélange SiH₄/H₂. Dans un tel mélange, on doit (au moins) considérer les deux ions positifs moyens issus des deux espèces neutres présentes.

Pour les mélanges SiH₄/H₂ on est donc amené à considérer quatre types de particules chargées:

- les électrons e⁻ (espèce 1)
- les ions positifs lourds "moyens" SiH_n⁺ (espèce 2)
- les ions négatifs lourds "moyens" SiH_n⁻ (espèce 3)
- les ions positifs légers "moyens" H₂⁺ (espèce 4)

Les équations de transport à traiter sont donc:

- 4 équations de conservation de la matière:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (n_j \bar{v}_j) = S_j \text{ pour } j = 1-4$$

- 4 équations de conservation de la quantité de mouvement:

$$n_j \bar{v}_j = +n_j \mu_j \bar{E} - D_j \bar{\nabla} n_j \text{ pour } j = 2 \text{ et } 4$$

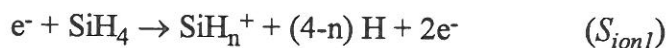
$$n_j \bar{v}_j = -n_j \mu_j \bar{E} - D_j \bar{\nabla} n_j \text{ pour } j = 1$$

$$n_j \bar{v}_j = -n_j \mu_j \bar{E} - D_j \bar{\nabla} n_j \text{ pour } j = 3$$

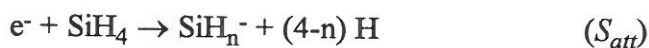
- l'équation de conservation de l'énergie des électrons

L'obtention des termes sources S_j pour chaque espèce j dépend des réactions entre particules chargées que l'on prend en compte dans le modèle. Celles-ci sont énumérées ci-dessous (avec la dénomination de leur terme source entre parenthèses).

ionisation:



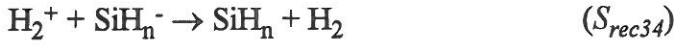
attachement:



détachement:



recombinaison mutuelle ion positif - ion négatif:



recombinaison électron - ion positif:



Les termes sources (en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) de création ou de destruction de particules chargées sont donc les suivants:

$$\text{ionisation SiH}_4: S_{ion1} = \alpha_1 \times v_{de} \times n_e$$

$$\text{ionisation H}_2: S_{ion2} = \alpha_2 \times v_{de} \times n_e$$

$$\text{attachement: } S_{att} = \eta \times v_{de} \times n_e$$

$$\text{détachement: } S_{det} = n(\text{SiH}_n^-) \times n_e \times k_{det}$$

$$\text{recombinaison ion positif lourd - électron: } S_{rec12} = n(\text{SiH}_n^+) \times n_e \times k_{rec12}$$

$$\text{recombinaison ion positif léger - électron: } S_{rec14} = n(\text{H}_2^+) \times n_e \times k_{rec14}$$

$$\text{recombinaison ion positif léger - ion négatif lourd: } S_{rec34} = n(\text{SiH}_n^-) \times n(\text{H}_2^+) \times k_{rec34}$$

$$\text{recombinaison ion positif lourd - ion négatif lourd: } S_{rec23} = n(\text{SiH}_n^-) \times n(\text{SiH}_n^+) \times k_{rec23}$$

Les coefficients α_1/P , α_2/P , η/P sont des paramètres de swarm fonctions du champ réduit E/P , dont l'obtention est détaillée dans l'annexe 1. Le calcul en fonction du champ réduit E/P de la constante de vitesse de réaction k_{det} pour le détachement est également explicité dans l'annexe 1.

Les constantes de vitesse de réaction pour les recombinaisons sont données (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) par des lois empiriques.

Dans le cas de la recombinaison ion positif (p) - ion négatif (n), on a:

$$k_{pn} = 5.34 \times 10^{-7} (EA)^{-0.4} m_r^{-1/2} (T_i / 300)^{-1/2} \text{ [Hickman]}$$

où m_r est la masse réduite des deux ions et EA l'affinité électronique du parent neutre de l'ion négatif (1.406 dans le cas de SiH_3 [Nimlos]).

Dans le cas de la recombinaison ion positif (p) - électron (e), on a:

$$k_{ep} = cte \times T_e^{-1/2}, \text{ avec } cte = 5 \times 10^{-8} \text{ pour } \text{H}_2^+ \text{ et } 10^{-7} \text{ pour } \text{SiH}_n^+.$$

Finalement, on tire les termes sources des équations de transport des particules chargées:

$$\text{pour les électrons: } S_1 = (S_{ion1} + S_{ion2}) - S_{att} - (S_{rec12} + S_{rec14}) + S_{det}$$

$$\text{pour les ions SiH}_n^+: S_2 = S_{ion1} - (S_{rec12} + S_{rec23})$$

$$\text{pour les ions SiH}_n^-: S_3 = S_{att} - (S_{rec23} + S_{rec34}) - S_{det}$$

$$\text{pour les ions H}_2^+: S_4 = S_{ion2} - (S_{rec14} + S_{rec34})$$

Remarque:

On calcule également des termes sources pour la dissociation de H_2 et SiH_4 (de la forme $S_{dis} = \alpha_d \times v_{de} \times n_e$) et pour l'émission de certaines raies correspondant à la desexcitation d'espèces excitées H, H_2 ou SiH (de la forme $S_{émi} = \alpha_e \times v_{de} \times n_e$). L'obtention des coefficients α_d et α_e est détaillée en annexe 1.

4.1.5 Calcul de la puissance effective couplée au plasma

La puissance couplée au plasma peut être calculée de deux manières: à partir du circuit extérieur, ou bien à partir des densités de courant et du champ à l'intérieur de la décharge.

❶ Calcul à partir du circuit extérieur:

En régime quasi-stationnaire de la décharge (autopolarisation et densités moyennes stabilisées) on peut écrire:

$$W_{eff} = \frac{1}{T} \int_0^T W(t) dt = \frac{1}{T} \int_0^T I(t) V_{RF}(t) dt$$

❷ Calcul à partir des densités de courant et du champ à l'intérieur de la décharge

La densité de puissance moyenne en $W.m^{-3}$ est donnée par:

$$\rho(r, z) = \frac{1}{T} \int_0^T (\vec{j}_t \cdot \vec{E}) dt$$

Dans un plasma occupant un volume V , la puissance effective moyenne couplée est donc:

$$W_{eff} = \int_V \rho(r, z) dV$$

Dans le cas particulier d'une géométrie cylindrique de hauteur L et de rayon R , on a:

$$W_{eff} = \int_0^L \int_0^R \rho(r, z) 2\pi r dr dz$$

Nous avons adopté la première méthode de calcul, que nous avons intégrée dans le code numérique.

4.2 Etudes des décharges H₂ et He

4.2.1 Spectroscopie d'émission résolue spatialement

Des mesures de spectroscopie d'émission sont effectuées dans des décharges d'hydrogène pur, d'hélium pur, ainsi que dans des mélanges H₂/CH₄/SiH₄. Les espèces excitées que nous avons observées aux cours de cette étude sont répertoriées dans le *tableau 4.1*. Dans le cas des profils spatiaux présentés dans cette étude, l'électrode RF est choisie comme position 0, et la distance interélectrodes est de 32 mm pour les profils effectués en décharge asymétrique, et de 30 mm pour les profils effectués en décharge symétrisée.

espèce	transition	longueur d'onde (nm)	durée de vie (ns)	seuil en énergie (eV)
H	n=3 → n=2 (H _α)	656.2	15	16.6 pour H ₂ 21.3 pour CH ₄ 20.0 pour SiH ₄
H ₂	d ³ Π _u → a ³ Σ _g ⁺ (Fülcher)	622.4	29	13.8
SiH	A ² Δ → X ² Π	414.2	550	11.0
CH	A ² Δ → X ² Π	432.4	350	12.2
He	3 ³ D → 2 ³ P ⁰	587.6	14.2	22.5

tableau 4.1: espèces excitées observées en spectroscopie d'émission.

Les profils d'émission de H_α et H₂ Fülcher dans une décharge asymétrique d'hydrogène pur sont représentés en *figure 4.3*. Les conditions de décharge sont une pression de 0.5 Torr, une tension RF de 190 V, et une puissance électrique couplée de 5 W. Dans ces conditions, la décharge est en régime α, c'est à dire que les électrons gagnent de l'énergie en lisière de gaine, en étant accélérés vers le coeur de la décharge par le champ électrique lors de la phase cathodique d'expansion de la gaine du cycle RF. Ce phénomène est appelé "wave-riding" (effet de surf) [Kushner86, Belenguer90]. L'illustration de ce phénomène peut être visualisée en *figure 4.4* où ont été représentées les positions moyennes des gaines dans une décharge symétrique au cours de la période RF $T = 73.75$ ns à 13.56 MHz. On voit que sur l'électrode RF (position 0), il n'y a pas de gaine au temps 0, la gaine se construit (phase d'expansion) pour devenir maximale à $T/2$, et disparaît (phase de contraction) pour ne plus exister à T . Il est clair que c'est lors de la phase d'expansion de gaine, lorsque la vitesse d'expansion est maximale (c'est à dire à $T/4$) que les électrons sont le plus accélérés par le champ, et sont alors capables d'exciter et/ou d'ioniser. Sur l'électrode à la masse, la gaine est maximale au temps 0, se

contracte pour disparaître à $T/2$ et se développe (expansion) jusqu'à T où elle est à nouveau maximale. C'est donc à $3T/4$, où la vitesse d'expansion est maximale, que les électrons sont le plus accélérés.

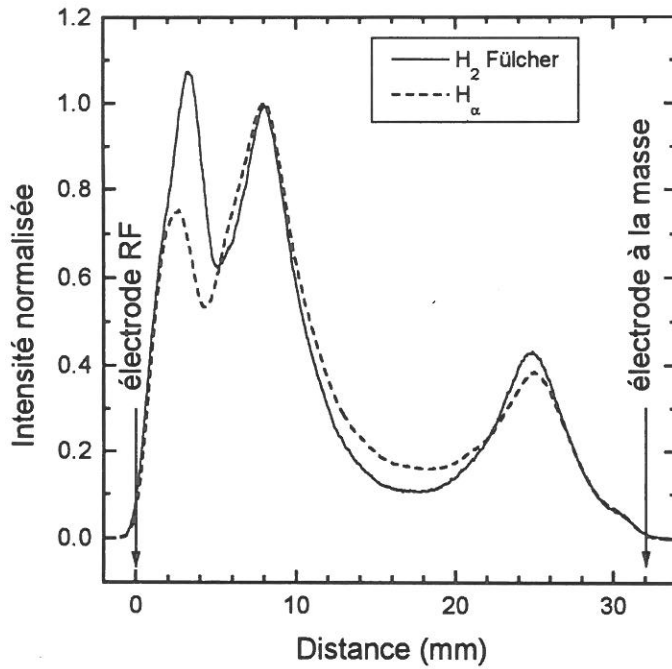


Figure 4.3: profils d'émission de H_α et H_2 Fülcher normalisés sur le second pic dans une décharge d'hydrogène pur à 0.5 Torr, 190 V, 5 W couplés au plasma.

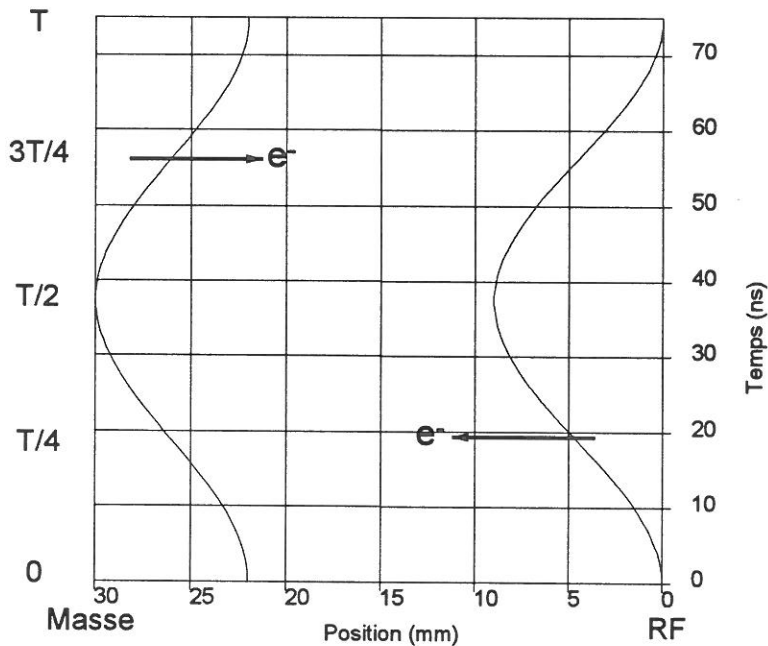


Figure 4.4: positions moyennes des gaines au cours d'une période RF dans un plasma d'hydrogène à 0.5 Torr; avec la convention $V(t)=V_{RF}\times\cos(\omega t)$ sur l'électrode RF.

Deux pics d'émission sont observés en face de l'électrode RF, ce qu'on appelle une double-couche. Le second pic (le plus éloigné de l'électrode) correspond à la position moyenne de la lisière de gaine, caractéristique du phénomène de wave-riding. On le désignera par le nom de "pic normal".

L'amplitude du premier pic, que l'on appellera "pic de double-couche", est plus grande dans le cas de H₂ Fülcher que dans le cas de H_α. Ceci peut s'expliquer si on considère les sections efficaces d'excitation des niveaux supérieurs des transitions, et plus particulièrement les différences entre les valeurs des seuils en énergie pour la création des états excités correspondants à partir de molécules H₂ (16.6 eV pour H_α et 13.8 eV pour H₂ Fülcher).

La double-couche est aussi observée dans les mélanges gazeux dominés par l'hydrogène, comme en témoignent les résultats obtenus en décharge asymétrique présentés en *figure 4.5*. On a représenté le profil d'émission de H₂ Fülcher à 0.5 Torr dans différents mélanges gazeux: H₂ pur, H₂/CH₄(10%) et H₂/CH₄(10%)/SiH₄(1%). Les profils d'émission sont normalisés sur le second pic. Il apparaît une diminution du pic de double-couche quand quelques % de CH₄ et/ou de SiH₄ sont ajoutés dans l'hydrogène. Pour mieux comprendre ce phénomène, on a mesuré dans le mélange ternaire H₂/CH₄(10%)/SiH₄(1%) les profils des espèces excitées suivantes: H_α, H₂ Fülcher, SiH* et CH*. Les résultats correspondants, représentés sur la *figure 4.6*, montrent que les intensités relatives du pic de double-couche sont dans l'ordre inverse des seuils en énergie d'excitation des espèces détectées. Ces observations montrent clairement que la double-couche résulte d'une création locale par des électrons, qui excitent préférentiellement les niveaux qui ont les seuils en énergie les plus bas.

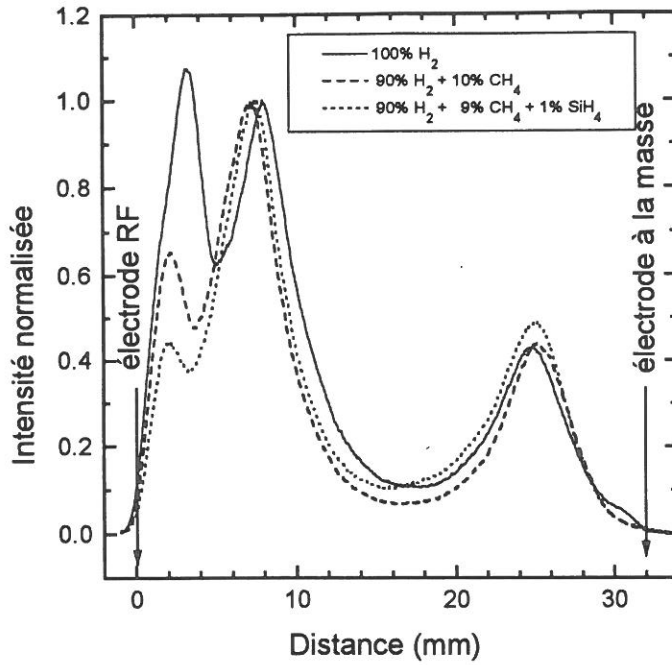


Figure 4.5: profils d'émission de H_2 Fülcher normalisés sur le second pic dans des décharges à 0.5 Torr, 190 V, 5 W couplés au plasma d' H_2 pur, $H_2/CH_4(10\%)$ et $H_2/CH_4(10\%)/SiH_4(1\%)$.

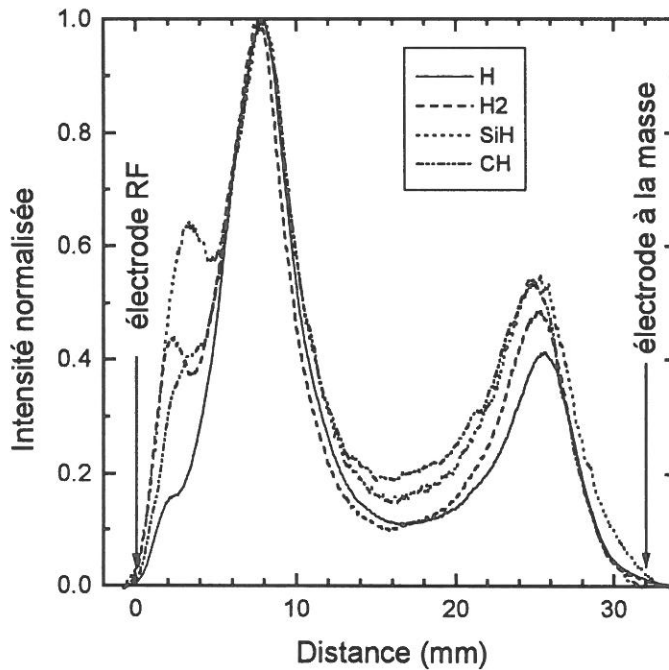


Figure 4.6: profils d'émission de H_α , H_2 Fülcher, SiH et CH normalisés sur le second pic dans une décharge $H_2/CH_4(10\%)/SiH_4(1\%)$ à 0.5 Torr, 190 V, 5 W couplés au plasma.

L'influence de la puissance RF sur le profil d'émission de H₂ Fülcher dans une décharge symétrisée à 1 Torr est montrée sur la *figure 4.7*. Contrairement au cas d'une décharge asymétrisée, on observe une double-couche en face de chaque électrode. Les profils d'émission, normalisés sur le second pic, montrent une augmentation plus que linéaire du pic de double-couche avec la tension RF aux bornes de la décharge (donc avec la puissance électrique injectée dans la décharge). Si on considère une résolution spatiale de 1 mm, les résultats apportent deux autres informations sur la position des pics. Le pic de double-couche semble se rapprocher de l'électrode lorsque la puissance électrique couplée au plasma diminue, tandis que la position du second pic demeure inchangée. Dans le domaine de puissance utilisé dans ce travail ($W_{RF} = 6-18$ W), l'épaisseur de la gaine est quasi-constante à une pression de gaz donnée.

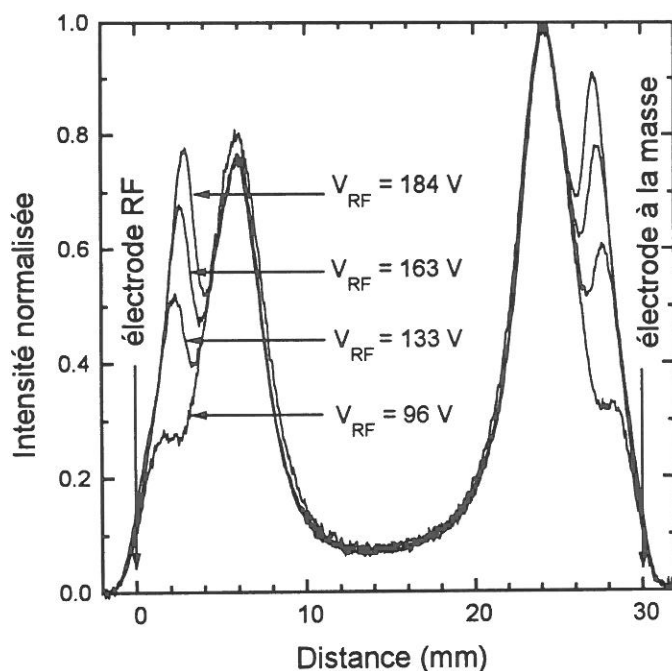


Figure 4.7: profils d'émission de H₂ Fülcher normalisés sur le second pic dans des décharges d'hydrogène pur à 1 Torr pour des tensions RF croissantes.

L'influence de la pression sur le profil d'émission de H₂ Fülcher dans une décharge symétrisée de H₂ à une puissance RF de 15 W est montrée sur la *figure 4.8*. La distance entre le second pic et l'électrode, qui correspond à la largeur moyenne de la gaine, augmente lorsque la pression diminue. Par contre, la position du pic de double-couche ne semble pas sensible au changement de pression, si bien que la distance entre les deux pics augmente lorsque la pression diminue. Il est difficile d'interpréter ce résultat, car la diminution de pression entraîne une augmentation de la tension RF (pour une puissance électrique RF injectée constante), mais conduit aussi à une diminution de la densité du gaz. Comme on l'a vu précédemment, une

augmentation de la tension RF favorise la création de la double-couche, mais d'autre part, une diminution de la densité du gaz limite le taux d'excitation.

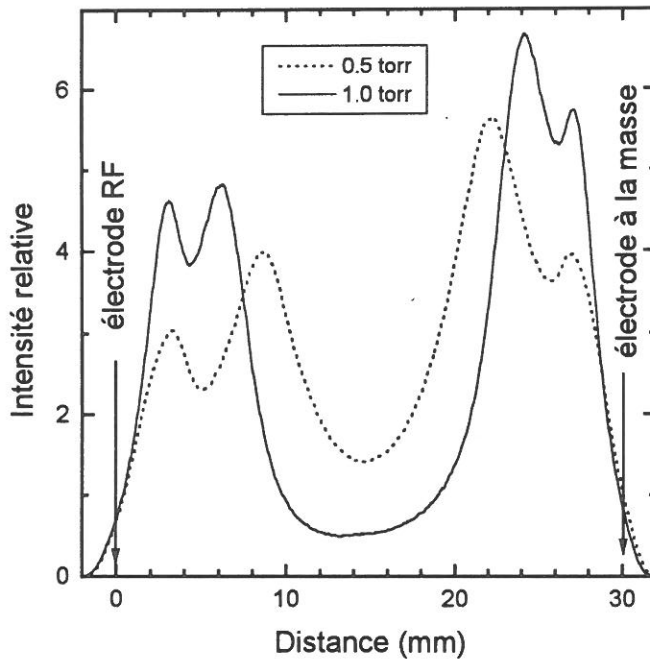


Figure 4.8: profils d'émission de H_2 Fülcher dans des décharges d'hydrogène pur à 0.5 et 1 Torr.

Arrivé à ce stade, on peut se dire que même à 13.56 MHz, la vitesse de dérive de certains ions positifs légers peut être importante et entraîner des séparations de charge au cours du cycle RF. Si un tel effet se produisait, le champ électrique local résultant de cette séparation de charges pourrait permettre une accélération locale des électrons, qui seraient ainsi capables d'ioniser et/ou d'exciter certaines espèces. Afin de tester l'effet de la masse des ions, on a effectué des mesures de profils d'émission dans des décharges d'hélium, qui est le gaz le plus léger après l'hydrogène. Dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, aucune double-couche n'a été observée dans l'hélium, comme on peut le constater sur la *figure 4.9*.

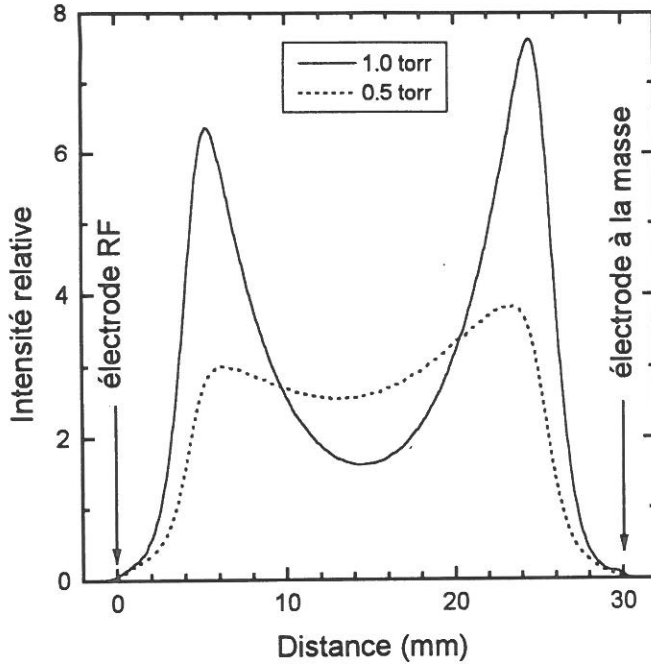


Figure 4.9: profils d'émission de He(587.6 nm) dans des décharges d'hélium pur à 0.5 et 1 Torr, pour une tension RF de 200 V.

4.2.2 Spectroscopie d'émission résolue spatio-temporellement

Afin de comprendre les mécanismes qui conduisent à la formation de double-couches dans les décharges contrôlées par H_2 , il est important de déterminer à quels instants du cycle RF se produit l'excitation électronique correspondant aux différents pics d'émission observés. Nous avons effectué dans ce but des mesures de spectroscopie d'émission résolues spatio-temporellement dans des décharges d'hydrogène et d'hélium. Seules les espèces radiatives qui ont une durée de vie inférieure à la période RF peuvent être sondées, à savoir les suivantes: $H(n=3)$, $H_2(d^3\Pi_u)$, et $He(3^3D)$.

4.2.2.a Obtention du taux d'excitation

Considérons une raie d'émission correspondant à une transition d'un niveau supérieur j vers un niveau inférieur k . Le niveau j est peuplé par excitation électronique à partir de l'état fondamental et se dépeuple radiativement ou bien sous l'effet de collisions avec des molécules du gaz (Quenching). On cherche à obtenir l'expression du taux net d'excitation $E(z,t)$ du niveau j . On exprime dans ce but l'équation d'évolution temporelle de la population du niveau j :

$$\frac{dN_j(z,t)}{dt} = E(z,t) - \frac{N_j(z,t)}{\tau_{rad}} - k_Q N N_j(z,t)$$

où τ_{rad} est la durée de vie radiative du niveau j , k_Q le taux de Quenching (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) par les molécules du gaz de densité totale N .

On pose: $\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_Q}$ avec $\frac{1}{\tau_Q} = k_Q N$

D'où $\frac{dN_j(z,t)}{dt} = E(z,t) - \frac{N_j(z,t)}{\tau_{eff}}$

Pour résoudre l'équation différentielle $\frac{dN_j(z,t)}{dt} + \frac{N_j(z,t)}{\tau_{eff}} = E(z,t)$ on multiplie de part et d'autre par le terme $\exp(t/\tau_{eff})$.

On a alors: $\frac{d}{dt} \left(N_j(z,t) \exp(t/\tau_{eff}) \right) = E(z,t) \exp(t/\tau_{eff})$

On intègre cette équation de $-\infty$ à t :

$$N_j(z,t) \exp(t/\tau_{eff}) = \int_{-\infty}^t E(z,t') \exp(t'/\tau_{eff}) dt'$$

d'où on tire: $N_j(z,t) = \int_{-\infty}^t E(z,t') \exp(-(t-t')/\tau_{eff}) dt'$

L'intensité d'émission $I_m(z,t)$ mesurée de j vers k est donnée par le rapport entre la population $N_j(z,t)$ du niveau j et son temps de vie radiatif τ_{rad} . Elle s'exprime donc sous la forme de l'intégrale de convolution suivante:

$$I_m(z,t) = \int_{-\infty}^t \frac{E(z,t')}{\tau_{rad}} \exp(-(t-t')/\tau_{eff}) dt'$$

Pour obtenir le taux d'excitation $E(z,t)$, on écrit l'expression précédente sous la forme:

$$I_m(z,t) = \exp(-t/\tau_{eff}) \int_{-\infty}^t \frac{E(z,t')}{\tau_{rad}} \exp(t'/\tau_{eff}) dt'$$

et on dérive par rapport à t :

$$\frac{dI_m(z,t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{eff}} I_m(z,t) + \exp(-t/\tau_{eff}) \frac{E(z,t)}{\tau_{rad}} \exp(t/\tau_{eff}) = -\frac{I_m(z,t)}{\tau_{eff}} + \frac{E(z,t)}{\tau_{rad}}$$

D'où on tire le taux d'excitation donné par:

$$E(z,t) = \frac{\tau_{rad}}{\tau_{eff}} \left(I_m(z,t) + \frac{dI_m(z,t)}{dt} \right)$$

Nous avons écrit un programme de déconvolution, qui à partir des profils spatiaux d'émission mesurés toutes les 5 ns, permet de calculer le taux d'excitation $E(z,t)$ résolu spatio-temporellement.

Il faut noter que le taux de Quenching peut être évalué à partir de la procédure de déconvolution en ajustant sa valeur de manière à ce que le taux d'excitation $E(z,t)$ n'ait pas de valeur négative [Tochikubo]. En d'autres termes, la valeur de k_Q est ajustée de manière à minimiser les oscillations temporelles de $E(z,t)$ après les pics. On peut alors faire une comparaison entre les taux de Quenching obtenus dans cette étude et les valeurs disponibles dans la littérature. Cette comparaison, présentée dans le *tableau 4.2*, montre un très bon accord entre les valeurs obtenues et les valeurs de la littérature.

espèce excitée)	taux de Quenching par H ₂ (cm ³ .s ⁻¹)	
	ce travail	littérature
H(n=3)	4.0×10 ⁻⁹	2.8×10 ⁻⁹ [Burshtein]
		4.1×10 ⁻⁹ [Tochikubo]
		2.0×10 ⁻⁹ [Bittner]
H ₂ (d ³ Π _u)	2.0×10 ⁻⁹	1.2×10 ⁻⁹ [Bretagne]
		3.3×10 ⁻⁹ [Kakuta]

tableau 4.2: comparaison entre les taux de Quenching obtenus dans cette étude et ceux disponibles dans la littérature.

4.2.2.b Résultats expérimentaux

Pour les profils d'émission spatiotemporels présentés ici, on a adopté la convention que le potentiel appliqué sur l'électrode RF est de la forme $V(t) = V_{RF} \times \cos(\omega t)$. Le temps $t = 0$ correspond donc à une tension maximale sur l'électrode RF. L'étalonnage en temps du système est réalisé en observant la tension RF sur l'électrode avec le même système (déclenchement, BOXCAR, etc...) et en tenant compte du trajet optique, du temps de réponse du PM et de la longueur du câble qui le relie au BOXCAR. La précision de l'étalonnage en temps est de ± 5 ns.

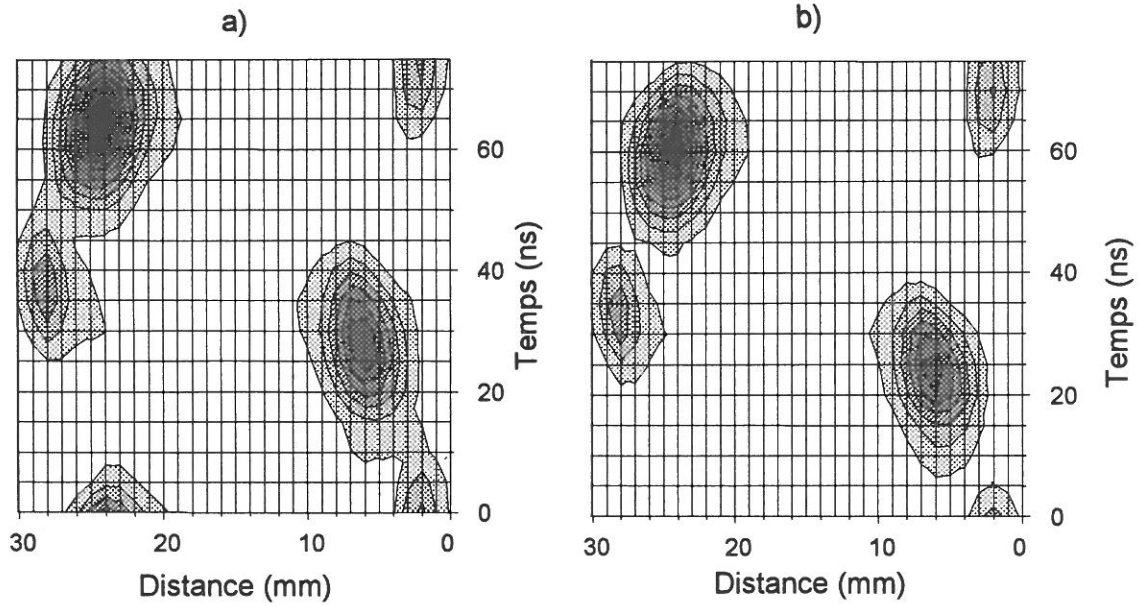


Figure 4.10: courbes de niveau de (a) l'émission spatio-temporelle de H_{α} dans une décharge d'hydrogène symétrisée à 1 Torr et $V_{RF} = 165$ V et de (b) le taux d'excitation spatio-temporel de H_{α} déduit de (a) par déconvolution. Les courbes de niveaux sont linéaires entre 0.1 et 1.0.

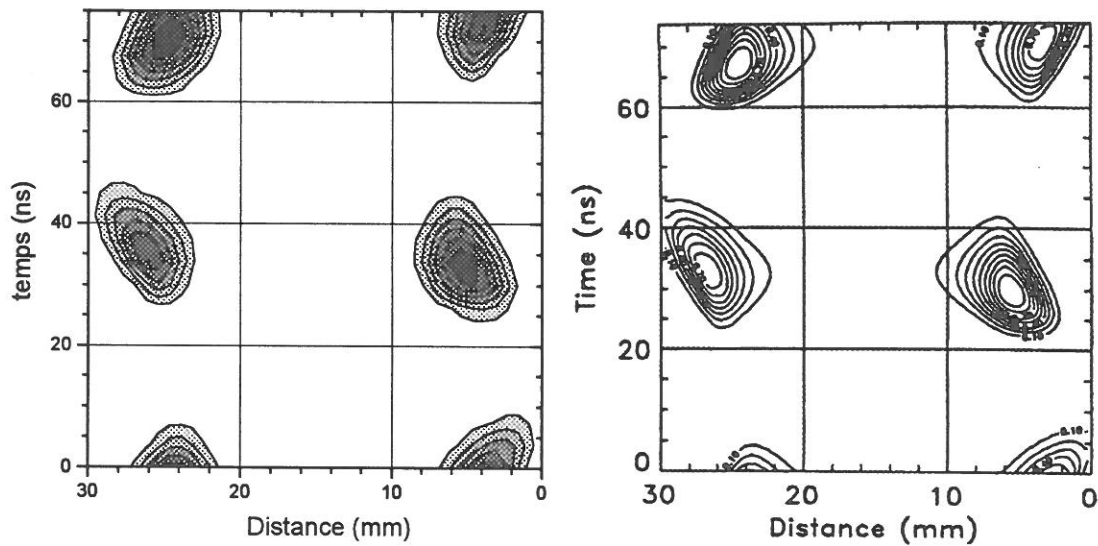


Figure 4.11: évolutions spatio-temporelles de l'ionisation de H_2 obtenues par un modèle fluide 2D (à gauche) et un modèle fluide 1D (à droite) dans les mêmes conditions que précédemment.

L'émission spatio-temporelle mesurée et le taux d'excitation de $H(n=3)$ qui en est déduit sont représentés en *figure 4.10*. Les mesures ont été effectuées dans une décharge symétrisée d'hydrogène à 1 Torr et 165 V.

4.2.2.c Résultats issus du modèle

Les évolutions spatio-temporelles des taux d'ionisation obtenus à l'aide du modèle fluide 2D d'une part et à l'aide d'un modèle fluide 1D d'autre part sont représentées sur la *figure 4.11*. Ces deux modèles ne considèrent qu'un seul type d'ion (H_2^+). Les conditions de décharge sont les mêmes que celles de la *figure 4.10*. Les deux modèles donnent des résultats très similaires. Les taux d'ionisation, qui reflètent l'activité des électrons dans la décharge (dans nos conditions, l'excitation dissociative est le principal mécanisme conduisant à la formation d'atomes excités) sont en bon accord avec les taux d'excitation de l'état excité $H(n=3)$. Les positions spatiales et temporelles des maximas d'émission sont parfaitement reproduites.

Un modèle particulière PIC-MC 1D a également été utilisé pour modéliser cette condition expérimentale. Dans ce modèle, qui ne considère également qu'un seul type d'ion (H_2^+), le jeu de sections efficaces utilisé pour décrire le transport des électrons est le même que celui utilisé dans le modèle fluide, tandis que le transport ionique est dominé par le transfert de charge symétrique $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^+$ (la section efficace de la référence [Phelps] est utilisée). Le résultat obtenu, présenté sur la *figure 4.12*, est une fois encore en bon accord avec l'expérience.

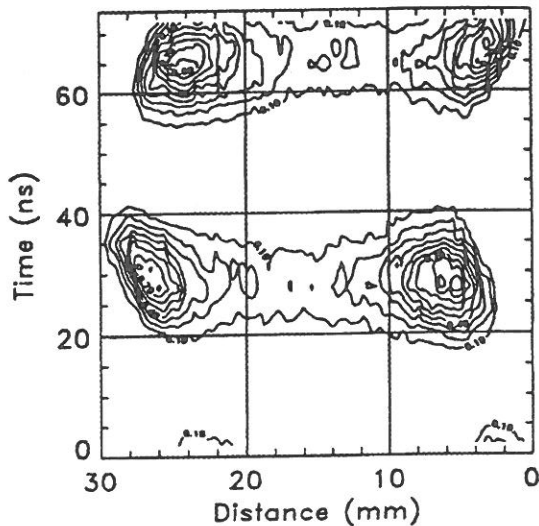


Figure 4.12: évolution spatio-temporelle de l'ionisation de H_2 obtenue par un modèle particulière PIC-MC 1D dans les mêmes conditions que précédemment.

Un point de désaccord entre les modèles et l'expérience réside dans la surestimation en intensité des pics de double-couche (apparaissant lors de la contraction des gaines), qui sont

prédits comme presque aussi importants par les modèles que les pics normaux dûs au phénomène de wave-riding (apparaissant lors de l'expansion des gaines), ce que ne montre pas l'expérience. De plus, les modèles prédisent un trop grand étalement spatial des phénomènes d'excitation électronique, qui une fois intégrés sur une période RF ne permettent pas de distinguer deux pics au voisinage de chaque électrode.

Du point de vue des puissances électriques couplées au plasma, le modèle fluide 1D donne une valeur de 8 W, le modèle PIC-MC 1D donne 8.5 W et le modèle fluide 2D donne 8.5 W. La valeur déterminée expérimentalement étant de 8 W, on peut constater que tous les modèles sont en accord entre eux, ainsi qu'avec l'expérience.

Des calculs d'évolution spatio-temporelle de l'ionisation dans une décharge d'hélium à 1 Torr et pour une tension RF de 200 V montrent l'absence de double-couche dans les plasmas d'hélium, comme cela a été observé expérimentalement (voir *figure 4.13*).

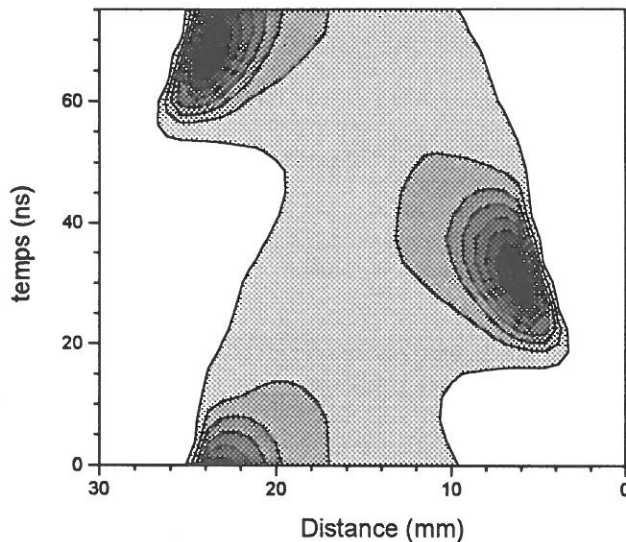


Figure 4.13: évolution spatio-temporelle de l'ionisation dans une décharge symétrique d'hélium à 1 Torr, 200 V.

4.2.2.d Phénomène de double-couche

Des double-couches sont observées dans des gaz fortement électronégatifs tels que Cl_2 , BCl_3 ou SF_6 . La modélisation électrique de décharges de Cl_2 a été réalisée par Boeuf et Belenguer [Boeuf90] et Pitchford *et al.* [Pitchford93] à l'aide de modèles fluide et PIC-MC. Un premier maximum dans les taux d'ionisation et d'excitation est observé lors de la phase d'expansion de la gaine, dû au phénomène de "wave-riding". Un second maximum, qui apparaît

lors de la phase de contraction de la gaine résulte de l'électronégativité du gaz, c'est à dire de la forte concentration d'ions négatifs qui sont piégés dans le plasma (à des fréquences supérieures à quelques dizaines de kHz). Ceci implique que la densité électronique au centre du plasma est inférieure à la densité d'ions positifs dans les gaines. Lors de la partie anodique du cycle (contraction de gaine), le champ électrique entraîne les électrons du centre du plasma vers l'anode momentanée. Les électrons sont bloqués à l'interface gaine-plasma (lisière de gaine) par le champ de charge d'espace. Ils s'y accumulent pendant que le champ grandit, jusqu'à ce que la densité électronique dépasse la barrière de potentiel due aux ions positifs de la gaine. Les électrons sont alors poussés vers l'électrode par diffusion et accélérés par le champ. Ils peuvent alors acquérir assez d'énergie pour exciter ou ioniser des espèces, conduisant alors à la formation du pic de double-couche. Des modèles numériques [Pitchford93] soulignent que l'apparition d'un pic d'ionisation pendant la phase de contraction de la gaine est beaucoup plus importante dans Cl_2 que dans SiH_4 , parce que le rapport entre les densités d'ions négatifs et d'électrons est plus grand. Ceci résulte de la section efficace d'attachement plus importante dans Cl_2 . Expérimentalement, l'existence de double-couches a été observée dans Cl_2 [Flamm, Gogolides89] à 13.56 MHz, mais n'a pas été observée dans SiH_4 à la même fréquence [Böhm91].

Puisque l'hydrogène est moins électronégatif que SiH_4 , on peut supposer que l'existence de double-couches dans H_2 ne peut pas être attribuée au même phénomène que dans les gaz électronégatifs.

Les décharges d'hydrogène contiennent trois types d'ions (H^+ , H_2^+ et H_3^+). Les ions H_2^+ sont créés par ionisation des molécules H_2 par impact électronique. Les ions H_2^+ de faible énergie (inférieure à 10 eV) sont convertis en ions H_3^+ par collision d'échange de charge non résonante avec H_2 ($\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$). Lorsque l'énergie des ions H_2^+ augmente, la conversion devient moins efficace et ce sont les transferts de charge symétriques qui se produisent principalement ($\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2^+$). Puisque la contribution de l'ionisation dissociative de H_2 par les électrons est faible dans nos conditions de plasma, les ions H^+ sont essentiellement créés par ionisation directe des atomes H. Les espèces atomiques peuvent être créées par les collisions $\text{H}_2^+ / \text{H}_2$ et $\text{H}_3^+ / \text{H}_2$. De plus, les collisions des ions H_3^+ énergétiques avec les molécules H_2 reforment H_2^+ . Il en résulte un couplage important entre les densités des trois types d'ions, qui dépendent en tout point de la décharge de la valeur du champ électrique local. La cinétique d'une décharge d'hydrogène est donc très compliquée, et un modèle numérique auto-cohérent prenant en compte les trois types d'ions n'est pas disponible à ce jour, même si des travaux sont en cours [Gousset]. Malgré la prise en compte d'un seul type d'ion (un ion "moyen" H_2^+), on a vu que les modèles électriques reproduisaient le phénomène de double-couche dans les plasmas d'hydrogène en accord avec l'expérience. On peut donc utiliser

la modélisation pour progresser dans la compréhension du phénomène de double-couche dans les plasmas d'hydrogène.

Un examen des résultats du modèle montre que l'apparition du pic de double-couche lors de la phase de contraction de la gaine (phase anodique du cycle) est liée à une augmentation du champ électrique local associée à des séparations de charge électron-ion. L'augmentation du champ électrique entraîne une augmentation de l'énergie des électrons, qui sont alors capables d'exciter/ioniser. Afin de comprendre le mécanisme physique responsable de cette double-couche, le modèle fluide a été utilisé dans l'hélium. On a vu que dans une condition typique (1 Torr, 200 V), le modèle confirme l'expérience en démontrant l'absence de double-couche. On a fait varier artificiellement la mobilité de l'ion He^+ dans He. On constate un début d'apparition de la double-couche lorsque la mobilité est multipliée par 2; elle devient très importante lorsque la mobilité est multipliée par 10.

Contrairement au cas des gaz électronégatifs dans lesquels la double-couche résulte de séparations de charges entre les ions positifs et négatifs, qui sont modulés dans des directions opposées (du fait de leur charge), il semble que la modulation des ions ne soit pas nécessaire à la formation de double-couches dans les décharges d'hydrogène. En effet, la modélisation d'une décharge d'hydrogène à 50 MHz montre encore des double-couches, bien que les ions n'arrivent plus à suivre la fréquence RF dans ces conditions. Dans les gaz électronégatifs, la double-couche disparaît lorsque la fréquence RF augmente. Cette observation suggère que l'augmentation du champ électrique dans le plasma et la séparation de charge qui en résulte sont les seuls mécanismes responsables de la formation de la double-couche dans les plasmas d'hydrogène. La cause principale de la formation de la double-couche est donc bien la forte mobilité des ions dans l'hydrogène, qui entraînent des pertes de charges, d'où l'établissement de ce champ électrique résiduel de maintien de la décharge qui conduit à l'apparition de la double-couche.

4.2.3 Comparaison entre les puissances et les tensions d'autopolarisation calculées et mesurées

	H ₂		He	
	0.5 Torr, 217V	1.0 Torr, 217V	1.0 Torr, 217V	3.0 Torr, 108V
V _{DC} (V)				
calcul	-51	-45	-64	-18
mesure	-59	-60	-92	-36
W _{eff} (W)				
calcul	8.9	16.4	5.9	4.0
mesure	5	9	7.5	5

Tableau 4.3: Comparaison entre modèle et expérience pour les tensions d'autopolarisation et les puissances couplées obtenues dans H₂ et He pour différentes pressions.

Les tensions d'autopolarisation et les puissances couplées obtenues par le modèle sont comparées dans le *tableau 4.3* aux valeurs déterminées expérimentalement.

Il apparaît une sous-estimation systématique de la tension d'autopolarisation calculée. De plus, l'écart entre les tensions d'autopolarisation mesurée et calculée semble d'autant plus grand que la pression est forte. Une hypothèse peut être avancée pour tenter d'expliquer cet écart. Dans la mesure où la surface latérale délimitant le plasma n'est pas une paroi dure mais une grille, le rapport effectif entre les surfaces à la RF et les surfaces à la masse n'est peut être pas le même expérimentalement que celui pris en compte par le modèle (qui suppose une surface latérale solide). En effet le plasma pourrait "voir" une surface effective à la masse plus grande, car à travers les trous de la grille il "voit" les parois physiques du réacteur (à la masse). Un phénomène physique simple qui suggère qu'une grille à la masse n'agit pas de la même façon qu'une paroi solide à la masse est le fait que le plasma déborde légèrement à travers les trous de la grille.

En ce qui concerne la puissance couplée, on observe un bon accord entre le calcul et l'expérience dans le cas de l'hélium, mais une surestimation de la puissance calculée par rapport à la puissance mesurée dans le cas de l'hydrogène. On peut se demander si l'hypothèse de l'ion moyen, qui est parfaitement justifiée dans le cas de l'hélium qui ne contient que l'ion He⁺, est valable dans l'hydrogène où coexistent les trois types d'ions H⁺, H₂⁺ et H₃⁺.

4.3 Etude des décharges SiH₄/H₂

4.3.1 Importance de l'équation d'énergie dans des conditions très basse pression

Afin de démontrer l'importance de la prise en compte de l'équation d'énergie pour les électrons dans un modèle fluide, nous avons choisi d'étudier une condition très basse pression. Une telle condition ayant été étudiée par C. Böhm dans le cadre de sa thèse, nous avons repris les résultats qu'il a obtenus par spectroscopie d'émission sur SiH*(414 nm) dans une décharge symétrique confinée entre deux électrodes planes de 6 cm de rayon espacées de 3.6 cm. Le profil d'émission mesuré sur l'axe de la décharge a été obtenu pour une décharge créée avec une tension RF de 200 V et une pression de 0.055 Torr à 200°C dans du silane pur. On le compare aux profils d'ionisation obtenus à l'aide de trois modèles électriques différents: un modèle fluide 1D sans équation d'énergie pour les électrons, le modèle fluide 2D avec équation d'énergie utilisé dans cette étude, et un modèle particulaire PIC-MC 1D. Les profils, normalisés sur le maximum, sont présentés sur la *figure 4.14*. Dans le cas du modèle fluide 1D sans équation d'énergie, la position des maxima d'émission n'est pas reproduite par le modèle, ce qui traduit une sous-estimation de la largeur des gaines. L'hypothèse du champ électrique local qui consiste à supposer une dissipation locale de l'énergie des électrons accélérés par l'effet de surf n'est pas valable à si basse pression (fréquence de collision trop faible). Le modèle fluide 2D avec équation d'énergie montre en revanche un bon accord avec l'expérience, et donne des résultats sur l'axe de la décharge très similaires à ceux obtenus par un modèle particulaire PIC-MC 1D.

Du point de vue de la puissance couplée la valeur expérimentale est de 1.55 W. Le modèle fluide 1D sans équation d'énergie donne une valeur de 3.3 W tandis que le modèle fluide 2D avec équation d'énergie donne 2.4 W. Le modèle particulaire donne environ 1.9 W.

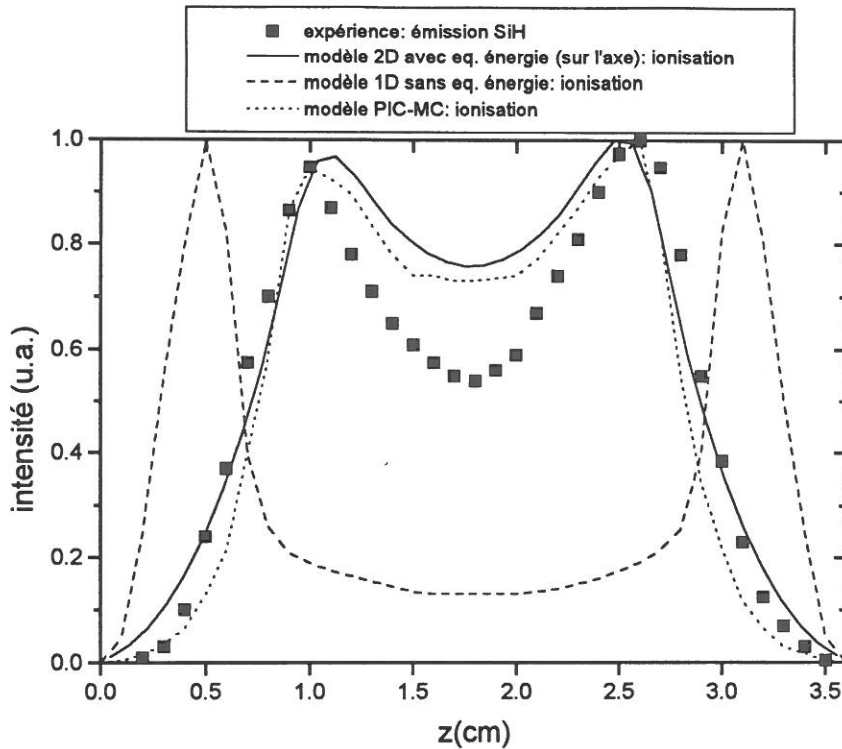


Figure 4.14: Mise en évidence de l'importance de l'équation d'énergie pour les électrons dans une condition très basse pression par comparaison d'un profil d'émission expérimental avec des profils d'ionisation calculés sur l'axe d'une décharge symétrique par un modèle fluide 1D sans équation d'énergie, par le modèle fluide 2D avec équation d'énergie utilisé dans cette étude, et par un modèle PIC-MC 1D.

4.3.2 Résultats du modèle dans une de nos conditions

Les trois conditions que l'on cherche à étudier, et auxquelles nous nous référerons dans toute la suite de ce manuscrit, sont définies dans le tableau suivant:

condition	P (Torr)	T _S (K)	V _{RF} (V)	mélange gazeux introduit (débits en sccm)	mélange gazeux en régime stationnaire
1	0.068	573	160	5 sccm SiH ₄	83% SiH ₄ + 17% H ₂
2	0.068	573	490	5 sccm SiH ₄	60% SiH ₄ + 40% H ₂
3	0.3	573	450	5 sccm SiH ₄ + 45 sccm H ₂	7% SiH ₄ + 93% H ₂

Dans la mesure où les gaz introduits en entrée sont dissociés par impact électronique dans le plasma, le mélange gazeux "effectif" mesuré en régime stationnaire par spectrométrie de masse est différent du mélange gazeux introduit.

On détaille ici les résultats obtenus à l'aide du modèle électrique dans la condition 1. Les densités des particules chargées moyennées sur une période RF sont représentées en *figure 4.15*. On remarque que les maxima de densités ne se trouvent pas sur l'axe de la décharge. Ceci est dû aux effets de diffusion radiale et aux effets de parois latérales (grille de confinement du plasma).

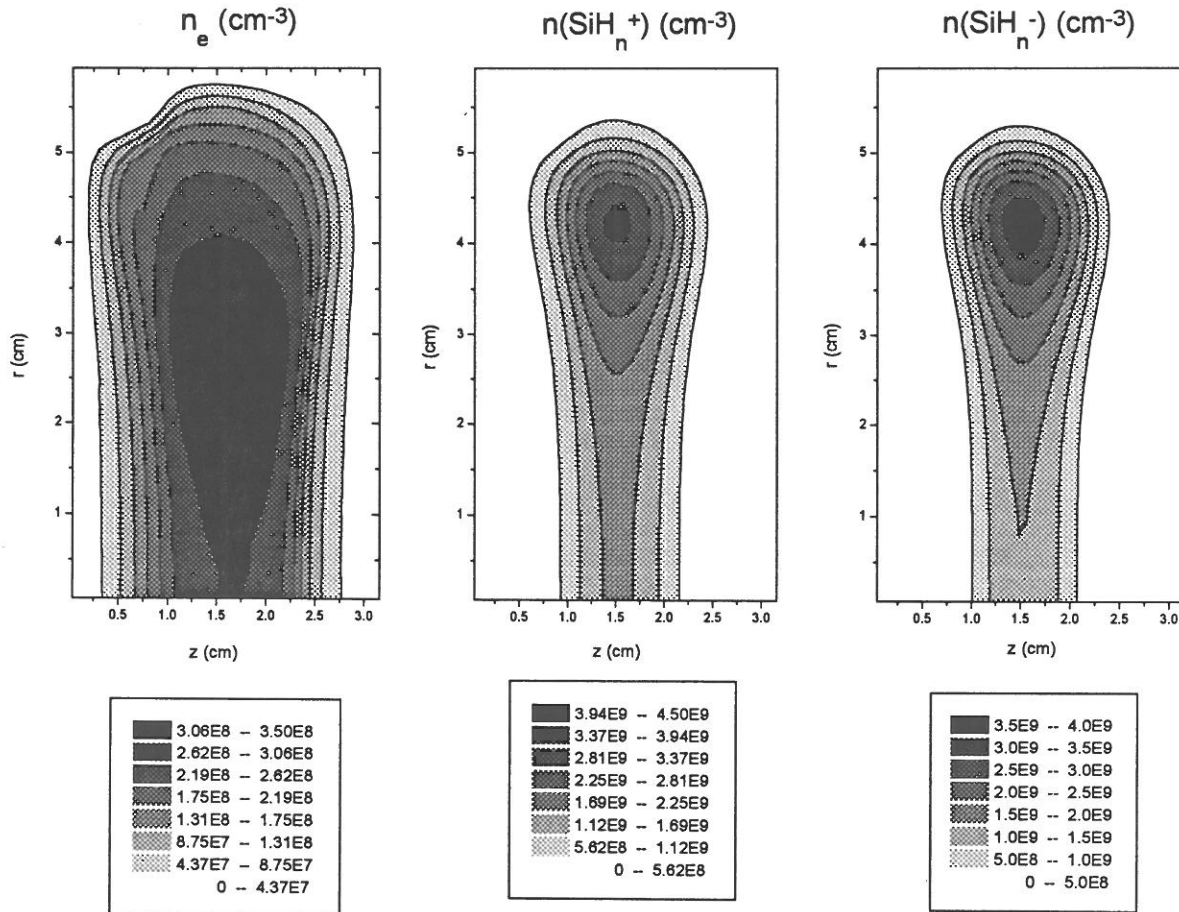


Figure 4.15: Densités moyennes sur un cycle RF des particules chargées dans la condition 1. La densité des ions H_2^+ n'a pas été représentée, car elle est minoritaire dans cette condition (même allure que la densité des ions SiH_n^+ avec un maximum de 1.1×10^7). L'électrode RF est en $z=0$, l'électrode à la masse en $z=3.2$ et la grille de confinement en $r=6$.

Si on regarde les variations temporelles de ces densités au cours d'une période RF, on constate que seuls les électrons répondent au champ. Les densités des ions positifs et négatifs sont figées car la fréquence de variation du champ électrique est élevée à 13.56 MHz.

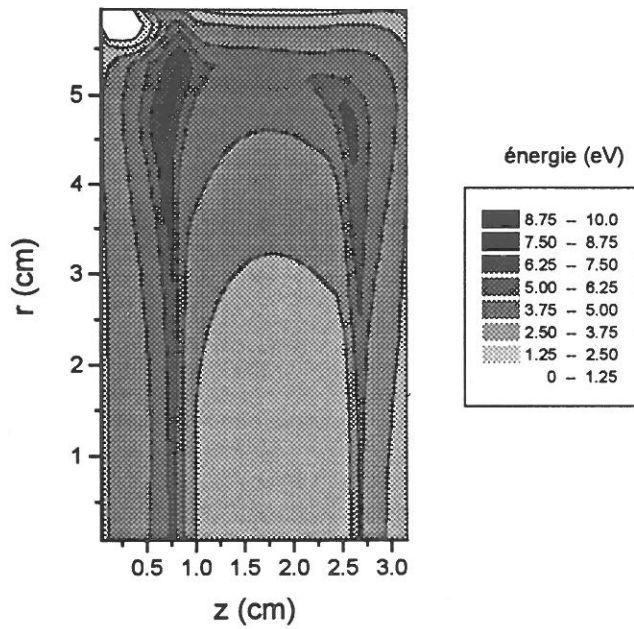


Figure 4.16: énergie moyenne des électrons dans la condition 1. L'électrode RF est en $z=0$, l'électrode à la masse en $z=3.2$ et la grille de confinement en $r=6$.

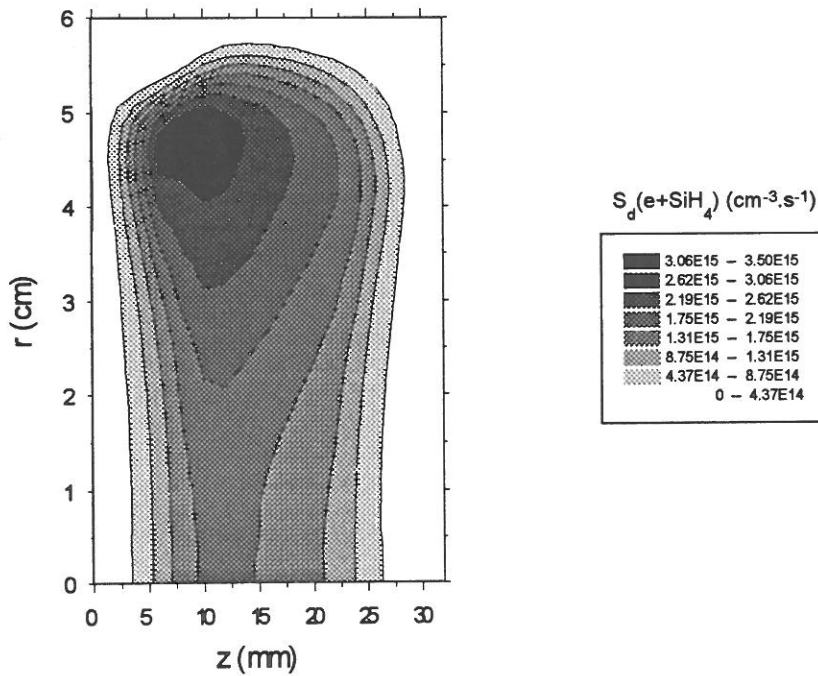


Figure 4.17: fonction source de création de radicaux par dissociation du silane par impact électronique dans la condition 1. L'électrode RF est en $z=0$, l'électrode à la masse en $z=3.2$ et la grille de confinement en $r=6$.

Chapitre 4: Aspect électrique

L'énergie moyenne des électrons a été représentée sur la *figure 4.16*. On note un minimum d'énergie dans le coin entre la grille à la masse et l'électrode RF. C'est l'effet d'anneau de garde. Partout ailleurs, on voit que l'énergie moyenne des électrons est maximale le long des surfaces. Ces électrons, chauffés lors des phases d'expansion des gaines par l'effet de wave-riding traduisent les positions moyennes des gaines. Les maxima d'énergie des électrons vers les coins sont liés aux phénomènes d'interaction entre les gaines présentes au voisinage des électrodes et la gaine située le long de la grille.

La fonction source de création de radicaux par dissociation du silane par impact électronique, représentée en *figure 4.17*, fait intervenir plusieurs paramètres comme la densité électronique et le champ électrique. Son maximum correspond au maximum d'énergie électronique.

Pour montrer l'importance relative de la création de radicaux H par la dissociation par impact électronique de H_2 d'une part et de SiH_4 d'autre part, on a représenté dans le *tableau 4.4* les rapports des fonctions sources de dissociation obtenues avec le modèle électrique sur l'axe de la décharge entre les deux électrodes, pour les trois conditions de mélanges.

condition	rapport $S_d(e+SiH_4)/S_d(e+H_2)$
1) 0.068 Torr, 160 V (83% SiH_4 + 17% H_2)	85
2) 0.068 Torr, 490 V (60% SiH_4 + 40% H_2)	23
3) 0.3 Torr, 450 V (7% SiH_4 + 93% H_2)	1

Tableau 4.4: rapports entre les fonctions sources de dissociation du silane et de l'hydrogène par impact électronique.

Par comparaison, Kushner a obtenu un rapport $S_d(e+SiH_4)/S_d(e+H_2)$ de 41 pour une condition de mélange 50% SiH_4 + 50% H_2 à 0.25 Torr [Kushner88]. Même si ce rapport dépend de la pression, l'ordre de grandeur est comparable à celui obtenu dans notre condition 2. Les résultats obtenus montrent que la création d'hydrogène atomique par dissociation de H_2 par impact électronique ne peut être négligée devant sa création par dissociation de SiH_4 par impact électronique que lorsque le mélange gazeux est dominé par le silane. Dans nos calculs, nous avons toujours pris en compte les deux fonctions sources de dissociation.

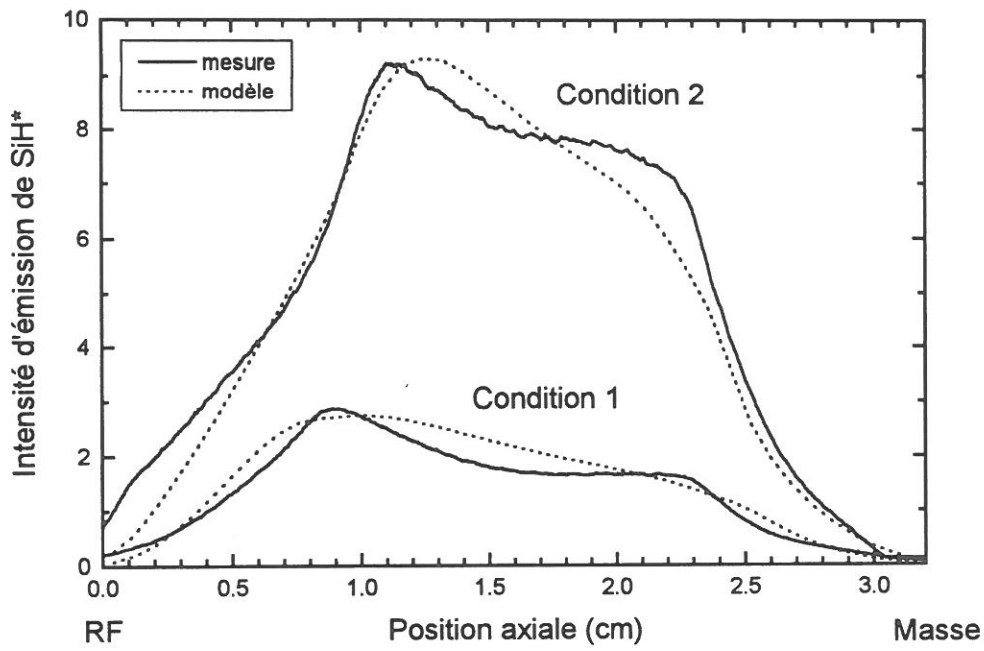


Figure 4.18: Comparaison entre les profils d'émission de SiH* calculé et mesuré dans les conditions 1 et 2 à 0.068 Torr.

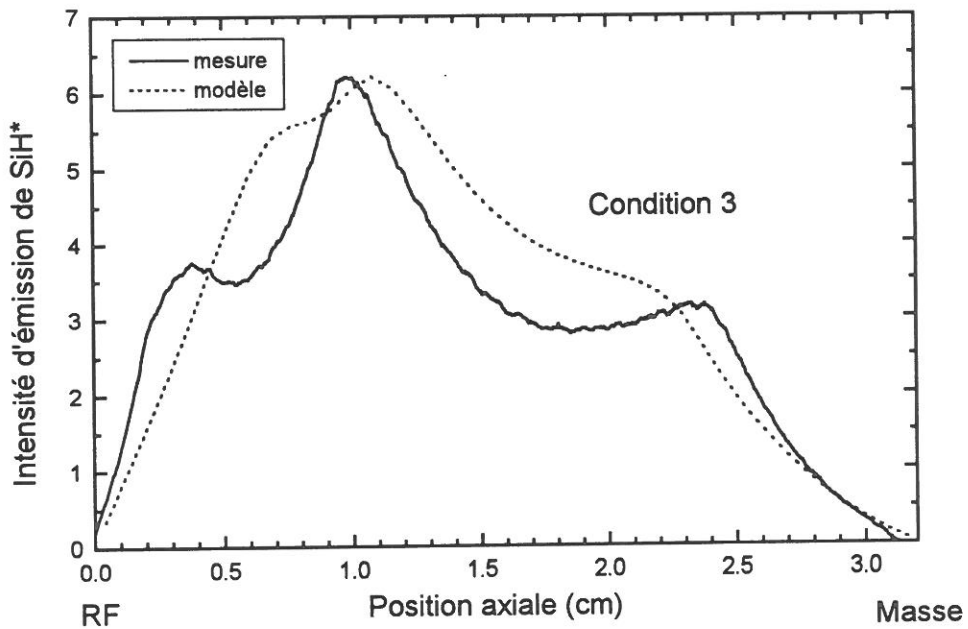


Figure 4.19: Comparaison entre les profils d'émission de SiH* calculé et mesuré dans la condition 3 à 0.3 Torr.

Chapitre 4: Aspect électrique

La comparaison entre l'expérience et le calcul dans la condition 3 à 0.3 Torr (*figure 4.19*) montre une fois encore un bon accord en ce qui concerne la position des maxima d'émission et leur asymétrie. Par contre, dans cette condition dominée par l'hydrogène, on observe expérimentalement la présence d'une double-couche, qui n'est pas correctement reproduite par le modèle. On distingue sa présence dans le profil calculé, mais comme nous l'avons déjà souligné dans la partie consacrée aux décharges d'hydrogène, son étalement spatial prédit par le modèle est trop grand, si bien que lorsque l'on regarde un profil moyenné sur la période RF, le pic de double-couche se noie dans le pic "normal" dû au phénomène de wave-riding. De plus, on peut noter que le profil d'émission calculé dans le coeur du plasma est moins creusé que le profil expérimental.

Le plasma émettant principalement dans la bande SiH, on peut valider le modèle plus avant en comparant une photo du plasma prise entre les deux électrodes (électrode RF en haut et électrode masse en bas) à un résultat de taux d'excitation de SiH* obtenu par le modèle, après transformation d'Abel inverse. La *figure 4.20* montre un bon accord entre la photo et le calcul.

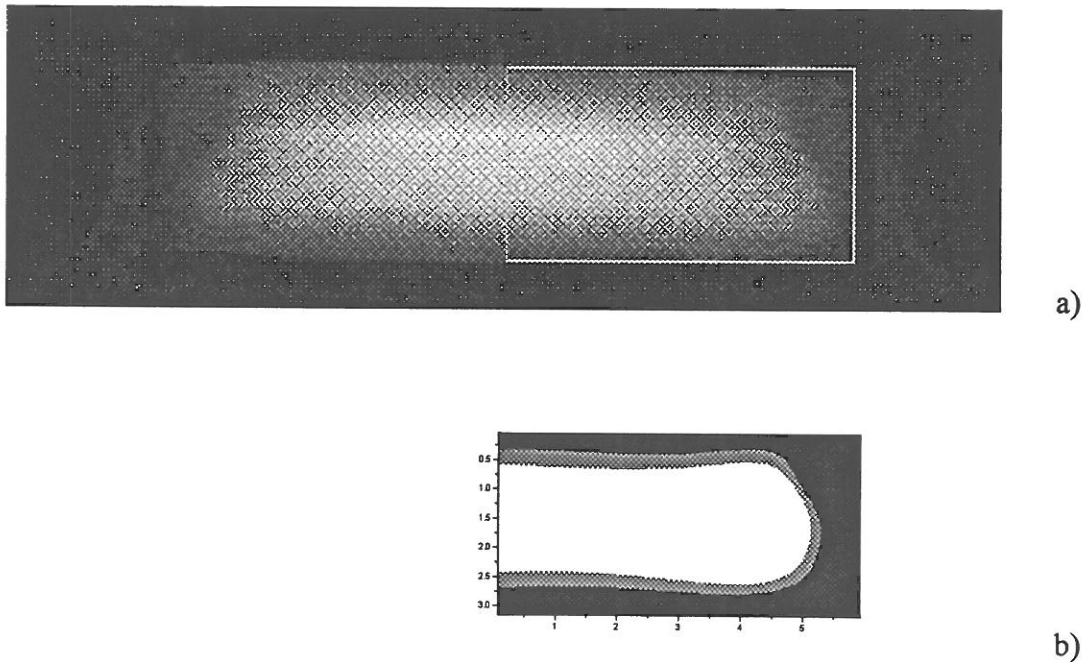


Figure 4.20: Comparaison entre a) une photo prise dans la condition 3 et b) un calcul après transformation d'Abel inverse dans la même condition.

On détaille ici les résultats obtenus à l'aide du modèle électrique dans la condition 1. Les densités des particules chargées moyennées sur une période RF sont représentées en *figure 4.15*. On remarque que les maxima de densités ne se trouvent pas sur l'axe de la décharge. Ceci est dû aux effets de diffusion radiale et aux effets de parois latérales (grille de confinement du plasma).

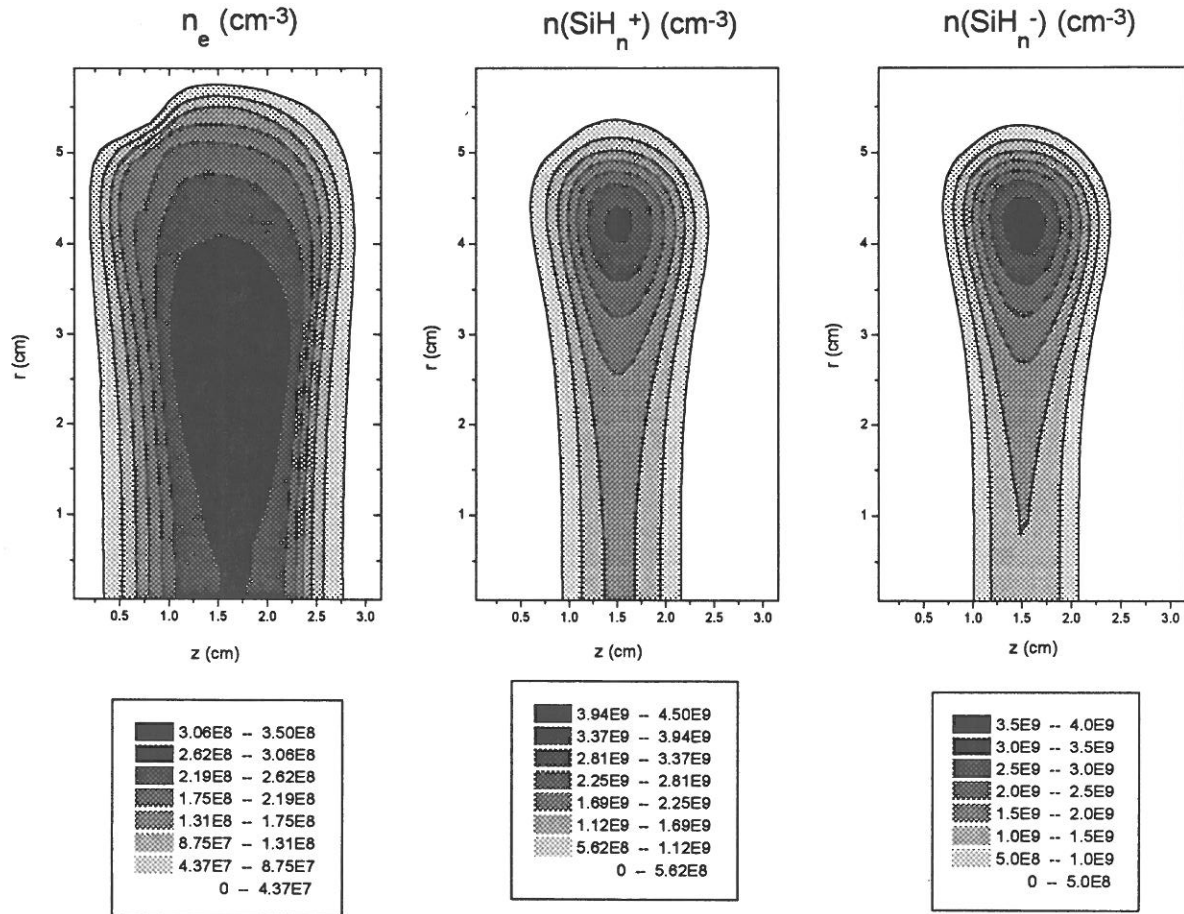


Figure 4.15: Densités moyennes sur un cycle RF des particules chargées dans la condition 1. La densité des ions H_2^+ n'a pas été représentée, car elle est minoritaire dans cette condition (même allure que la densité des ions SiH_n^+ avec un maximum de 1.1×10^7). L'électrode RF est en $z=0$, l'électrode à la masse en $z=3.2$ et la grille de confinement en $r=6$.

Si on regarde les variations temporelles de ces densités au cours d'une période RF, on constate que seuls les électrons répondent au champ. Les densités des ions positifs et négatifs sont figées car la fréquence de variation du champ électrique est élevée à 13.56 MHz.

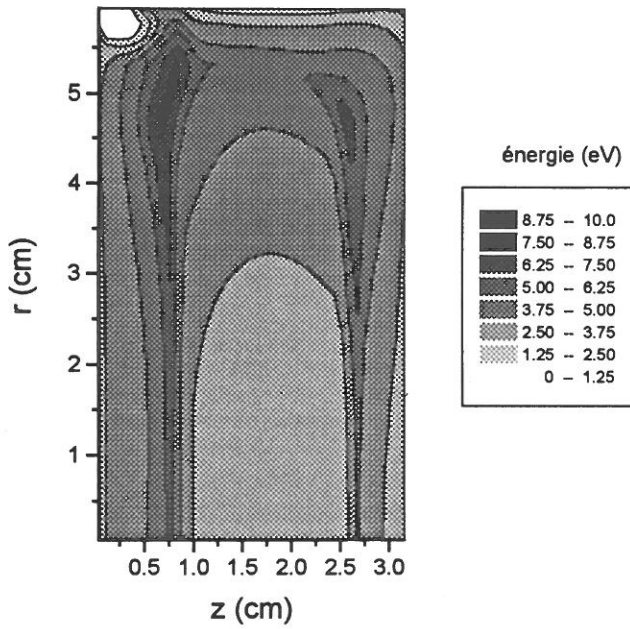


Figure 4.16: énergie moyenne des électrons dans la condition 1. L'électrode RF est en $z=0$, l'électrode à la masse en $z=3.2$ et la grille de confinement en $r=6$.

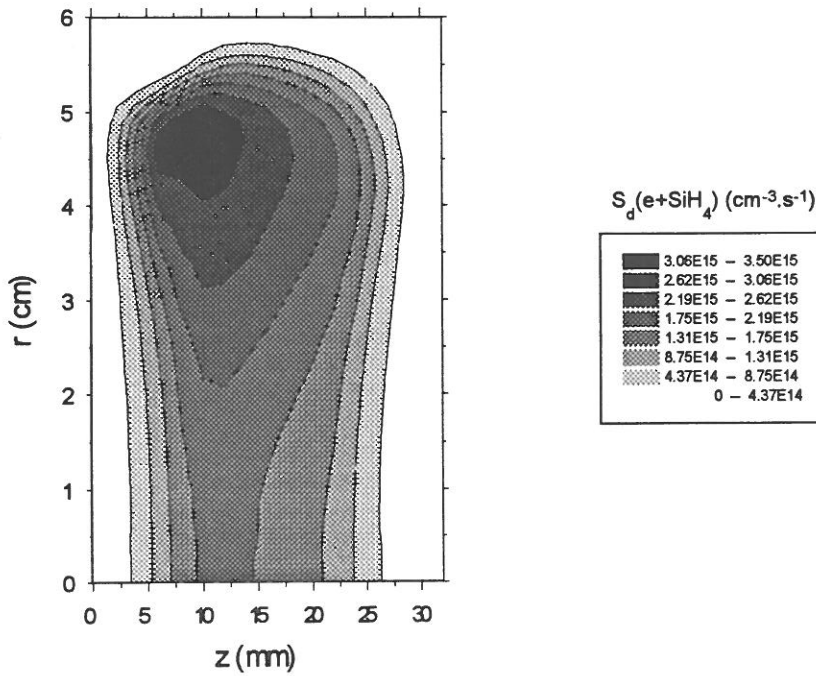


Figure 4.17: fonction source de création de radicaux par dissociation du silane par impact électronique dans la condition 1. L'électrode RF est en $z=0$, l'électrode à la masse en $z=3.2$ et la grille de confinement en $r=6$.

Chapitre 4: Aspect électrique

L'énergie moyenne des électrons a été représentée sur la *figure 4.16*. On note un minimum d'énergie dans le coin entre la grille à la masse et l'électrode RF. C'est l'effet d'anneau de garde. Partout ailleurs, on voit que l'énergie moyenne des électrons est maximale le long des surfaces. Ces électrons, chauffés lors des phases d'expansion des gaines par l'effet de *wave-riding* traduisent les positions moyennes des gaines. Les maxima d'énergie des électrons vers les coins sont liés aux phénomènes d'interaction entre les gaines présentes au voisinage des électrodes et la gaine située le long de la grille.

La fonction source de création de radicaux par dissociation du silane par impact électronique, représentée en *figure 4.17*, fait intervenir plusieurs paramètres comme la densité électronique et le champ électrique. Son maximum correspond au maximum d'énergie électronique.

Pour montrer l'importance relative de la création de radicaux H par la dissociation par impact électronique de H_2 d'une part et de SiH_4 d'autre part, on a représenté dans le *tableau 4.4* les rapports des fonctions sources de dissociation obtenues avec le modèle électrique sur l'axe de la décharge entre les deux électrodes, pour les trois conditions de mélanges.

condition	rapport $S_d(e+SiH_4)/S_d(e+H_2)$
1) 0.068 Torr, 160 V (83% SiH_4 + 17% H_2)	85
2) 0.068 Torr, 490 V (60% SiH_4 + 40% H_2)	23
3) 0.3 Torr, 450 V (7% SiH_4 + 93% H_2)	1

Tableau 4.4: rapports entre les fonctions sources de dissociation du silane et de l'hydrogène par impact électronique.

Par comparaison, Kushner a obtenu un rapport $S_d(e+SiH_4)/S_d(e+H_2)$ de 41 pour une condition de mélange 50% SiH_4 + 50% H_2 à 0.25 Torr [Kushner88]. Même si ce rapport dépend de la pression, l'ordre de grandeur est comparable à celui obtenu dans notre condition 2. Les résultats obtenus montrent que la création d'hydrogène atomique par dissociation de H_2 par impact électronique ne peut être négligée devant sa création par dissociation de SiH_4 par impact électronique que lorsque le mélange gazeux est dominé par le silane. Dans nos calculs, nous avons toujours pris en compte les deux fonctions sources de dissociation.

4.3.3 Comparaison modèle/expérience

Les résultats donnés par le modèle pour les tensions d'autopolarisation et les puissances couplées au plasma sont comparés dans le *tableau 4.5* aux valeurs déterminées expérimentalement dans nos trois conditions.

condition	V _{DC} (V)		W _{eff} (W)	
	mesure	calcul	mesure	calcul
1) 0.068 Torr, 160 V	-66	-43	1.5	1.7
2) 0.068 Torr, 490 V	-201	-172	6	9.5
3) 0.3 Torr, 450 V	-183	-141	15	20

Tableau 4.5: comparaison modèle/expérience pour les tensions d'autopolarisation et les puissances couplées au plasma.

Il apparaît une sous-estimation systématique de la tension d'autopolarisation calculée, comme dans le cas des plasmas d'hydrogène et d'hélium pur. L'explication avancée précédemment reste valable.

En ce qui concerne les puissances couplées au plasma, les valeurs données par le modèle sont légèrement surestimées, mais leur ordre de grandeur est tout à fait compatible avec les valeurs mesurées.

Il faut ici préciser que les modifications que nous avons apportées au modèle initial l'ont considérablement amélioré. En effet, la version initiale du modèle donnait quelle que soit la condition étudiée des puissances couplées typiquement trois fois trop grandes. Les hypothèses suivantes étaient faites dans le modèle:

- valeur de $\mu_e P = cte$ en fonction du champ E/P . La valeur de la constante était prise égale à la valeur à fort champ (au delà d'une valeur E/P d'environ $30 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$, la *figure A1.3* de l'annexe 1 montre en effet que la mobilité est constante). La mobilité électronique était donc largement sous-estimée dans les zones à faible champ, c'est à dire dans le volume du plasma.

- valeur de $D_e P$ constante déduite de l'hypothèse $eD_e P / \mu_e P = 2/3 \epsilon_e$ avec $\epsilon_e = cte$. La valeur de la constante était prise égale à l'énergie moyenne des électrons moyennée à la fois sur la période RF et sur tout le domaine spatial bidimensionnel occupé par le plasma. Le coefficient de diffusion était donc sous-estimé dans les zones où l'énergie des électrons est grande (lisières de gaines) et surestimée dans les zones où l'énergie des électrons est faible (près des parois).

L'influence de ces approximations sur les phénomènes physiques de la décharge est difficile à prédire. On a noté que la valeur de la puissance couplée calculée est très sensible à la valeur de $\mu_e P$ et que la valeur de ε_e (donc de $D_e P$) influe sur les variations radiales des fonctions sources (de dissociation, ionisation ou excitation) calculées.

On a essayé de lever ces deux hypothèses en imposant de manière rigoureuse le paramètre de swarm calculé pour la mobilité et le coefficient de diffusion déduit de l'énergie moyenne locale instantanée des électrons:

- valeur de $\mu_e P = f(E/P)$

- valeur de $eD_e P / \mu_e P = 2/3 \varepsilon_e$.

Ceci a entraîné des divergences numériques de l'énergie des électrons, mais nous avons réussi à empêcher ces divergences, qui apparaissaient de manière très locale (dans les coins près des parois), en imposant des limites supérieures (raisonnables, car bien supérieures aux valeurs atteintes à la convergence) pour l'énergie moyenne des électrons et la densité électronique.

Avec les modifications apportées, on peut finalement dire que le bon accord avec l'expérience du paramètre clef qu'est la puissance couplée, démontre la validité du modèle fluide dans nos conditions.

Afin d'aller plus loin dans la comparaison entre le modèle et l'expérience, nous avons également comparé des profils d'émission de la raie SiH* calculés (moyennés sur une période RF) à des mesures faites sur l'axe de la décharge par spectroscopie d'émission, pour les trois conditions précédemment définies.

La comparaison entre l'expérience et le calcul dans les conditions 1 et 2 à 0.068 Torr est effectuée sur la *figure 4.18*. Il faut noter que les profils calculés ont été normalisés sur le maximum du profil mesuré dans la condition 2. On constate un bon accord entre le calcul et l'expérience pour les deux conditions. En effet, les intensités relatives expérimentales des maxima d'émission à 160 V (condition 1) et 490 V (condition 2), ainsi que les positions de ces maxima sont correctement reproduits par le modèle. On peut noter que dans ces deux conditions dominées par le silane, il n'y a pas de double-couche. Seuls les pics représentatifs de la position moyenne des gaines sont observés.

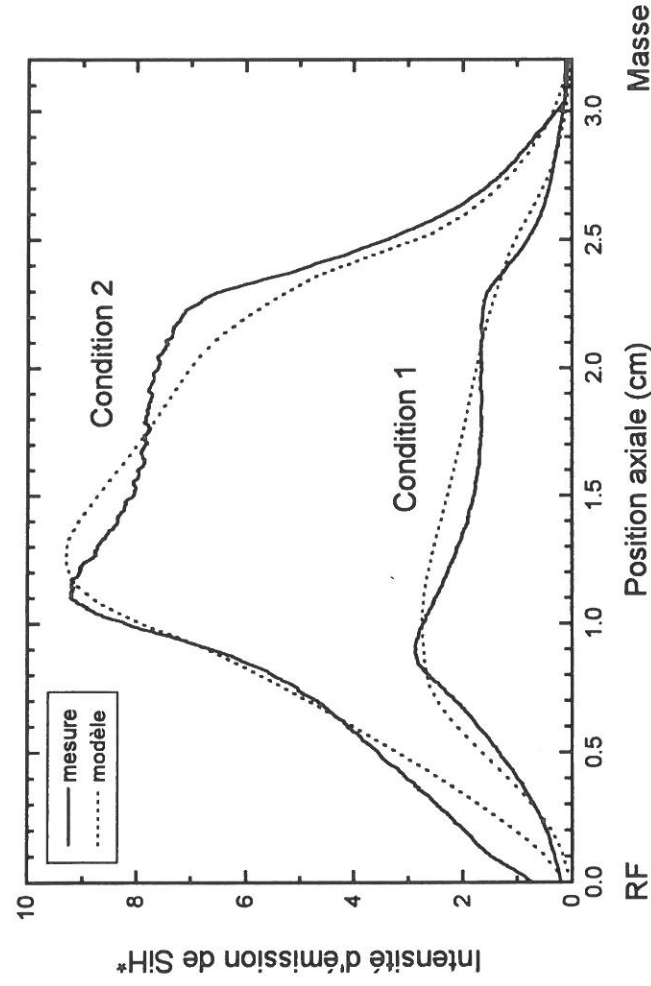


Figure 4.18: Comparaison entre les profils d'émission de SiH* calculé et mesuré dans les conditions 1 et 2 à 0.068 Torr.

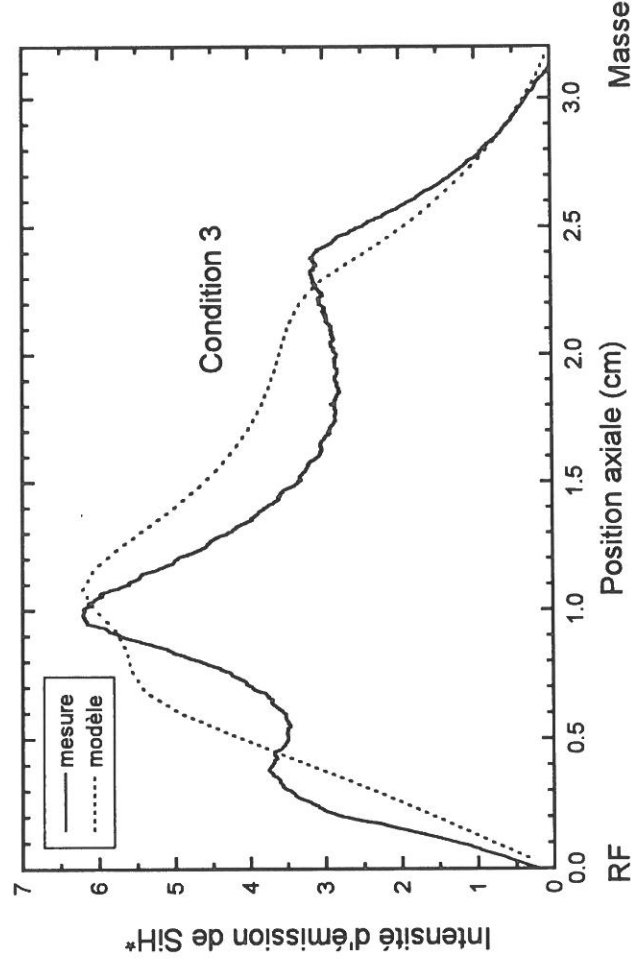


Figure 4.19: Comparaison entre les profils d'émission de SiH* calculé et mesuré dans la condition 3 à 0.3 Torr.

La comparaison entre l'expérience et le calcul dans la condition 3 à 0.3 Torr (*figure 4.19*) montre une fois encore un bon accord en ce qui concerne la position des maxima d'émission et leur asymétrie. Par contre, dans cette condition dominée par l'hydrogène, on observe expérimentalement la présence d'une double-couche, qui n'est pas correctement reproduite par le modèle. On distingue sa présence dans le profil calculé, mais comme nous l'avons déjà souligné dans la partie consacrée aux décharges d'hydrogène, son étalement spatial prédit par le modèle est trop grand, si bien que lorsque l'on regarde un profil moyenné sur la période RF, le pic de double-couche se noie dans le pic "normal" dû au phénomène de *wave-riding*. De plus, on peut noter que le profil d'émission calculé dans le coeur du plasma est moins creusé que le profil expérimental.

Le plasma émettant principalement dans la bande SiH, on peut valider le modèle plus avant en comparant une photo du plasma prise entre les deux électrodes (électrode RF en haut et électrode masse en bas) à un résultat de taux d'excitation de SiH* obtenu par le modèle, après transformation d'Abel inverse. La *figure 4.20* montre un bon accord entre la photo et le calcul.

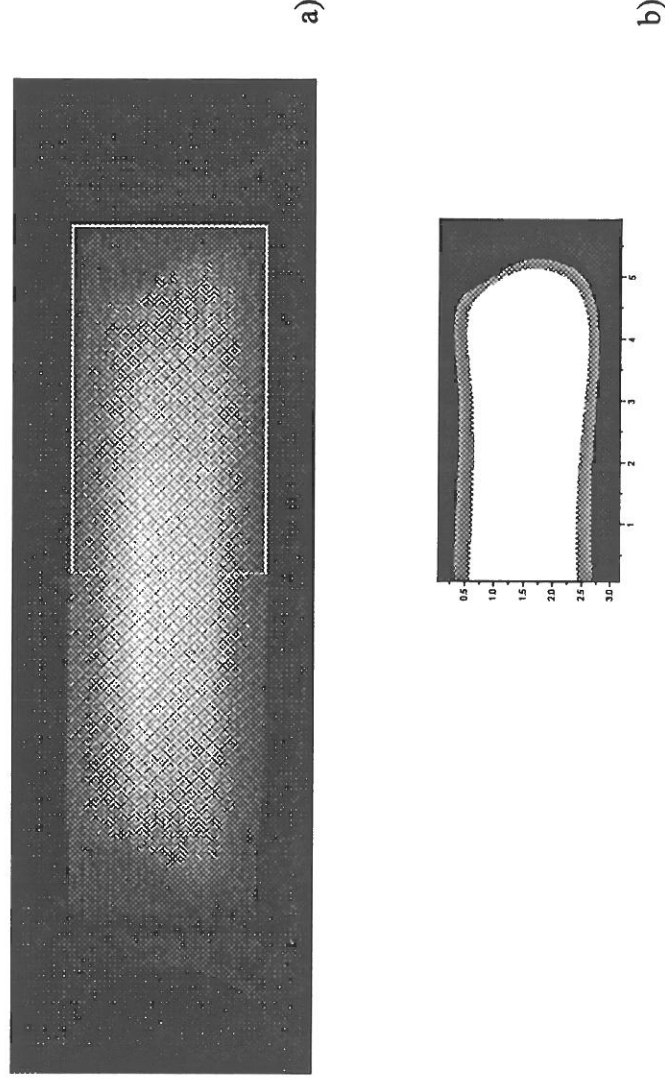


Figure 4.20: Comparaison entre a) une photo prise dans la condition 3 et b) un calcul après transformation d'Abel inverse dans la même condition.

Chapitre 5

Modélisation physico-chimique des plasmas réactifs SiH₄/H₂

L'objet de ce chapitre est la modélisation physico-chimique des plasmas SiH₄/H₂.

Pour cela, nous devons réunir toutes les données nécessaires à l'élaboration du modèle. La première partie de ce chapitre concerne donc la physico-chimie des plasmas SiH₄/H₂. Dans un premier temps, les réactions de création des radicaux par impact électronique sur les espèces neutres stables sont discutées, notamment les différents rapports de branchement. Ensuite on traite le transport et la chimie des radicaux en volume, en détaillant respectivement la détermination des coefficients de diffusion et les constantes de réaction en volume. Enfin, les radicaux interagissent avec les surfaces (substrat, électrodes, parois du réacteur). Ces interactions peuvent être traitées sous forme de probabilités, exprimées à travers des coefficients de perte des radicaux aux parois que nous expliciterons. Certaines des données présentées dans de ce chapitre peuvent être retrouvées dans l'article que nous avons écrit [Perrin96].

Le modèle physico-chimique que j'ai développé est détaillé dans la seconde partie de ce chapitre. Le maillage utilisé, les espèces traitées, les hypothèses, les équations traitées sont précisées en détail. Les deux techniques numériques utilisées pour traiter ce problème sont analysées. L'intérêt de la méthode multigrille, jusqu'alors jamais utilisée pour traiter ce type de problème est démontrée face à une méthode plus classique comme la méthode de Gauss-Seidel.

5.1 Physico-chimie des plasmas SiH₄/H₂

Afin de déterminer si une réaction est possible, c'est à dire endothermique (somme des énergies des produits de sortie inférieure à la somme des énergies des produits d'entrée), il s'avère nécessaire de connaître les enthalpies de formation des espèces entrant en jeu dans le schéma cinétique considéré. Dans le cadre des mélanges SiH₄/H₂, ces valeurs ont été reportées dans le *tableau 5.1*.

espèce	$\Delta H_f(298\text{ K})$ en eV	réf.
H ₂	0	
H	2.259	a
SiH ₄	0.355	a,b
Si ₂ H ₆	0.828	b
Si ₃ H ₈	1.281	b
SiH ₃	2.071	b
SiH ₂	2.872	b
SiH	3.904	b
Si	4.664	a
Si ₂ H ₅	2.444	b
Si ₂ H ₄ (H ₃ SiSiH)	3.287	b
Si ₂ H ₄ (H ₂ SiSiH ₂)	2.911	b
Si ₂ H ₃ (H ₂ Si=SiH)	4.315	b
Si ₂ H ₃ (H ₃ SiSi)	4.267	b
Si ₂ H ₂ (H ₂ Si=Si)	4.678	b
Si ₂ H ₂ (Si(H ₂)Si)	4.146	c

a: [JANAF], b: [Sax], c: [Ho90].

Tableau 5.1: enthalpies de formation des espèces présentes dans les plasmas de silane.

5.1.1 Dissociation des neutres par impact électronique

5.1.1.a Variations relatives

La fonction source pour la création de radicaux par dissociation du silane par impact électronique est calculée à l'aide d'un modèle électrique fluide 2D avec équation d'énergie pour les électrons (cf. chapitre 4).

La fonction source pour la création d'hydrogène atomique par dissociation de H₂ par impact électronique est également calculée.

Dans le cas de Si₂H₆ et Si₃H₈, on admet une proportionnalité entre leurs fonctions sources et celle de SiH₄. On sait qu'ils se dissocient plus facilement par impact électronique que le silane [Doyle90].

Sur la base des sections efficaces de dissociation de SiH₄ et Si₂H₆ [Perrin82], le rapport des maxima à 60 eV suggère un facteur de l'ordre de 2 en faveur de Si₂H₆. Mais dans une décharge RF, les fonctions de distribution en énergie des électrons favorisent les processus de dissociation près du seuil. Or le seuil de Si₂H₆ est plus faible que celui de SiH₄ (environ 6 eV contre 8 eV), donc le rapport des constantes de dissociation est supérieur à 2. Kushner a calculé un rapport de 2.5 [Kushner88]. Dans le cas de Si₃H₈ on estime un rapport 3.5 avec SiH₄.

On prendra donc pour nos modèles:

$$\begin{aligned} k_d(e + \text{Si}_2\text{H}_6) &= 2.5 k_d(e + \text{SiH}_4) & [\text{Kushner 88}] \\ k_d(e + \text{Si}_3\text{H}_8) &= 3.5 k_d(e + \text{SiH}_4) & (\text{estimé}) \end{aligned}$$

Le terme source pour la création de radicaux par dissociation du silane par impact électronique issu du modèle fluide est donné en cm⁻³.s⁻¹ par:

$$S_{dis}(\text{SiH}_4) = \nu_d n_e = \alpha_d n_e \nu_e$$

où ν_d est la fréquence de dissociation en s⁻¹ et α_d le coefficient de Townsend en cm⁻¹ (paramètre de swarm) pour la dissociation.

Or la fréquence de dissociation peut s'exprimer comme le produit de la densité de silane par sa constante de vitesse de dissociation par impact électronique $k_d(e+\text{SiH}_4)$ en cm³.s⁻¹.

Donc on a:

$$S_{dis}(\text{SiH}_4) = k_d(e + \text{SiH}_4) \times n_e \times n_{\text{SiH}_4}$$

$$S_{dis}(\text{Si}_2\text{H}_6) = k_d(e + \text{Si}_2\text{H}_6) \times n_e \times n_{\text{Si}_2\text{H}_6} = 2.5 \times S_{dis}(e + \text{SiH}_4) \times \left(n_{\text{Si}_2\text{H}_6} / n_{\text{SiH}_4} \right)$$

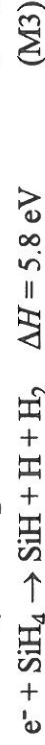
$$S_{dis}(\text{Si}_3\text{H}_8) = k_d(e + \text{Si}_3\text{H}_8) \times n_e \times n_{\text{Si}_3\text{H}_8} = 3.5 \times S_{dis}(e + \text{SiH}_4) \times \left(n_{\text{Si}_3\text{H}_8} / n_{\text{SiH}_4} \right)$$

5.1.1.b Rapports de branchement

La connaissance des sections efficaces partielles pour la dissociation des molécules stables en différents radicaux est très importante pour la modélisation physico-chimique. Celles ci sont connues pour certains gaz (par exemple CH₄ [Nakano91]), mais n'ont malheureusement jamais été mesurées dans le silane, où seule la section efficace totale de dissociation est connue

[Perrin82]. Des rapports de branchement pour les différentes voies de sortie possibles doivent alors être appliqués.

Tout d'abord, la dissociation par impact électronique passe par des états intermédiaires très excités de SiH_4 , qui libèrent leur énergie excédentaire par élimination d'atomes H.

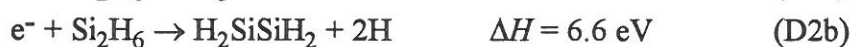


La réaction $e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ qui implique le moins d'énergie ($\Delta H = 2.5 \text{ eV}$) se trouve ainsi éliminée. Par contre, on peut noter que $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ est le mécanisme dominant en pyrolyse.

Dans une décharge de silane, où les fonctions de distribution en énergie des électrons favorisent les processus de dissociation près du seuil, Doyle *et al.* [Doyle90] ont suggéré que les principales voies de dissociation étaient (M2) et (M1), avec des rapports de branchement de 17% et 83%, par analogie avec les mécanismes proposés par Perkins *et al.* [Perkins] pour la photolyse de SiH_4 à 147 nm (8.43 eV). Cependant, cette interprétation des mécanismes de photodissociation a été contestée par l'étude de photolyse à 125.1 nm (9.9 eV) de Glenewinkel-Meyer *et al.* [Glenewinkel] qui n'ont pas détecté SiH_3 et SiH_2 , et ont conclu que le seul produit de dissociation était SiH par la voie (M3). En utilisant le rapport à 9.9 eV entre la section efficace totale de photoabsorption [Suto] et la section efficace de dissociation totale par impact électronique [Perrin82], on peut estimer que le rapport de branchement de SiH serait d'au moins 20% par des processus optiquement autorisés. Cela laisse 80% pour des voies de dissociation optiquement interdites qui peuvent favoriser SiH_2 et SiH_3 , mais il est clair que SiH est un produit de dissociation non négligeable à faible énergie électronique. Pour des énergies électroniques plus élevées ($> 40 \text{ eV}$) on peut estimer à partir du "ion-core model" [Perrin82] que les rapports de branchement pour la création des différents radicaux par dissociation doivent être les mêmes que ceux pour la création par ionisation de leurs ions analogues. A 70 eV, cela conduit à estimer des rapports de branchement de 46%, 36%, 11% et 7% pour SiH_3 , SiH_2 , SiH et Si. Ceci est en accord avec la section efficace mesurée pour la production de SiH [Schmitt] qui représente 13% de la section efficace de dissociation en fragments neutres.

Pour la dissociation de Si_2H_6 en fragments neutres, une étude a été menée par Doyle *et al.* [Doyle92]. Ils ont éliminé les voies impliquant le moins d'énergie $e^- + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

($\Delta H = 2.2$ eV) et $e^- + \text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ ($\Delta H = 2.4$ eV), qui dominant en pyrolyse, et ont analysé les voies de dissociation les plus probables:



Ils en ont conclu que les voies (D4) et (D2a) étaient dominantes, avec des rapports de branchement respectifs de 90% et 10%.

Pour la dissociation de Si₃H₈ en fragments neutres, on ne possède aucune donnée, et on en est réduit à faire l'hypothèse que la seule voie de dissociation est



Le *tableau 5.2* résume les voies de création et les rapports de branchement correspondant que nous avons adoptés pour la création de radicaux par dissociation par impact électronique des espèces neutres stables présentes dans les plasmas de silane. Pour la dissociation de SiH₄, nous avons retenu l'hypothèse notée H2, mais nous étudierons l'influence des hypothèses extrêmes notées H1 et H3 qui privilégient respectivement la création de SiH₂ et celle de SiH₃.

Réaction de dissociation		Rapports de branchement		
		H1	H2	H3
e + SiH ₄ →	SiH ₃ + H + e	16%	36%	66%
	SiH ₂ + 2 H + e	66%	46 %	16%
	SiH + H + H ₂ + e	11%	11 %	11%
	Si + 2 H + H ₂ + e	7%	7 %	7%
e + Si ₂ H ₆ →	SiH ₃ + SiH ₂ + H + e		90 %	
	Si ₂ H ₄ + 2 H + e		10 %	
e + Si ₃ H ₈ →	Si ₂ H ₄ + SiH ₄		100 %	

Tableau 5.2: réactions de dissociation des silanes avec leurs rapports de branchement.

5.1.2 Diffusion en volume des espèces neutres

5.1.2.a Paramètres de Lennard-Jones

Les paramètres de Lennard-Jones σ et ε d'une molécule sont des données qui interviennent dans le calcul des coefficients de transport des espèces neutres. Ils représentent respectivement le diamètre de collision de la molécule et son énergie potentielle. Le *tableau 5.3* résume leurs valeurs pour H, H₂ et les molécules et radicaux dérivés du silane.

Les données correspondant à SiH, Si₂H₂, Si₂H₆ et Si₃H₈ ont été estimées à partir des valeurs des espèces carbonées analogues par une loi d'échelle. Pour SiH₂ et SiH₃, une interpolation linéaire a été faite entre SiH et SiH₄. De même, les valeurs de Si₂H_n (n = 3-5) ont été obtenues par interpolation linéaire entre Si₂H₂ et Si₂H₆ [Coltrin86].

5.1.2.b Coefficients de diffusion binaires

Le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir des paramètres de Lennard-Jones à l'aide de la théorie de Chapman-Enskog [Hirshfelder, Reid].

Pour deux espèces chimiques i et j , le coefficient de diffusion binaire à la pression P et à la température T est donné par:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi k T / 2m_{ij})^{1/2}}{N\pi\sigma_{ij}^2\Omega_D(T^*)}$$

où $N = P/kT$ est la densité du gaz, $m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ est la masse réduite, σ_{ij} est le diamètre de collision binaire et vaut $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ et $T^* = T/\varepsilon_{ij}$ avec $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j}$ et Ω_D est l'intégrale de collision.

Cette intégrale est donnée par la relation [Reid]:

$$\Omega_D(T^*) = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{e^{D \times T^*}} + \frac{E}{e^{F \times T^*}} + \frac{G}{e^{H \times T^*}}$$

où $A = 1.06036$, $B = 0.15610$, $C = 0.19300$, $D = 0.47635$,

$E = 1.03587$, $F = 1.52996$, $G = 1.76474$ et $H = 3.89411$.

Prendre $\Omega_D = 1$ revient à se placer dans le cadre de l'approximation sphères dures.

Espèces chimiques	σ (Å)	ϵ/k (K)	Réf.
Si	2.910	3036.0	a
SiH	3.662	95.8	d
SiH ₂	3.803	133.1	d
SiH ₃	3.943	170.3	d
SiH ₄	4.084	207.6	a
Si ₂ H ₂	4.383	323.8	d
Si ₂ H ₃	4.494	318.2	d
Si ₂ H ₄	4.601	312.6	d
Si ₂ H ₅	4.717	306.9	d
Si ₂ H ₆	4.42	230.0	b
	4.828	301.3	
Si ₃ H ₈	5.562	331.2	d
H ₂	2.915	59.7	a
H	2.50	30.0	b
	2.05	145.0	c

a: [Svehla], [Reid], b: [Kushner 88], c: [Matsui], d: [Coltrin 86].

Tableau 5.3: Paramètres de Lennard-Jones des dérivés du silane et de l'hydrogène.

Il faut noter que les déterminations expérimentales des coefficients de diffusion de H dans H₂ [Kajiwara], de SiH dans SiH₄ [Schmitt], de SiH₃ dans H₂ [Itabashi89] et de Si dans Ar [Tanaka] sont cohérentes avec les estimations théoriques.

Les variations du coefficient de diffusion binaire avec la température et la pression peuvent être obtenues selon une loi de la forme:

$$D(T, P) = D(T_0, P_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \frac{P_0}{P} \text{ où } P_0 = 1 \text{ Torr et } T_0 = 298 \text{ K.}$$

Dans le cas de l'approximation sphères dures, on a bien évidemment $\alpha = 1.5$.

Dans le cas général, selon les espèces considérées, on a $1.6 < \alpha < 1.8$ (dans nos conditions de pression et de température, on a typiquement $\alpha \approx 1.67$).

calculer les constantes de réactions et leur dépendance en température et en pression. Malheureusement, ces modèles introduisent bon nombre de paramètres inconnus.

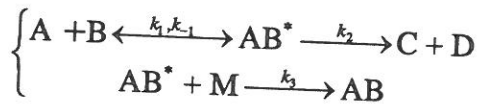
Plus simplement, dans les conditions de haute pression, la plupart des réactions exothermiques du type:



sont thermiquement activées et leur constante de réaction obéit à la loi d'Arrhénius:

$$k = AT^n \exp(-E_a / k_B T), \text{ où } n \geq 0.$$

A basse pression, on observe généralement une dépendance en pression qui s'explique par la nécessité de stabiliser par collision l'intermédiaire réactionnel excité, c'est à dire:



Dans ce cas, une approche simple consiste à considérer le taux de création et de perte de AB^* pour calculer les constantes effectives $k_{1,eff}$ pour la réaction totale ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{produits}$), $k_{2,eff}$ pour la production de $\text{C} + \text{D}$ ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$) et $k_{3,eff}$ pour la production de AB ($\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$):

$$k_{1,eff} = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{M}])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{M}]}$$

$$k_{2,eff} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{M}]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \left[\frac{1}{1 + \chi P_o} \right]$$

$$k_{3,eff} = \frac{k_1 k_3 [\text{M}]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [\text{M}]} = k_1 \left[1 - \frac{1}{1 + \chi P_o} \right] \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{k_3}{k_{-1} + k_2} \frac{1}{k_B T_o}$$

où P_o et T_o sont la pression et la température. Ces expressions peuvent être utilisées pour interpoler les données à différentes pressions.

Une liste des principales réactions faisant intervenir des radicaux et contrôlant les étapes réactionnelles de la chimie des décharges de SiH_4 est donnée dans le *tableau 5.4*. Certaines ont été mesurées par des méthodes spectroscopiques, mais beaucoup ont été

Espèces chimiques	σ (Å)	ϵ/k (K)	Réf.
Si	2.910	3036.0	a
SiH	3.662	95.8	d
SiH ₂	3.803	133.1	d
SiH ₃	3.943	170.3	d
SiH ₄	4.084	207.6	a
Si ₂ H ₂	4.383	323.8	d
Si ₂ H ₃	4.494	318.2	d
Si ₂ H ₄	4.601	312.6	d
Si ₂ H ₅	4.717	306.9	d
Si ₂ H ₆	4.42	230.0	b
	4.828	301.3	
Si ₃ H ₈	5.562	331.2	d
H ₂	2.915	59.7	a
H	2.50	30.0	b
	2.05	145.0	c

a: [Svehla], [Reid], b: [Kushner 88], c: [Matsui], d: [Coltrin 86].

Tableau 5.3: Paramètres de Lennard-Jones des dérivés du silane et de l'hydrogène.

Il faut noter que les déterminations expérimentales des coefficients de diffusion de H dans H₂ [Kajiwara], de SiH dans SiH₄ [Schmitt], de SiH₃ dans H₂ [Itabashi89] et de Si dans Ar [Tanaka] sont cohérentes avec les estimations théoriques.

Les variations du coefficient de diffusion binaire avec la température et la pression peuvent être obtenues selon une loi de la forme:

$$D(T, P) = D(T_0, P_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \frac{P_0}{P} \text{ où } P_0 = 1 \text{ Torr et } T_0 = 298 \text{ K.}$$

Dans le cas de l'approximation sphères dures, on a bien évidemment $\alpha = 1.5$.

Dans le cas général, selon les espèces considérées, on a $1.6 < \alpha < 1.8$ (dans nos conditions de pression et de température, on a typiquement $\alpha \approx 1.67$).

5.1.2.c Terme de diffusion dans le cas d'un mélange gazeux

5.1.2.c.α Cas général: diffusion généralisée

Les vitesses de diffusion V_i vérifient les n relations:

$$\sum_{j=1}^n \frac{n_i n_j}{N^2 D_{ij}} (\vec{V}_j - \vec{V}_i) = \sum_{j=1}^n \frac{n_i \vec{\Gamma}_j - n_j \vec{\Gamma}_i}{N^2 D_{ij}} = \vec{d}_i$$

où les termes D_{ij} sont les coefficients de diffusion binaires et N la densité totale du mélange gazeux et où: $\vec{d}_i \approx \vec{\nabla} \left(\frac{n_i}{N} \right)$ (en négligeant le terme lié à la force de gravité ainsi que des termes en ∇T et en ∇P).

On a $(n-1)$ relations indépendantes et une relation de fermeture donnée par la relation

$$\sum_{i=1}^n m_i \vec{\Gamma}_i = 0 \quad (\text{par définition des flux de diffusion par rapport au centre de masse})$$

Le système de diffusion généralisée est donc:
$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n \left(\frac{n_i \vec{\Gamma}_j - n_j \vec{\Gamma}_i}{N^2 D_{ij}} \right) = \vec{d}_i & (i = 2..n) \\ \vec{\Gamma}_1 = -\frac{1}{m_1} \sum_{j=2}^n m_j \vec{\Gamma}_j \end{cases}$$

5.1.2.c.β Cas particulier: diffusion simple

On cherche l'expression du flux de diffusion d'une espèce minoritaire dans un mélange binaire constitué de deux espèces, dont une (indicée 2) est minoritaire devant l'autre (indicée 1). Si on note α leurs densités partielles (ou fractions molaires), on a donc $\alpha_2 \ll \alpha_1$ et compte tenu du fait que l'on doit avoir $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, on a $\alpha_1 \approx 1$.

La loi de diffusion généralisée de l'espèce 2 s'exprime par:

$$\frac{\alpha_2 \vec{\Gamma}_1 - \alpha_1 \vec{\Gamma}_2}{N D_{21}} = \vec{\nabla} \alpha_2$$

Or $\alpha_2 \ll 1$, donc on a $\vec{\Gamma}_2 = -\frac{D_{21} N}{\alpha_1} \vec{\nabla} \alpha_2$

Or $\alpha_1 \approx 1$, donc on obtient finalement l'expression du flux de diffusion de l'espèce minoritaire 2 dans le mélange binaire constitué de 1 et de 2:

$$\boxed{\bar{\Gamma}_2 = -D_{21}N\bar{V}\alpha_2}$$

On cherche maintenant à obtenir l'expression du coefficient de diffusion $D_{i,m}$ d'une espèce i minoritaire dans un mélange gazeux m , où le flux de diffusion de l'espèce i serait de la forme

$$\boxed{\bar{\Gamma}_i = -D_{i,m}N\bar{V}\alpha_i}$$

Considérons un mélange gazeux m constitué de n espèces de densités respectives n_j ($j = 1, n$). On appelle α_j les densités partielles correspondantes. On suppose qu'une espèce i est minoritaire dans le mélange, c'est à dire que $\alpha_i \ll 1$.

La loi de diffusion généralisée de l'espèce i dans le mélange s'exprime par:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\alpha_j \bar{\Gamma}_j - \alpha_j \bar{\Gamma}_i}{ND_{ij}} = \bar{d}_i = \bar{V}\alpha_i$$

Compte tenu du fait que $\alpha_i \ll 1$, on peut réécrire:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\alpha_j \bar{\Gamma}_j}{ND_{ij}} = -\bar{V}\alpha_i$$

$$\text{or } \bar{\Gamma}_i = -D_{i,m}N\bar{V}\alpha_i$$

$$\text{Donc on a: } \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\alpha_j \Gamma_j}{ND_{ij}} = \frac{\Gamma_i}{ND_{i,m}}$$

$$\text{D'où finalement: } \boxed{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\alpha_j}{D_{ij}} = \frac{1}{D_{i,m}}}$$

On vient ainsi de démontrer la loi de Blanc pour la diffusion d'une espèce minoritaire i dans un mélange gazeux m .

5.1.3 Constantes réactionnelles

De nombreux modèles théoriques tels que le modèle de Rice-Rampsperger-Kassel ont été développés à partir des paramètres moléculaires et des données thermodynamiques pour

calculer les constantes de réactions et leur dépendance en température et en pression. Malheureusement, ces modèles introduisent bon nombre de paramètres inconnus.

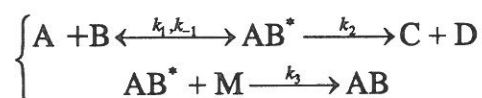
Plus simplement, dans les conditions de haute pression, la plupart des réactions exothermiques du type:



sont thermiquement activées et leur constante de réaction obéit à la loi d'Arrhénius:

$$k = AT^n \exp(-E_a / k_B T), \text{ où } n \geq 0.$$

A basse pression, on observe généralement une dépendance en pression qui s'explique par la nécessité de stabiliser par collision l'intermédiaire réactionnel excité, c'est à dire:



Dans ce cas, une approche simple consiste à considérer le taux de création et de perte de AB* pour calculer les constantes effectives $k_{1,eff}$ pour la réaction totale (A + B → produits), $k_{2,eff}$ pour la production de C + D (A + B → C + D) et $k_{3,eff}$ pour la production de AB (A + B → AB):

$$k_{1,eff} = \frac{k_1(k_2 + k_3[M])}{k_{-1} + k_2 + k_3[M]}$$

$$k_{2,eff} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 + k_3[M]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \left[\frac{1}{1 + \chi P_o} \right]$$

$$k_{3,eff} = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_{-1} + k_2 + k_3 [M]} = k_1 \left[1 - \frac{1}{1 + \chi P_o} \right] \quad \text{avec} \quad \chi = \frac{k_3}{k_{-1} + k_2} \frac{1}{k_B T_o}$$

où P_o et T_o sont la pression et la température. Ces expressions peuvent être utilisées pour interpoler les données à différentes pressions.

Une liste des principales réactions faisant intervenir des radicaux et contrôlant les étapes réactionnelles de la chimie des décharges de SiH₄ est donnée dans le *tableau 5.4*. Certaines ont été mesurées par des méthodes spectroscopiques, mais beaucoup ont été

calculées ou estimées. Des listes plus complètes peuvent être consultées dans les travaux d'autres auteurs [Kushner 88, Coltrin 84, 86, 89, Becerra, Jasinski 96].

Parmi les radicaux, SiH₃ ne réagit pas avec SiH₄ et H₂. Par contre, Si, SiH et SiH₂ ont une grande réactivité avec SiH₄ ou Si₂H₆ et induisent des réactions de polymérisation conduisant à des radicaux et silanes d'ordres supérieurs. La dépendance en pression des constantes réactionnelles de SiH₂ et SiH avec SiH₄ indique une étape de stabilisation collisionnelle des produits de réaction Si₂H₆^{*} et Si₂H₅^{*} respectivement. Parmi les radicaux dimères, Si₂H₅ est analogue à SiH₃, puisqu'il ne réagit pas avec SiH₄. Par contre, H₃SiSiH est analogue à SiH₂ mais il peut relaxer vers un isomère plus stable H₂SiSiH₂ à une constante de vitesse de l'ordre de 10⁻⁷ s [Becerra]. Si₂H₂ et Si₂H₃ sont très réactifs avec SiH₄. Tous les radicaux réagissent en général peu avec l'hydrogène.

Les atomes d'hydrogène sont abondamment produits par dissociation par impact électronique de SiH₄. H augmente considérablement la production de SiH₃ et de Si₂H₅ par réaction d'insertion dans SiH₄ et Si₂H₆. Par conséquent, SiH₃ est en général le radical monomère dominant et Si₂H₅ et H₂SiSiH₂ les radicaux dimères dominants. Ces résultats sont confirmés par nos mesures de spectrométrie de masse.

Les réactions radical-radical mettant en jeu H et SiH_{m≤2} sont négligeables dans les décharges de SiH₄ car tous ces radicaux réagissent rapidement avec SiH₄. Par contre, les réactions radical-radical impliquant SiH₃ et Si₂H₅ sont à considérer car elles constituent les seuls processus de perte en volume de ces radicaux.

Remarque

Une limite supérieure de la constante réactionnelle entre deux espèces thermalisées *i* et *j* est donnée par la constante de vitesse de collision:

$$k_c = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{ij}}} \pi \sigma_{ij}^2 \Omega_D(T^*)$$

Une correction doit être apportée si l'une des espèces a un dipôle permanent [Hirshfelder]. Dans le cas des radicaux SiH_{m≤3} et Si₂H_{m≤5} réagissant avec SiH₄ ou Si₂H₆, la valeur de *k_c* est d'environ 4 10⁻¹⁰ cm³.s⁻¹ à 500 K (température usuelle en PECVD).

Réaction	k (cm ³ .s ⁻¹)	Conditions	Réf.
H + SiH ₄ → SiH ₃ + H ₂	2.8(-11)exp(-1250/T)	haute pression	a
	2.5 (-13)	9.5 Torr He, 295K	b
Si + SiH ₄ → Si ₂ H ₂ + H ₂ → Si(H ₂)Si + H ₂	3.5 (-10)	Si (3p ² , ³ P ₂) 0.1 Torr Ar, 500K	c
Si* + SiH ₄ → Si ₂ H ₂ + H ₂ → Si(H ₂)Si + H ₂	7.4 (-10)	Si (3p ² , ¹ D ₂) 0.1 Torr Ar, 500K	c
SiH + SiH ₄ → Si ₂ H ₅ *	6.9(-10)[1 - 1/(1+0.33P _o)]	P _o (Torr), He 300K	d
Si ₂ H ₅ * + M → Si ₂ H ₅ + M	3.3 (-12)	500K, <50 mTorr	e
ou Si ₂ H ₃ + H ₂ + M	2.7 (-10)	2 Torr He, 300K	f
	2.8 (-10)	2 Torr Ar, 300K	g
	4.3 (-10)	5 Torr He, 300K	f
SiH ₂ + SiH ₄ → Si ₂ H ₆ *			
Si ₂ H ₆ * + M → Si ₂ H ₆ + M	2.0(-10)[1 - 1/(1+0.43P _o)]	P _o (Torr), He 300K	h
	.1(-10)[1 - 1/(1+0.63P _o)]	P _o (Torr), He 300K	i
Si ₂ H ₆ * → H ₃ SiSiH ₃ + H ₂	<1.0(-11)[1 - 1/(1+0.63P _o)]	P _o (Torr), He 300K	i
	1.1 (-10)	1 Torr He, 300K	j
	1.3 (-10)	1 Torr He, 300K	k
	2.5 (-10)	1 Torr SF ₆ , 300K	l
Si ₂ H ₂ + SiH ₄ → Si ₃ H ₄ + H ₂	2 ± 1 (-10)	estimation: constantes de vitesse proches de	
Si ₂ H ₃ + SiH ₄ → Si ₃ H ₅ + H ₂	2 ± 1 (-10)	la constante de collision	m
H ₃ SiSiH + SiH ₄ → Si ₃ H ₈ *			
Si ₃ H ₈ * + M → Si ₃ H ₈ + M	3(-10)[1 - 1/(1+0.5P _o)]	estimation par analogie avec	
ou SiH ₂ + Si ₂ H ₆		SiH ₂ + SiH ₄	
ou Si ₂ H ₅ SiH + H ₂		et SiH ₂ + Si ₂ H ₆	

 Tableau 5.4: a) Réactions entre radical et SiH₄

Réaction	k (cm ³ .s ⁻¹)	Conditions	Réf.
H + Si ₂ H ₆ → SiH ₃ + SiH ₄ → H ₂ + Si ₂ H ₅	2.4 (-10) exp(-1250/T)	34% 66%	a
SiH ₂ +Si ₂ H ₆ ↔ Si ₃ H ₈ [*] Si ₃ H ₈ [*] + M → Si ₃ H ₈ + M	4.2 (-10)[1-1/(1+0.44P _o)]	P _o (Torr), He 300K	h
	2.7 (-10)[1-1/(1+1.87P _o)]	P _o (Torr), He 300K	i
Si ₃ H ₈ [*] → H ₃ SiSiH + SiH ₄	< 6.0 (-11)[1/(1+1.87P _o)]	P _o (Torr), He 300K	i
	5.7 (-10)	1 Torr He, 300K	j
	4.6 (-10)	5 Torr Ar, 300K	k
SiH ₃ + Si ₂ H ₆ → SiH ₄ + Si ₂ H ₅	4 (-10) exp(-2500/T)	estimation	n
H + Si ₃ H ₈ → Si ₂ H ₅ + SiH ₄	2.4 (-10) exp(-1250/T)	estimation par analogie avec H + Si ₂ H ₆	

Tableau 5.4: b) Réactions entre radical et Si_nH_{2n+2} (n≥2)

Réaction	k (cm ³ .s ⁻¹)	Conditions	Réf.
Si + H ₂ ↔ SiH ₂ [*] SiH ₂ [*] + M → SiH ₂ + M	1 (-14)	estimation par analogie avec SiH + H ₂	
SiH + H ₂ ↔ SiH ₃ [*] SiH ₃ [*] + M → SiH ₃ + M	≤ 1.2 (-14)	5 Torr He	f
SiH ₂ + H ₂ ↔ SiH ₄ [*]	3.0 (-12)[1-1/(1+0.03P _o)]	P _o (Torr), 300K	h
SiH ₄ [*] + M → SiH ₄ + M	1.0 (-13)	1.8 Torr He, 300K	i

Tableau 5.4: c) Réactions entre radical et H₂

Réaction	k (cm ³ .s ⁻¹)	Conditions	Réf.
SiH ₃ + SiH ₃ ↔ SiH ₂ + SiH ₄	1.5 (-10)	0.9 Torr H ₂ , 300K	o
	≤ 6.1 (-11)	9.5 Torr He, 300K	p
	7.9 (-11)	9.5 Torr He, 300K	b
	1.2(-10)	5 Torr He, 293K	q
SiH ₃ + Si ₂ H ₅ → H ₃ SiSiH + SiH ₄ → Si ₂ H ₆ + SiH ₂	1.5 (-10)	estimation par analogie avec SiH ₃ + SiH ₃	
Si ₂ H ₅ + Si ₂ H ₅ → Si ₃ H ₈ + SiH ₂	1.5 (-10)	estimation par analogie avec SiH ₃ + SiH ₃	
H + SiH ₃ → SiH ₂ + H ₂	2.0 (-11)	9.5 Torr He, 300K	b
H + SiH ₂ → SiH + H ₂	2.0 (-11)	estimation par analogie avec H + SiH ₃	
H + Si ₂ H ₅ → H ₃ SiSiH + H ₂	2.0 (-11)	estimation par analogie avec H + SiH ₃	

a: [Austin]; b: [Loh 91] ; c: [Tanaka]; d: extrapolation à partir des données e, f et g; e: [Schmitt]; f: [Begemann]; g: [Nemoto]; h: extrapolation à partir des valeurs de Jasinski et Chu [Jasinski88]; i: extrapolation à partir des valeurs de Dietrich *et al.* [Dietrich]; j: [Inoue]; k: [Baggott]; l [Becerra]; m: le radical excité Si₃H₇^{*} devrait se dissocier facilement suivant un processus exothermique et une faible dépendance en pression est possible, contrairement à la réaction de SiH sur SiH₄ produisant Si₂H₅^{*} pour lequel la dissociation en Si₂H₃ + H₂ est presque thermodynamiquement neutre; n: [Pollock]; o: [Itabashi89]; p: [Loh 90]; q: [Koshi].

Tableau 5.4: d) Réactions entre radicaux

5.1.4 Probabilités de perte aux parois

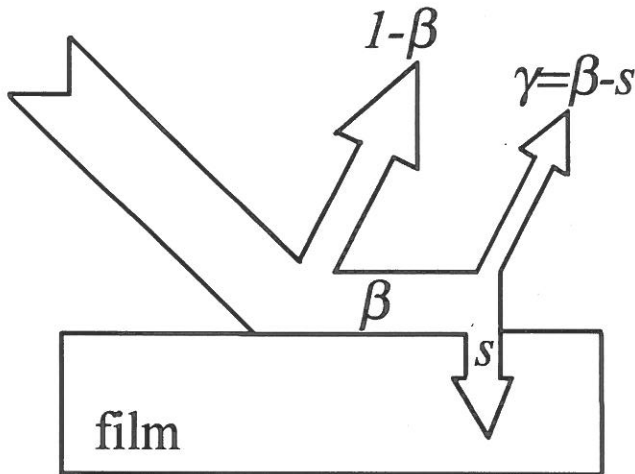


Figure 5.1: représentation graphique des probabilités de pertes β , de recombinaison γ et de collage s .

La probabilité de perte d'un radical à la paroi est conventionnellement désignée par β . Comme indiqué sur la figure 5.1, la perte peut se faire suivant deux mécanismes distincts:

- le collage de l'espèce, qui contribue ainsi à la croissance du film en cours de dépôt.
- la recombinaison de l'espèce avec un radical adsorbé en surface, pour former une molécule volatile qui repart dans le plasma.

On note s la probabilité de collage, et γ la probabilité de recombinaison. La relation suivante est toujours vérifiée:

$$\beta = \gamma + s$$

On admet en général que $\beta = 1$ pour les ions et que $\beta = 0$ pour les molécules stables (tant que la pyrolyse peut être négligée). Pour les radicaux, β varie entre 0 et 1. Pour un radical donné, la valeur de β dépend de la nature de la surface, et peut dépendre de sa température. Sur la surface riche en hydrogène d'un film de a-Si:H en cours de croissance, elle dépend de la capacité de chaque radical à s'insérer dans les liaisons Si-H de surface.

Pour SiH_3 , Perrin *et al.* [Perrin89] et Matsuda *et al.* [Matsuda90] ont mesuré $\beta = 0.26$ sur une surface de a-Si:H, pour un domaine de température allant de la température ambiante à 480°C . Ils ont trouvé $s = 0.09$ pour $T < 300^\circ\text{C}$, le rapport s/β augmentant jusqu'à 480°C où il y a saturation ($\beta = s$). Pour expliquer cela, ils ont proposé le modèle d'état précurseur. Puisque SiH_3 ne peut pas s'insérer directement dans une liaison Si-H de surface, le facteur limitant pour

la chimisorption de SiH_3 diffusant sur la surface hydrogénée est la création d'une liaison pendante Si. Le modèle d'état précurseur propose d'abord une physisorption de SiH_3 sur une liaison Si-H de la surface hydrogénée, qui migre ensuite (diffusion de surface) et peut alors:

- se recombiner en Si_2H_6 par recombinaison mutuelle avec un autre radical SiH_3
- se recombiner en SiH_4 par abstraction d'un atome H de la surface

($\text{SiH}_3 + \text{H-Si}\equiv \rightarrow -\text{Si}\equiv + \text{SiH}_4$). Il y a alors création d'un site actif $-\text{Si}\equiv$.

- se chimisorber (collage) avec un atome de site actif $-\text{Si}\equiv$ ($\text{SiH}_3 + -\text{Si}\equiv \rightarrow \text{H}_3\text{Si-Si}\equiv$)

Les étapes suivantes sont les réactions, légèrement endothermiques, de réticulation entre liaisons Si-H voisines, qui se produisent dans la sous-couche de croissance et conduisent à l'exodiffusion de H_2 . Ainsi, tout mécanisme conduisant à la création de sites actifs aboutit à une augmentation de la probabilité de collage s . A basse température, le seul mécanisme est la réaction d'abstraction de H par SiH_3 . Par contre, au delà de 300°C , c'est la recombinaison à partir de liaisons Si-H voisines suivie d'une désorption de H_2 (laissant deux liaisons pendantes) qui l'emporte ($2(\text{H-Si}\equiv) \rightarrow 2(-\text{Si}\equiv) + \text{H}_2$). Dans ce cas, le rapport s/β tend vers 1.

Dans le cas d'un plasma, où le bombardement ionique (plus ou moins important selon les conditions expérimentales) peut induire une modification des propriétés physiques et chimiques de la surface, la température n'est pas l'unique paramètre d'augmentation de s . Citons à ce titre les travaux de Möller *et al.* [Möller] et de Rhallabi *et al.* [Rhallabi].

Pour SiH_2 , SiH et Si , on s'attend à des valeurs de β plus élevées que pour SiH_3 et $s = \beta$, car il n'y a pas de barrière pour l'insertion de ces espèces dans les liaisons Si-H du film en cours de croissance. Ho *et al.* ont déduit de mesures LIF une valeur $\beta(\text{SiH}) = 0.95$ sur une surface de a-Si:H [Ho89]. Faute de mesures, on suppose $\beta(\text{SiH}_2) = s(\text{SiH}_2) = 0.8$ et $\beta(\text{Si}) = s(\text{Si}) = 1$ sur une surface de a-Si:H.

Pour les atomes H, les mécanismes de collage sont négligeables et la probabilité de perte à la paroi se résume à la recombinaison. En d'autres termes, on a $\beta = \gamma$. Kae-Nune *et al.* [Kae-Nune96] ont mesuré $\gamma(\text{H}) = 0.4$ pendant la gravure de a-Si:H par H_2 et ont estimé que $\gamma(\text{H}) \approx 1$ pendant le dépôt de a-Si:H. Bouchoule et Ranson [Bouchoule] ont obtenu une valeur de 0.7 pendant la gravure de Si. Dans la mesure où cette dernière valeur a été obtenue dans des conditions de très forte puissance, on voit ici l'effet joué par le bombardement ionique dans la déshydrogénation de la surface.

On suppose que les coefficients de perte aux parois pour les radicaux dimères du silane sont les mêmes que ceux de leurs monomères correspondants. Ainsi les coefficients de perte pour Si_2H_5 sont supposés être les mêmes que ceux de SiH_3 . Cette hypothèse semble être confirmée par les mesures de Kae-Nune qui a déterminé $\beta(\text{Si}_2\text{H}_5) > 0.2$ [Kae-Nune]. On

suppose que les coefficients de perte aux parois de Si₂H₄ sont faibles pour le disilène H₂SiSiH₂ et les mêmes que ceux de SiH₂ pour la forme isomérique HSiSiH₃. Pour Si₂H₃, les deux formes isomériques HSiSiH₂ et SiSiH₃ sont très réactives et on suppose que leurs coefficients de perte sont proches de 1 (on prend la valeur de SiH). Enfin, pour les dimères Si₂H_n avec n < 3 on prend des probabilités de pertes $\beta = 1$.

Les valeurs des probabilités de perte sur une surface de a-Si:H utilisées pour les radicaux monomères et dimères présents dans les plasmas SiH₄/H₂ ont été récapitulées dans le *tableau 5.5*.

espèce	β	γ	s
H	0.7	0.7	0
SiH ₃ , Si ₂ H ₅	0.26	0.17	0.09
SiH ₂ , Si ₂ H ₄	0.8	0	0.8
SiH, Si ₂ H ₃	0.95	0	0.95
Si, Si ₂ H ₂	1	0	1

Tableau 5.5: récapitulatif des probabilités de perte sur une paroi de a-Si:H des radicaux issus du silane

5.2 Modèle physico-chimique

5.2.1 Approche du problème

Le modèle traite uniquement la chimie des radicaux. Les ions sont négligés. De plus, les pressions partielles des molécules neutres stables sont imposées et déduites des mesures de spectrométrie de masse. La liste des espèces chimiques mises en jeu est donnée ci-dessous:

Espèces stables: SiH_4 , H_2 , Si_2H_6 , Si_3H_8

Radicaux: H , SiH_3 , SiH_2 , SiH , Si , Si_2H_5 , Si_2H_4 , Si_2H_3 , Si_2H_2 .

5.2.2 Maillage

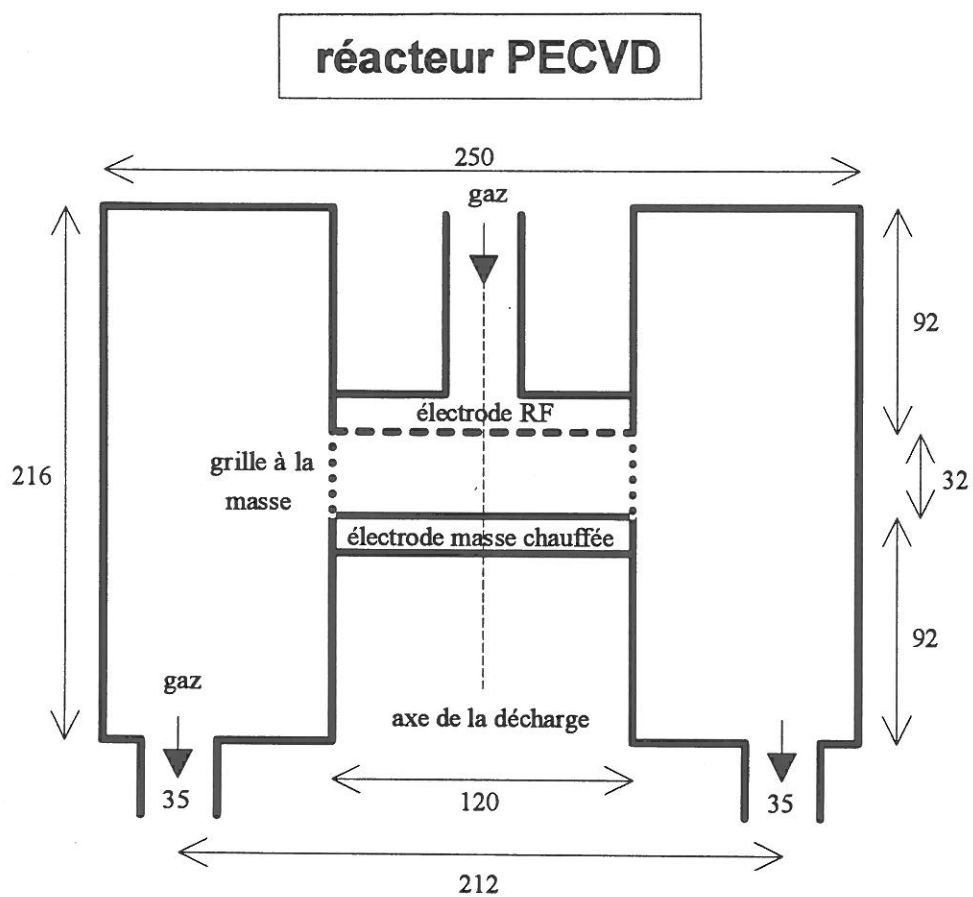
Dans le cas du modèle 1D, on utilise un maillage à pas constants, qui couvre la distance interélectrodes. Dans ce cas, seule la zone plasma est traitée, la grille latérale n'étant pas prise en compte.

Dans le cas du modèle 2D, tout le volume physique du réacteur est modélisé. On a choisit d'adopter un maillage multidomaines. On a pour cela découpé le réacteur en quatre domaines (voir *figure 5.2*).

- le domaine 1, qui représente la zone plasma
- les domaines 2,3,4 représentant le reste du réacteur, le domaine 2 communiquant avec le domaine 1 à travers la grille de confinement et avec les domaines 3 et 4.

Le pas du maillage doit être adapté à un libre parcours moyen typique. Dans nos conditions on a pris un pas de 1 mm. La méthode multigrille impliquant de prendre des maillages définissant un nombre de cellules égal à 2^N (donc un nombre de noeuds ou mailles égal à 2^{N+1}), on a pris:

- un maillage 32×64 dans le domaine 1 (32 suivant z et 64 suivant r)
- un maillage 32×64 dans le domaine 2
- des maillages 64×64 dans les domaines 3 et 4



Maillage Multidomaines

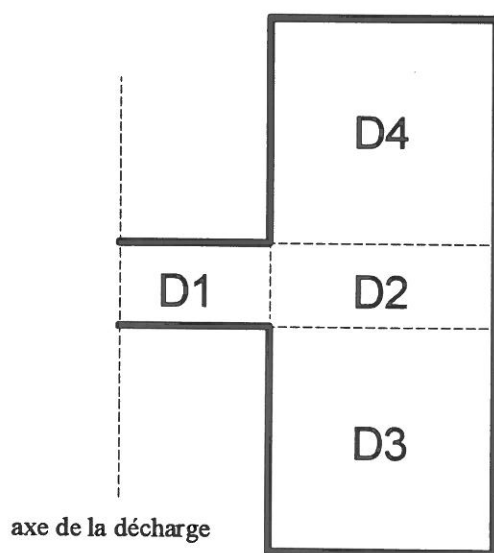


Figure 5.2: Schéma simplifié du réacteur de PECVD et maillage mutidomaines adopté

5.2.3 Conditions aux limites

5.2.3.a Au voisinage d'une surface solide

Au voisinage d'une surface solide (électrodes, parois du réacteur), la condition aux limites s'exprime de la manière suivante:

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} = \pm n \frac{v_{th}}{4} \frac{\beta}{1 - \beta/2}$$

où D est le coefficient de diffusion du radical dans le gaz ou le mélange gazeux considéré, n est la densité du radical au voisinage de la surface, v_{th} est sa vitesse thermique et β est sa probabilité de destruction à la paroi.

On peut démontrer cette relation de plusieurs manières. Une approche microscopique très rigoureuse peut être utilisée [Chantry66]. Cette démonstration étant un peu lourde mathématiquement, je préfère utiliser une approche macroscopique inspirée des travaux de Gallagher [Gallagher]. On se place au voisinage de la paroi, dans une zone où les particules n'interagissent qu'avec la paroi (pas de collisions en volume). On considère une tranche de gaz se dirigeant vers la paroi à la vitesse v (vitesse thermique). On note n_t la densité des particules contenues dans cette tranche. La paroi entraîne une anisotropie de la fonction de distribution des particules. En effet, cette dernière peut alors se décomposer en deux hémisphères différentes, l'une correspondant aux particules se dirigeant vers la paroi avec un flux $n_t v/4$ et l'autre aux particules qui ont été réfléchies par la paroi de flux $r n_t v/4$, où r est le coefficient de réflexion de la paroi pour les particules considérées. La densité résultante n au voisinage de la paroi est donc $n = n_t(1 + r)/2$. Le flux net à la paroi est donné par $n_t v/4 (1 - r)$. La condition aux limites s'exprime donc par:

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} = n_t \frac{v}{4} (1 - r)$$

On fait disparaître n_t pour avoir une condition aux limites ne faisant intervenir que la densité n à l'équilibre:

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} = n \frac{v}{2} \left(\frac{1 - r}{1 + r} \right)$$

Compte tenu du fait que le coefficient de réflexion est lié à la probabilité de perte à la paroi par $r = 1 - \beta$, on a alors:

$$-D \frac{\partial n}{\partial z} = n \frac{v}{4} \left(\frac{\beta}{1 - \beta/2} \right)$$

qui est la condition aux limites pour un radical arrivant sur une paroi solide.

En appliquant cette relation à des particules pour lesquelles $\beta = 1$ (réflexion nulle) on obtient un flux net $\Gamma = nv/2$ (cas des électrons, cf. chapitre 4), alors qu'un calcul pour une fonction de distribution isotrope donnerait $\Gamma = nv/4$.

5.2.3.b Au voisinage d'une surface semi-transparente

Au voisinage d'une surface semi-transparente (grille), le raisonnement est similaire au cas précédent. Considérons une grille de transparence $T = 1 - A$. Les molécules arrivant à gauche de la grille ont une densité notée n_{1t} , donc un flux dont la valeur absolue est donnée par $f_g = n_{1t} v/4$. Une fraction rA de ce flux est réfléchié et une fraction T est transmise à droite. Les molécules arrivant à droite de la grille ont une densité notée n_{2t} , donc un flux dont la valeur absolue est donnée par $f_d = n_{2t} v/4$. Une fraction rA de ce flux est réfléchié et une fraction T est transmise à gauche.

Les densités résultantes n_1 et n_2 respectivement à gauche et à droite de la grille sont données par les relations:

$$\begin{cases} n_1 = n_{1t} + rAn_{1t} + Tn_{2t} = (1+rA)n_{1t} + (1-A)n_{2t} \\ n_2 = n_{2t} + rAn_{2t} + Tn_{1t} = (1+rA)n_{2t} + (1-A)n_{1t} \end{cases}$$

Les flux nets à gauche et à droite de la grille respectivement s'expriment par:

$$\begin{cases} -D \frac{\partial n_1}{\partial z} = f_g - rAf_g - Tf_d = (1-rA)f_g - Tf_d = (1-rA)n_{1t} \frac{v}{4} - (1-A)n_{2t} \frac{v}{4} \\ -D \frac{\partial n_2}{\partial z} = -f_d + rAf_d + Tf_g = -(1-rA)f_d + Tf_g = -(1-rA)n_{2t} \frac{v}{4} + (1-A)n_{1t} \frac{v}{4} \end{cases}$$

En faisant disparaître les densités n_{1t} et n_{2t} des équations, on arrive à exprimer les conditions aux limites à gauche et à droite de la grille:

$$\begin{cases} l' \frac{\partial n_1}{\partial z} = -an_1 + n_2 \\ l' \frac{\partial n_2}{\partial z} = an_2 - n_1 \end{cases} \quad \text{avec } l' = \frac{2D}{v_{th}} \frac{A(2-A+2r+r^2A)}{1-A} \quad \text{et } a = 1 + \frac{A^2(1-r^2)}{2(1-A)} \quad (\text{où } r = 1-\beta)$$

Cette condition, qui se traduit par une discontinuité du gradient de densité sur une paroi semi-transparente, n'est bien entendu utilisée que dans le cadre du modèle 2D pour traiter la grille de confinement du plasma. Les valeurs des probabilités de pertes aux parois β utilisées dans le modèle peuvent être consultées dans le chapitre précédent.

5.2.4 Equation de conservation

Pour chaque espèce, l'équation de transport et de continuité en régime stationnaire purement diffusif est considérée, les phénomènes convectifs étant négligeables devant les phénomènes diffusifs. La diffusion est traitée en régime de diffusion simple, car les espèces radicalaires sont très minoritaires dans le mélange gazeux.

5.2.4.a Cas 1D

A une dimension, l'équation de transport et de continuité s'exprime par:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{\Gamma}_a = S(z) \text{ où } \bar{\Gamma}_a = -DN \frac{\partial(n/N)}{\partial z} \bar{u}_z$$

où D est le coefficient de diffusion du radical considéré dans le mélange gazeux, n sa densité et N la densité totale du mélange gazeux.

Le terme source $S(z)$ pour une espèce i s'exprime comme:

$$S_i(z) = \sum_j \theta_{ji} (S_d)_j + \sum_{j \neq l} k_{jli} n_j n_l - n_i \sum_j k_{ij} n_j$$

où:

$(S_d)_j$ est la fonction source pour la création de radicaux par dissociation de l'espèce j par impact électronique et θ_{ji} est le rapport de branchement pour la création de l'espèce i

k_{jli} est la constante de réaction pour la production de l'espèce i par réaction entre les espèces j et l

k_{ij} est la constante de réaction pour la destruction de l'espèce i par réaction avec l'espèce j

Il faut faire attention au cas particulier des réactions de recombinaison mutuelle, par exemple $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$. Si on note k_r la constante de vitesse de réaction, les taux de perte de SiH_3 et de création de Si_2H_6 s'expriment respectivement:

$$\frac{\partial n_{\text{SiH}_3}}{\partial t} = -2k_r (n_{\text{SiH}_3})^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial n_{\text{Si}_2\text{H}_6}}{\partial t} = k_r (n_{\text{SiH}_3})^2$$

Le terme source $S(z)$ pour une espèce i peut donc être écrit de la manière suivante:

$$S_i = \sum_j \theta_{ji} (S_d)_j + \sum_{j,l} k_{jil} n_j n_l - n_i \left(\sum_j (1 - \delta_{ij}) k_{ij} n_j + 2\delta_{ij} k_{ii} n_i \right) = G_i - n_i P_i$$

où k_{ij} est la constante de recombinaison mutuelle de l'espèce i et δ_{ij} le symbole de Kronecker, qui vaut 1 lorsque $i = j$ et 0 sinon. On a noté G_i le terme de gain en cm⁻³.s⁻¹ et P_i la fréquence de perte en s⁻¹.

Si on se place dans le cadre d'un schéma aux différences finies centrées du premier ordre, l'équation de transport et de continuité exprimée en une maille (i) fait intervenir (en plus de cette maille) les deux mailles adjacentes ($i-1$) et ($i+1$):

1	2	3
(i-1)	(i)	(i+1)

Elle s'écrit alors:

$$\frac{1}{h} (\Gamma_{i+1/2} - \Gamma_{i-1/2}) = S_i$$

C'est à dire:

$$\frac{1}{h} \left[-\frac{D_{i+1/2} N_{i+1/2}}{h} \left(\frac{n_{i+1}}{N_{i+1}} - \frac{n_i}{N_i} \right) + \frac{D_{i-1/2} N_{i-1/2}}{h} \left(\frac{n_i}{N_i} - \frac{n_{i-1}}{N_{i-1}} \right) \right] = G_i - P_i n_i$$

L'équation de transport et de continuité est donc linéarisée sous la forme:

$$q_1 n_{i-1} + q_2 n_i + q_3 n_{i+1} = q_4$$

avec:

$$q_1 = -\frac{D_{i-1/2} N_{i-1/2}}{N_{i-1} h^2}$$

$$q_2 = \frac{D_{i+1/2} N_{i+1/2} + D_{i-1/2} N_{i-1/2}}{N_i h^2} + P_i \text{ (avec valeur de } P_i \text{, qui peut contenir } n_i \text{, figée)}$$

$$q_3 = -\frac{D_{i+1/2} N_{i+1/2}}{N_{i+1} h^2}$$

$$q_4 = G_i$$

Le système à résoudre est donc une matrice tridiagonale:

$$\begin{pmatrix} q_2(1) & q_3(1) & & & & \\ q_1(2) & q_2(2) & q_3(2) & & & \\ & \dots & \dots & \dots & & \\ & & q_1(l-1) & q_2(l-1) & q_3(l-1) & \\ & & & q_1(l) & q_2(l) & \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} n_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ n_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_4(1) \\ q_4(2) \\ \dots \\ q_4(l-1) \\ q_4(l) \end{pmatrix}$$

Un tel système matriciel peut être résolu grâce à l'algorithme de Thomas [Recipes].

5.2.4.b Cas 2D

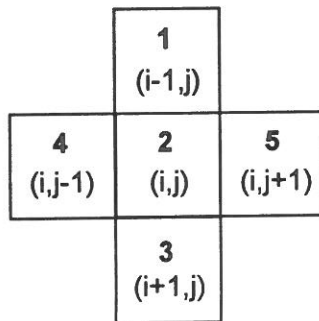
A deux dimensions, l'équation de transport et de continuité s'exprime en coordonnées cylindriques par:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{\Gamma} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Gamma_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\Gamma_z) = S(z, r)$$

où Γ_z et Γ_r sont respectivement les flux selon z et selon r , et $S(z, r)$ est le terme source en (z, r) .

Chaque maille est indicée (i, j) , ce qui représente la position (z, r) . Les densités sont calculées aux centres des mailles, tandis que les flux sont calculés sur les bords des mailles.

Si on se place dans le cadre d'un schéma aux différences finies centrées du premier ordre, l'équation de transport et de continuité exprimée en une maille (i, j) fait intervenir (en plus de cette maille) les quatre mailles adjacentes $(i-1, j)$, $(i+1, j)$, $(i, j-1)$ et $(i, j+1)$:



Elle s'écrit alors:

$$\frac{1}{r h_r} \left((r \Gamma_r)_{i, j+1/2} - (r \Gamma_r)_{i, j-1/2} \right) + \frac{1}{h_z} \left((\Gamma_z)_{i+1/2, j} - (\Gamma_z)_{i-1/2, j} \right) = S(i, j)$$

$$\text{avec: } \begin{cases} \bar{\Gamma}_r = -DN \frac{\partial(n/N)}{\partial r} \bar{u}_r \\ \bar{\Gamma}_z = -DN \frac{\partial(n/N)}{\partial z} \bar{u}_z \end{cases} \quad \text{et } S(i, j) = G_{i,j} - P_{i,j}n_{i,j}$$

où n est la densité de l'espèce considérée, D son coefficient de diffusion dans le mélange et N est la densité totale du mélange.

Ce qui conduit à:

$$\frac{1}{r_{i,j}h_r} \left[-\frac{D_{i,j+1/2}N_{i,j+1/2}r_{i,j+1/2}}{h_r} \left(\frac{n_{i,j+1}}{N_{i,j+1}} - \frac{n_{i,j}}{N_{i,j}} \right) + \frac{D_{i,j-1/2}N_{i,j-1/2}r_{i,j-1/2}}{h_r} \left(\frac{n_{i,j}}{N_{i,j}} - \frac{n_{i,j-1}}{N_{i,j-1}} \right) \right] \\ + \frac{1}{h_z} \left[-\frac{D_{i+1/2,j}N_{i+1/2,j}}{h_z} \left(\frac{n_{i+1,j}}{N_{i+1,j}} - \frac{n_{i,j}}{N_{i,j}} \right) + \frac{D_{i-1/2,j}N_{i-1/2,j}}{h_z} \left(\frac{n_{i,j}}{N_{i,j}} - \frac{n_{i-1,j}}{N_{i-1,j}} \right) \right] = G_{i,j} - P_{i,j}n_{i,j}$$

L'équation de transport et de continuité est donc linéarisée sous la forme:

$$q_1n_{i-1,j} + q_2n_{i,j} + q_3n_{i+1,j} + q_4n_{i,j-1} + q_5n_{i,j+1} = q_6$$

avec:

$$q_1 = -\frac{D_{i-1/2,j}N_{i-1/2,j}}{N_{i-1,j}h_z^2}$$

$$q_2 = \frac{D_{i,j+1/2}N_{i,j+1/2}r_{i,j+1/2} + D_{i,j-1/2}N_{i,j-1/2}r_{i,j-1/2}}{N_{i,j}r_{i,j}h_r^2} + \frac{D_{i+1/2,j}N_{i+1/2,j} + D_{i-1/2,j}N_{i-1/2,j}}{N_{i,j}h_z^2} + P_{i,j}$$

(avec valeur de P_i , qui peut contenir n_i , figée)

$$q_3 = -\frac{D_{i+1/2,j}N_{i+1/2,j}}{N_{i+1,j}h_z^2}$$

$$q_4 = -\frac{D_{i,j-1/2}N_{i,j-1/2}r_{i,j-1/2}}{N_{i,j-1}r_{i,j}h_r^2}$$

$$q_5 = -\frac{D_{i,j+1/2}N_{i,j+1/2}r_{i,j+1/2}}{N_{i,j+1}r_{i,j}h_r^2}$$

$$q_6 = G_{i,j}$$

Pour chaque domaine, l'équation de transport et de continuité est résolue pour chaque espèce sur chaque ligne et sur chaque colonne du domaine

Les matrices correspondant aux lignes d'un domaine s'écrivent:

$$q_4 n_{i,j-1} + q_2 n_{i,j} + q_5 n_{i,j+1} = q_6 - q_1 n_{i-1,j} - q_3 n_{i+1,j}$$

Les matrices correspondant aux colonnes d'un domaine s'écrivent:

$$q_1 n_{i-1,j} + q_2 n_{i,j} + q_3 n_{i+1,j} = q_6 - q_4 n_{i,j-1} - q_5 n_{i,j+1}$$

Là encore, on a affaire à des matrices tridiagonales.

5.2.5 Température

Un des aspects intéressants de ce modèle est la prise en compte du profil de température entre les deux électrodes. Ce profil, est calculé sur l'axe de la décharge par un modèle thermique 1D tenant compte des échanges radiatifs entre les surfaces, du transport de chaleur dans le gaz par conduction, avec prise en compte du phénomène d'accommodation de température entre le gaz et les parois (cf. chapitre 3). Dans le cas du modèle 2D, on néglige le gradient de température radial dans la zone plasma (domaine 1). Dans les autres domaines (2, 3 et 4), on suppose des gradients de température axiaux et radiaux qui varient linéairement pour atteindre la température ambiante de 300 K sur les parois physiques du réacteur (frontières à droite des domaines 2, 3 et 4, frontière en bas du domaine 3 et frontière en haut du domaine 4).

Un profil de température 2D ainsi obtenu dans le réacteur peut être visualisé sur la *figure 5.3*.

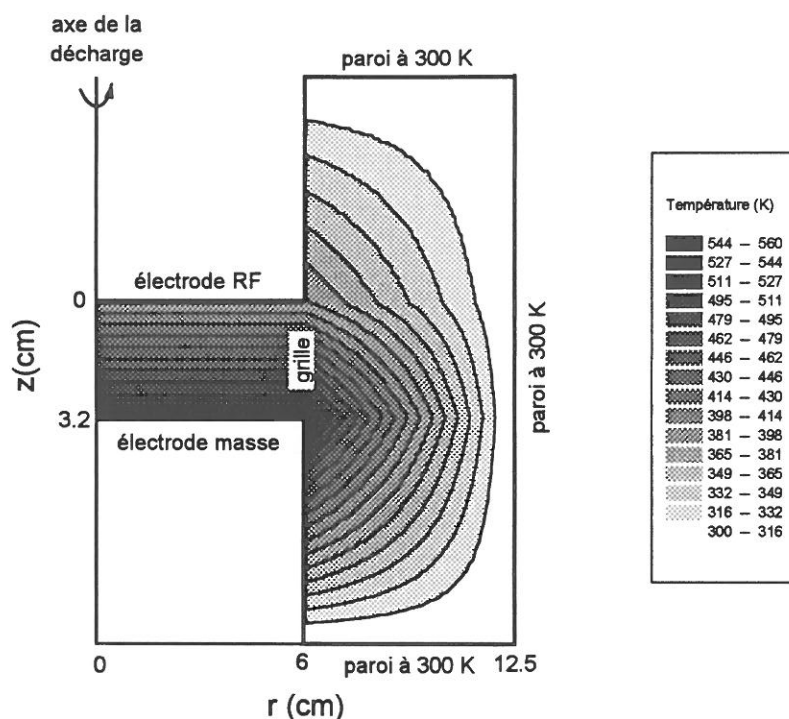
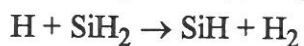
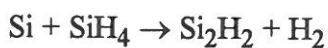
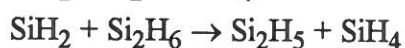
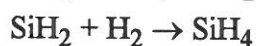
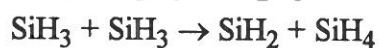
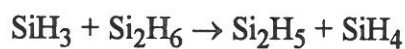
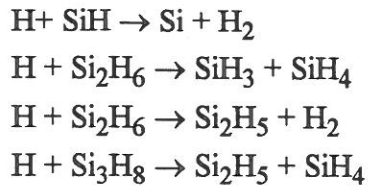


Figure 5.3: Profil 2D de température dans tout le réacteur

5.2.6 Réactions en volume

Les réactions en volume prises en compte sont résumées ci-dessous et leurs constantes de vitesse de réaction sont disponibles au paragraphe 5.1.3.





5.2.7 Méthodes numériques: Gauss-Seidel et multigrille

L'équation de transport et de continuité pour les radicaux est discrétisée en chaque point du maillage selon un schéma aux différences finies centrées du premier ordre.

Le pas du maillage étant adapté au libre parcours moyen des molécules (dans nos conditions typiquement 1 mm), on peut arriver dans certains cas à des maillages assez fins dans chaque domaine, donc à de gros systèmes matriciels à résoudre.

La méthode de Gauss-Seidel est une méthode de relaxation classique. Elle consiste à résoudre maille après maille l'équation de transport en supposant connues les densités dans toutes les autres mailles (calculées précédemment). Contrairement à la méthode de Jacobi où les inconnues sont actualisées une fois que tous les points du maillage ont été calculés, la méthode de Gauss-Seidel actualise les inconnues en chaque point après calcul en ce point. Dans le cas d'un maillage 2D, une amélioration de cette méthode est le "blockwise Gauss-Seidel", qui consiste à résoudre les systèmes matriciels par blocs (lignes ou colonnes). Une manière de stabiliser les solutions (et d'éviter des phénomènes de divergence numérique) consiste à résoudre alternativement les systèmes ligne par ligne pour chaque valeur de z (on parle alors de "z-line blockwise gauss seidel") puis colonne par colonne pour chaque valeur de r (on parle alors de "r-column blockwise Gauss Seidel"). Si N_T est le nombre total de mailles, la vitesse de convergence de la méthode de Gauss-Seidel correspond à un nombre d'itérations typiquement compris entre $N_T \times \log(N_T)$ et $(N_T)^2$.

Malgré les performances accrues des ordinateurs au fil des ans, de nouveaux outils numériques permettant de résoudre de gros systèmes d'équations couplées sont toujours les bienvenus. Parmi ces nouvelles techniques, la méthode multigrille [Hackbush, Recipes] commence de nos jours à être utilisée, notamment pour traiter l'équation de Boltzmann pour les électrons [Alves, Busch, Meijer]. Son avantage réside dans le fait que sa vitesse de convergence ne se détériore pas si le pas de discrétisation est diminué, puisqu'elle correspond à un nombre d'itérations typique de l'ordre de N_T .

L'idée de base de la méthode multigrille est de discrétiser les équations en une séquence de grilles 2D de plus en plus grossières.

Soit le système à résoudre: $Cf_s = S$ (*)

où f_s est la fonction solution que l'on cherche à déterminer. Le calcul commence sur le maillage le plus fin (maillage physique, noté niveau n), où une fonction solution initiale f_n est donnée. On relaxe cette solution initiale, c'est à dire que l'on effectue quelques itérations, pour arriver à une nouvelle solution approchée \tilde{f}_n .

La fonction erreur $f_{e,n}$ définie comme $f_{e,n} = \tilde{f}_n - f_n$ doit vérifier $C_n f_{e,n} = R_n$ où R_n , qui est appelé le résidu, est donné par:

$$R_n = C_n \tilde{f}_n - S$$

Comme la fonction correction exacte $f_{e,n}$ a été lissée par les quelques itérations de relaxation, on peut chercher à résoudre $f_{e,n}$ sur un maillage deux fois plus grossier:

$$C_{n-1} f_{e,n-1} = R_{n-1} (**)$$

Il faut pour cela se donner une loi de passage du niveau n de maillage au niveau inférieur $n-1$ de maillage. Cette interpolation est appelée restriction. On note:

$$R_{n-1} = r(R_n)$$

Dans un schéma à 2 niveaux, on résoud exactement l'équation par $f_{e,n-1} = (C_{n-1})^{-1} R_{n-1}$. Il faut alors interpoler cette fonction erreur au niveau supérieur n pour obtenir une valeur approchée de $f_{e,n}$. Cette interpolation est appelée prolongement. On note:

$$f_{e,n} = p(f_{e,n-1})$$

Finalement, la nouvelle valeur de f est obtenue en corrigeant \tilde{f}_n de $f_{e,n}$:

$$f = \tilde{f}_n - f_{e,n}$$

On vient ainsi de décrire ce qu'on appelle un cycle en V ("V-cycle" en anglais) d'un schéma multigrille à deux niveaux. Ce cycle en V tire son nom du fait que l'on effectue une descente dans les maillages, puis une remontée.

On peut remarquer que l'on n'est pas obligé de résoudre exactement l'équation (**). Il suffit de calculer une solution approchée. Puisque sa structure est similaire à l'équation (*), on peut procéder comme on l'a fait pour (*), c'est à dire chercher une valeur approchée de la fonction erreur de $f_{e,n-1}$ au niveau inférieur $n-2$ et corriger $f_{e,n-1}$ de cette valeur. Cela nécessite alors de calculer la solution exacte pour cette fonction erreur au niveau $n-2$.

Ce procédé peut être répété jusqu'à atteindre le niveau le plus bas. On peut en théorie descendre jusqu'à une grille réduite à un point, mais on s'arrête généralement avant! L'intérêt de descendre très bas est que le système matriciel à résoudre exactement sur ce niveau le plus bas est d'autant plus petit que le maillage du niveau est grossier. Le principe de la méthode pour un schéma à trois niveaux a été illustré sur la *figure 5.4*. Pour simplifier les notations, j'ai indiqué les niveaux de maillage de 0 à 2 par ordre croissant lors de la descente et j'ai appelé f la fonction à déterminer exprimée sur le maillage 0 (maillage physique) et f^n les fonctions erreurs successives exprimées sur les maillages croissants.

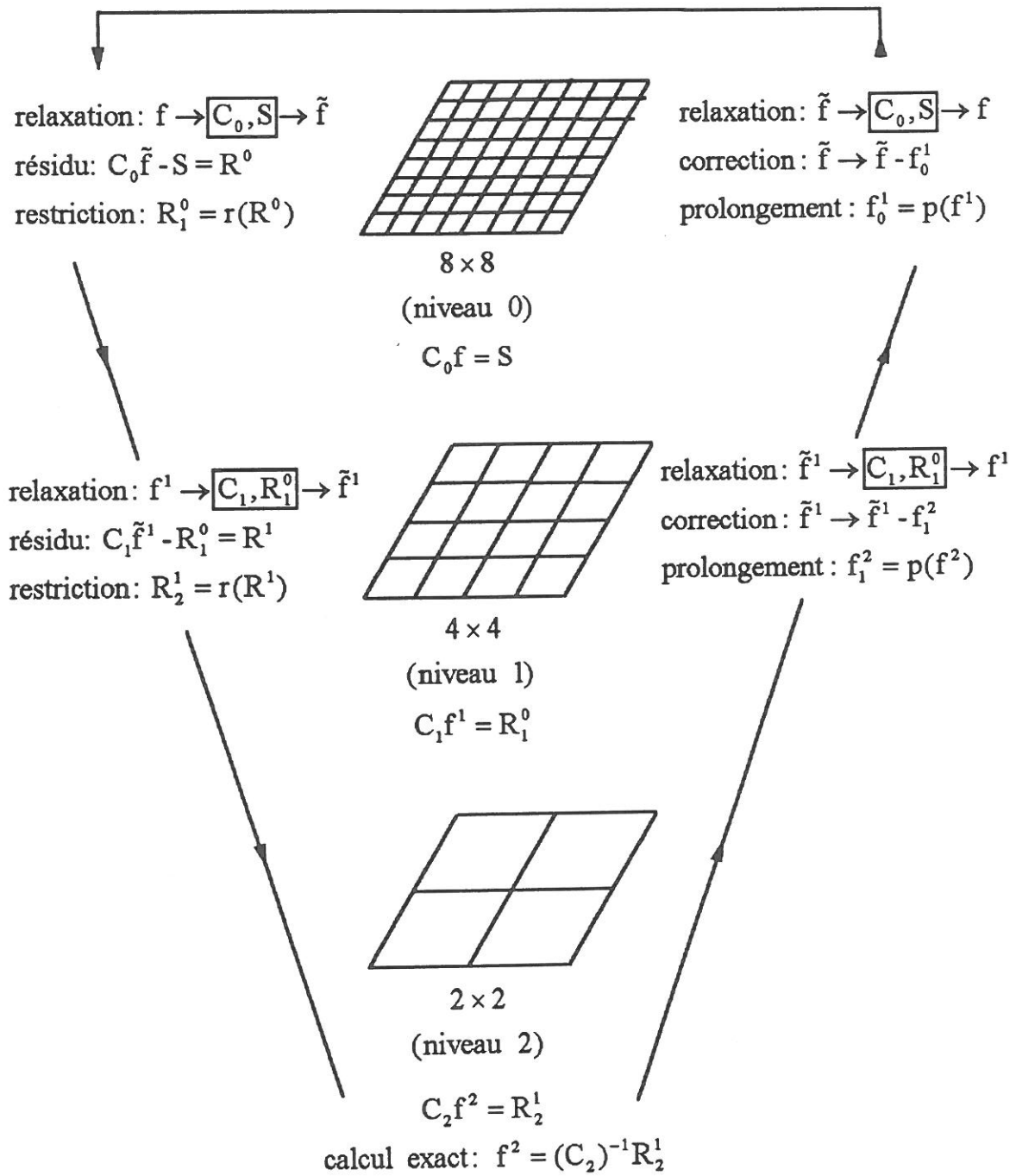


Figure 5.6: Principe d'un cycle en V pour un schéma multigrille à trois niveaux

Il faut noter qu'une telle méthode impose d'avoir un maillage initial égal à une puissance de 2, pour pouvoir le diviser par 2 à chaque niveau.

Le succès de la méthode réside dans le fait que les fonctions lissées (dont on a diminué le bruit) sont bien discrétisées sur des grilles grossières. Il se trouve que les méthodes de relaxation classiques réduisent considérablement l'amplitude des composantes hautes fréquences de la fonction erreur d'une fonction solution, c'est pourquoi on réalise quelques itérations de relaxation sur chaque grille afin d'obtenir des fonctions erreurs lissées. Dans ce travail, on a adopté des itérations de type Gauss-Seidel ("z-line" et "r-column" "blockwise Gauss-Seidel") comme méthode de lissage.

Pour construire un algorithme multigrille, on doit aussi choisir des opérateurs de restriction et de prolongement appropriés, régissant le passage entre les différentes grilles. Dans ce travail, on a adopté des opérateurs de restriction (R) et de prolongement (P) à neuf points pour un schéma multigrille à quatre niveaux.

$$P = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad R = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

Ceci signifie que lorsqu'on effectue une restriction, c'est à dire lorsque l'on passe d'un maillage donné à un maillage deux fois plus grossier (dont une maille sur deux suivant z et r a disparu), on redistribue en chaque maille de ce nouveau maillage le contenu de cette maille et des 8 mailles adjacentes du niveau précédent (qui ont maintenant disparues), en affectant des poids $1/4$ pour la maille actuelle, $1/8$ pour les mailles adjacentes radialement et axialement (au nombre de 4) et $1/16$ pour les mailles diagonalement adjacentes (au nombre de 4). De même, lorsque l'on passe d'un maillage donné à un maillage deux fois plus fin, l'opération de prolongement consiste en une simple interpolation linéaire par rapport aux points du maillage précédent, c'est à dire que les points existant déjà sont inchangés, ceux apparaissant sur une nouvelle ligne ou une nouvelle colonne sont calculés en faisant la moyenne entre les deux points adjacents radialement ou axialement, et ceux apparaissant sur une nouvelle ligne et une nouvelle colonne sont calculés en faisant la moyenne entre les 4 points adjacents diagonalement.

Un autre point important concerne l'inclusion des conditions frontières dans le schéma multigrille. Celles-ci sont vérifiées exactement au niveau le plus haut (maillage physique), car

on les impose. Dans toutes les autres grilles, on a des conditions frontières de Dirichlet du type $f = 0$, qui correspondent à des fonctions corrections nulles.

Le critère de convergence adopté mérite d'être explicité. Si on note N_{esp} le nombre d'espèces, N_z et N_r les nombres de mailles suivant z et suivant r , et $n(e,i,j)$ la densité de l'espèce e en la maille (i,j) correspondant à la position (z,r) , on définit l'erreur de convergence comme la variation var entre deux itérations $t-1$ et t dans le domaine dom exprimée comme:

$$var(dom) = \frac{1}{N_{esp} N_z N_r} \sum_{e=1, N_{esp}} \sum_{i=1, N_z} \sum_{j=1, N_r} \left| \frac{n^t(e,i,j) - n^{t-1}(e,i,j)}{n^t(e,i,j) + n^{t-1}(e,i,j)} \right|$$

On considère que le modèle a convergé lorsque pour $dom = 1, 2, 3$ et 4 on a: $var(dom) < 10^{-7}$.

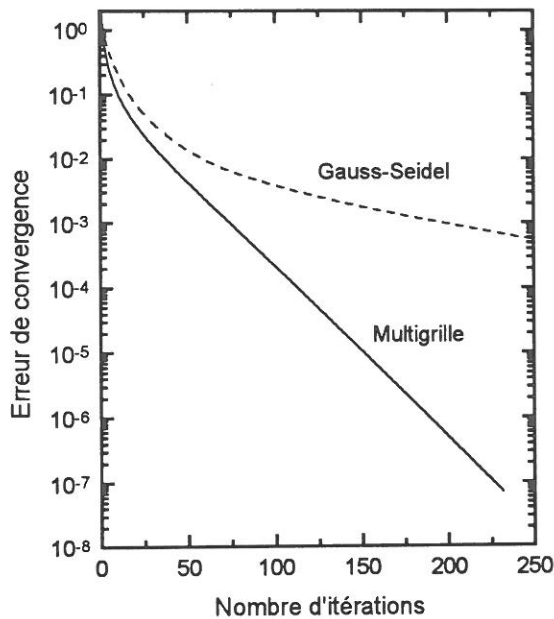


Figure 5.5: comparaison du nombre d'itérations requis par chacune des deux méthodes (Gauss-Seidel et multigrille) pour atteindre la convergence dans nos conditions

L'intérêt de la méthode multigrille est illustré dans la figure 5.5, qui montre la différence de vitesse de convergence entre la méthode de Gauss-Seidel et la méthode multigrille dans une de nos conditions. La méthode multigrille a besoin de 230 itérations pour atteindre la convergence, ce qui représente environ 10 heures de calcul sur un pentium 133, tandis que la méthode de Gauss-Seidel met environ trois jours pour arriver au même résultat!

Chapitre 6

Comparaison modélisation physico-chimique / diagnostics

Dans cette dernière partie, on présente les résultats issus du modèle-physico-chimique d'une part et ceux obtenus à l'aide de méthodes de diagnostic d'autre part.

La comparaison avec les résultats expérimentaux sera effectuée selon trois axes:

- les densités de plusieurs radicaux (SiH_3 , SiH_2 , SiH et H notamment) sur l'axe de la décharge au voisinage de l'électrode porte-substrat (électrode chaude à la masse) seront comparées à des mesures par spectrométrie de masse des radicaux par ionisation près du seuil
- les vitesses de dépôt résolues radialement sur l'électrode porte-substrat seront comparées à des mesures effectuées ex-situ par profilométrie.
- les profils de densité du radical SiH sur l'axe de la décharge seront comparés à des mesures par fluorescence induite par laser (LIF)

6.1 Densités de radicaux

6.1.1 Résultats

Les résultats concernant les densités de radicaux, d'une part mesurées par spectrométrie de masse à ionisation près du seuil, et d'autre part calculées par le modèle dans les trois conditions précédemment définies sont reportés ci-dessous.

Condition 1: SiH₄ pur P = 0.068 Torr, V_{RF} = 160 V

mélange effectif mesuré par spectrométrie de masse:

82.9% SiH₄ + 16% H₂ + 1% Si₂H₆ + 0.1% Si₃H₈

	densité mesurée (cm ⁻³)	densité calculée (cm ⁻³)
SiH ₃	(1.7±0.3)×10 ¹¹	2.0×10 ¹¹
SiH ₂	(7.5±4.0)×10 ⁹	9.4×10 ⁹
SiH	-	3.0×10 ⁹
H	-	2.6×10 ¹⁰
Si	-	4.9×10 ⁶
Si ₂ H ₅	-	1.4×10 ¹⁰
Si ₂ H ₄	-	8.8×10 ⁸
Si ₂ H ₃	-	5.6×10 ⁹
Si ₂ H ₂	-	5.6×10 ⁹

Condition 2: SiH₄ pur P = 0.068 Torr, V_{RF} = 490 V

mélange effectif mesuré par spectrométrie de masse:

59.9% SiH₄ + 39% H₂ + 1% Si₂H₆ + 0.1% Si₃H₈

	densité mesurée (cm ⁻³)	densité calculée (cm ⁻³)
SiH ₃	(3.2±0.6)×10 ¹¹	4.2×10 ¹¹
SiH ₂	(1.3±0.7)×10 ¹⁰	3.7×10 ¹⁰
SiH	(2.1±1.1)×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰
H	(2.9±1.4)×10 ¹¹	6.8×10 ¹⁰
Si	(3.0±1.5)×10 ⁹	2.1×10 ⁷
Si ₂ H ₅	(6.6±3.3)×10 ¹⁰	3.0×10 ¹⁰
Si ₂ H ₄	<10 ¹⁰	3.0×10 ⁹
Si ₂ H ₃	-	1.4×10 ¹⁰
Si ₂ H ₂	-	2.1×10 ¹⁰

Condition 3: SiH₄ pur P = 0.3 Torr, V_{RF} = 450 V

mélange effectif mesuré par spectrométrie de masse:

6.999% SiH₄ + 92.9% H₂ + 0.1% Si₂H₆ + 0.001% Si₃H₈

	densité mesurée (cm ⁻³)	densité calculée (cm ⁻³)
SiH ₃	(4.5±0.2)×10 ¹¹	6.2×10 ¹¹
SiH ₂	(7.1±1.3)×10 ¹⁰	4.3×10 ¹⁰
SiH	(2.1±1.7)×10 ¹⁰	2.4×10 ¹⁰
H	-	6.7×10 ¹¹
Si	-	7.8×10 ⁷
Si ₂ H ₅	-	1.9×10 ¹¹
Si ₂ H ₄	-	9.7×10 ⁸
Si ₂ H ₃	-	2.0×10 ¹⁰
Si ₂ H ₂	-	2.5×10 ¹⁰

Les profils de densité des radicaux calculés sur l'axe de la décharge dans les trois conditions précédentes ont été tracés en *figures 6.1, 6.2 et 6.3*. Un profil radial (à une position axiale équidistante des deux électrodes a été tracé en *figure 6.4* pour illustrer l'effet de la grille

de confinement sur les profils de densité. On distingue clairement la discontinuité du gradient de densité sur la grille.

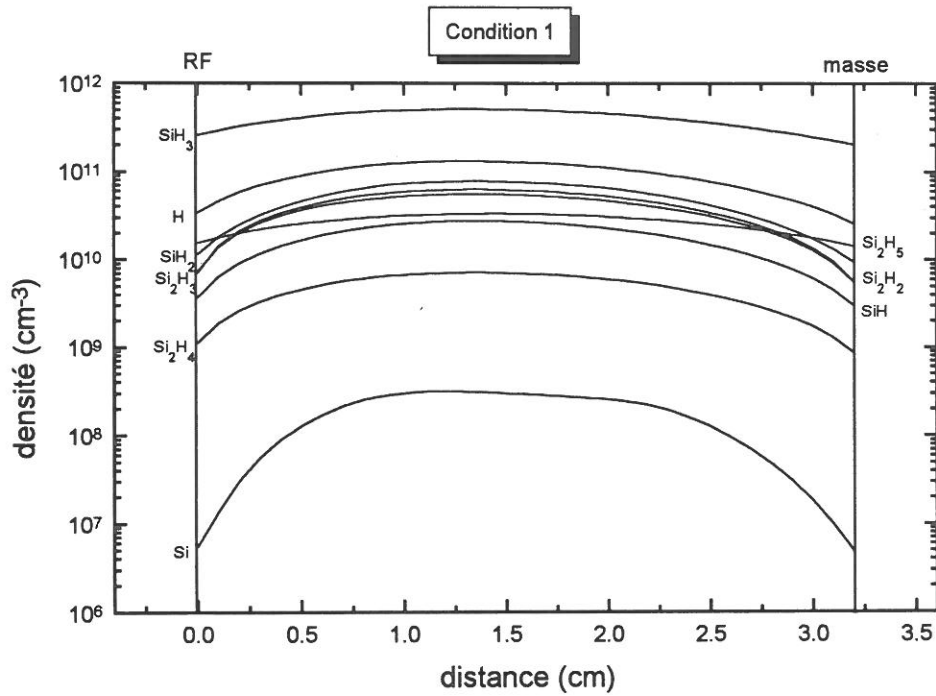


Figure 6.1: profils de densité des radicaux sur l'axe de la décharge dans la condition 1.

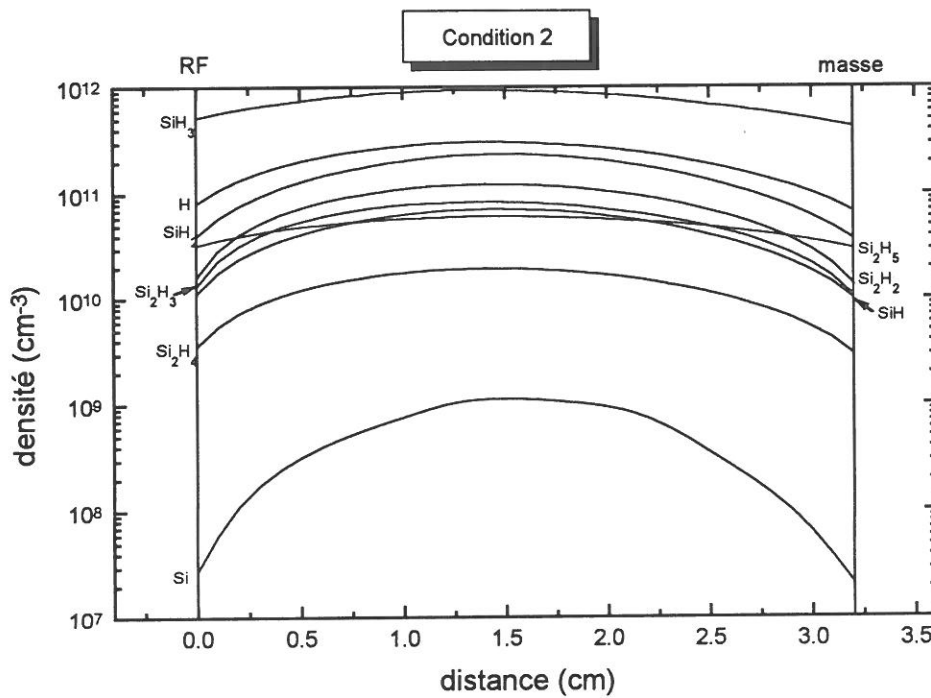


Figure 6.2: profils de densité des radicaux sur l'axe de la décharge dans la condition 2.

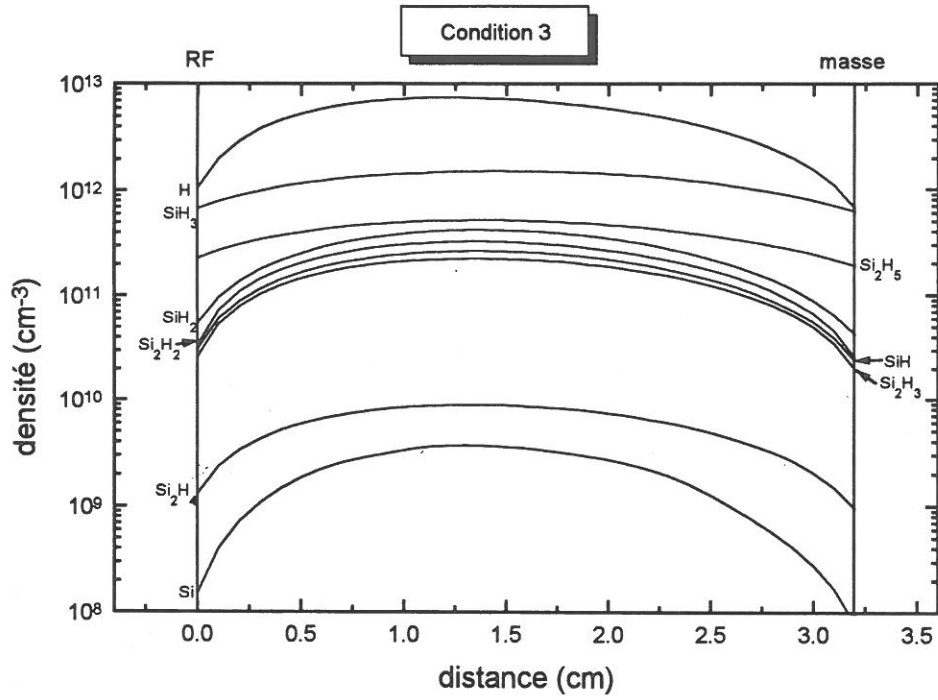


Figure 6.3: profils de densité des radicaux sur l'axe de la décharge dans la condition 3.

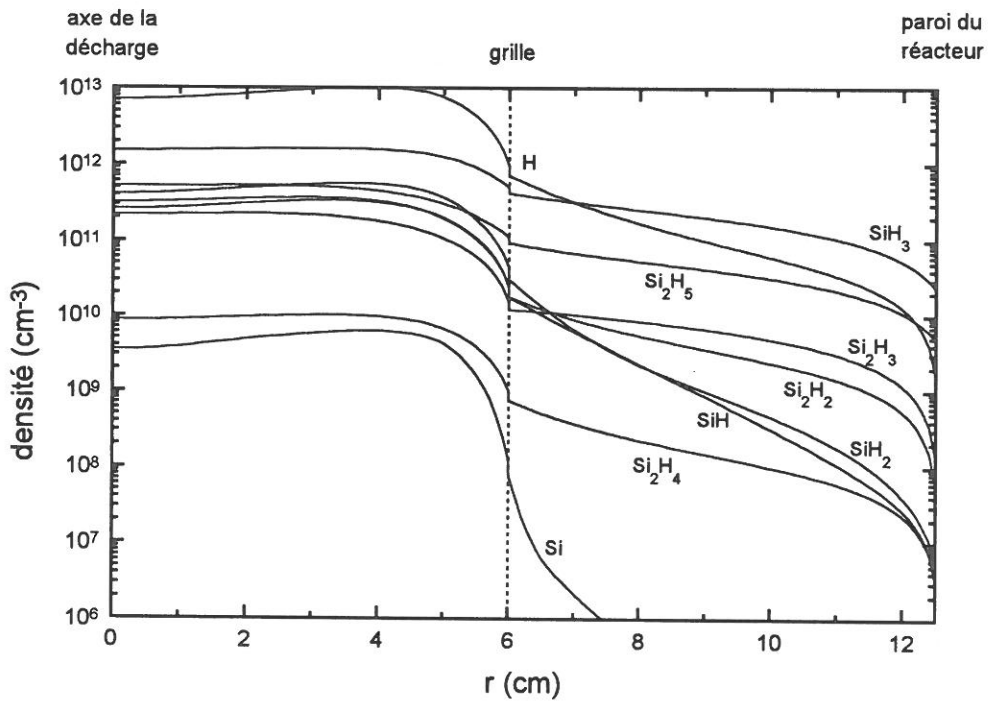


Figure 6.4: profils de densité radiaux des radicaux (entre les électrodes) dans la condition 3.

Rôle des ions dans la chimie de volume

Le fait d'avoir négligé les ions dans la cinétique de volume peut influencer sur les densités de radicaux. Compte tenu des faibles densités des particules chargées, les termes de création de radicaux par les réactions ion positif - électron ou ion positif - ion négatif sont négligeables devant les termes de création par les réactions ion - molécule. La principale réaction ion-molécule qui contribue à créer un radical est la réaction $\text{SiH}_2^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{SiH}_3$ avec une constante de vitesse de réaction $k = 1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [Reents92a].

Les autres ions SiH_n^+ réagissent avec le silane pour former des ions Si_2H_n^+ sans former de radicaux SiH_n . Le bilan des réactions ion-molécule est donc une source supplémentaire de SiH_3 , à ajouter à la création par dissociation de SiH_4 par impact électronique. Le tableau ci dessous montre l'importance de ce terme additionnel par rapport à la création par dissociation dans nos trois conditions expérimentales. Les calculs ont été faits sur l'axe de la décharge au centre du réacteur.

condition	$n(\text{SiH}_n^+)$ (cm^{-3})	$n(\text{SiH}_4)$ (cm^{-3})	$S(\text{SiH}_n^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3)$ ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	$S(e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3)$ ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	1.5×10^9	1.1×10^{15}	2.0×10^{15}	6.1×10^{14}
2	2.5×10^9	7.9×10^{14}	2.4×10^{15}	1.4×10^{15}
3	4.5×10^8	4.0×10^{14}	2.2×10^{14}	1.1×10^{15}

Il faut noter que notre valeur $S(\text{SiH}_n^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3)$ est à corriger du rapport $n(\text{SiH}_2^+) / n(\text{SiH}_n^+)$ pour obtenir $S(\text{SiH}_2^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3)$. On ne connaît pas ce rapport dans nos conditions particulières, mais on peut supposer qu'il est assez faible. En effet, l'ionisation directe crée majoritairement les ions SiH_2^+ et SiH_3^+ , mais la réaction $\text{SiH}_2^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{SiH}_3$ convertit très efficacement les ions SiH_2^+ en ions SiH_3^+ . Il en résulte un ion SiH_3^+ dominant dans le plasma, comme le montrent par exemple les calculs de Kushner [Kushner 88]. On voit donc que dans les conditions où le silane est dominant (conditions 1 et 2), la création de SiH_3 par la réaction $\text{SiH}_2^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{SiH}_3$ est du même ordre de grandeur que la création par dissociation du silane par impact électronique. Par contre, dans la condition 3, où l'hydrogène est très dominant, le terme de création de SiH_3 par la réaction $\text{SiH}_2^+ + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{SiH}_3$ peut être négligé devant la création par dissociation du silane par impact électronique.

6.1.2 Comparaison avec les densités mesurées de la littérature

6.1.2.a Radicaux monomères du silane

Dans leur étude des décharges continues de silane ou silane/argon par spectrométrie de masse, Robertson et Gallagher ont mesuré des densités de SiH_n ($n = 0-3$) [Robertson86]. Pour des conditions de décharge de silane pur, à une pression de 40 mTorr et pour une fraction consommée de 10% (soit un mélange 90% SiH_4 + 10% H_2), les densités près de la paroi sont les suivantes:

$n(\text{SiH}_3) = 2.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $n(\text{SiH}) \approx n(\text{SiH}_2) \approx 8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $n(\text{Si}) \approx 6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. On peut noter qu'elles sont très proches des densités mesurées dans la condition 2.

Une synthèse bibliographique de mesures de radicaux SiH_n ($n = 0-3$) obtenues par des techniques optiques dans des décharges RF à 13.56 MHz de silane a été résumée dans le *tableau 6.1*. Les décharges sont toutes cylindriques, générées entre deux électrodes planes de diamètre d espacées d'une distance h .

Par des mesures IRLAS (spectroscopie d'absorption infrarouge par laser) réalisées dans un mélange $\text{SiH}_4/\text{H}_2 = 50/30$ mTorr et pour $P_{\text{gén}} = 125 \text{ W}$, Itabashi *et al.* ont mesuré un profil spatial de densité SiH_3 variant de 3 à $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ [Itabashi90]. Par extrapolation, la densité près de la paroi est $n(\text{SiH}_3) = 2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Par la même technique, Nomura *et al.* ont mesuré la densité de SiH_3 au centre d'une décharge de silane pur à $P = 30$ mTorr et $P_{\text{gén}} = 200 \text{ W}$. Ils ont obtenu $n(\text{SiH}_3) = 7.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Ils ont également montré que cette valeur diminue si on dilue le silane dans un gaz rare ou dans H_2 , en maintenant la pression totale constante.

Les mesures ICLAS (spectroscopie d'absorption intra-cavité par laser) réalisées par Tachibana *et al.* ont abouti à des densités de SiH_2 au centre de 5×10^8 à $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour des décharges de H_2/SiH_4 ($P_{\text{tot}} = 0.2 \text{ Torr}$ et $P_{\text{gén}} = 20 \text{ W}$) [Tachibana92]. Par LIF, Kono *et al.* ont mesuré des densités comprises entre 10^{10} et $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ en faisant varier la composition de SiH_4 de 5 à 100% dans le mélange SiH_4/Ar ($P_{\text{tot}} = 40 \text{ mTorr}$ et $P_{\text{gén}} = 40 \text{ W}$) [Kono93].

Pour SiH , seuls Tachibana *et al.* rapportent des mesures de SiH par LIF [Tachibana91]. Dans une décharge de silane pur à $P_{\text{tot}} = 0.2 \text{ Torr}$ et $P_{\text{gén}} = 15 \text{ W}$, ils ont mesuré une densité de $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas d'une dilution $\text{SiH}_4(10\%)/\text{Ar}$, ils ont estimé des flux de molécules correspondant à des densités de l'ordre de $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ près de la paroi (les densités au centre sont de $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ environ).

Pour Si, Les mesures LIF de Tachibana *et al.* à $P_{tot} = 0.2$ Torr montrent que les densités au centre sont comprises entre 10^8 et 10^9 cm^{-3} pour des mélanges SiH_4/H_2 et entre 10^9 et 10^{10} cm^{-3} pour des mélanges SiH_4/Ar [Tachibana91]. Dans le cas d'une dilution $\text{SiH}_4(10\%)/\text{Ar}$, ils ont estimé des flux de molécules correspondant à des densités de l'ordre de 5×10^8 cm^{-3} près de la paroi (les densités au centre sont de 1.5×10^{10} cm^{-3} environ). Par des mesures de spectroscopie d'absorption UV, Sakakibara ne détecte pas Si dans une décharge $\text{SiH}_4(10\%)/\text{H}_2$ lorsqu'il fait varier P_{tot} de 0.1 à 0.5 Torr et $P_{gén}$ de 50 à 100 W [Sakakibara]. Il en a conclu que la densité de Si est inférieure à sa limite de détection estimée à 10^8 cm^{-3} . Par contre, dans des mélanges $\text{SiH}_4(10\%)/\text{Ar}$ et $\text{SiH}_4(10\%)/\text{He}$ il mesure des densités de l'ordre de 10^9 cm^{-3} .

On peut noter que nos mesures de densités de Si par spectrométrie de masse semblent élevées comparées aux résultats du modèle d'une part et aux mesures optiques présentées plus haut d'autre part. Il faut souligner que dans le cas de la détection des atomes Si par spectrométrie de masse, une source d'erreur possible est la limitation du domaine d'investigation en énergie. En effet, un signal supplémentaire dû à l'ionisation dissociative de SiH_2 apparaît dans la courbe d'acquisition de Si^+ , SiH_2 étant créé par pyrolyse de SiH_4 . Le seuil d'ionisation correspondant est de 9.9 eV. Compte tenu de la dispersion énergétique des électrons, le domaine de détection de Si est limité entre son potentiel d'ionisation (8.15 eV) et 9 eV environ. Nos mesures de Si sont donc à considérer comme des limites supérieures.

Quel que soit le radical monomère mesuré, sa densité est plus grande lorsque le silane est dilué dans un gaz rare (He, Ar ou Xe) que lorsqu'il est dilué dans l'hydrogène.

En résumé, nos valeurs de densités mesurées par spectrométrie de masse ou calculées par notre modèle physico-chimique sont tout à fait comparables à celles de la littérature. De manière générale, les écarts peuvent s'expliquer par la différence des conditions expérimentales. A ce titre, il est intéressant de noter que tous les auteurs mentionnent uniquement la puissance délivrée par le générateur et que la plupart des décharges ne sont pas confinées. Un autre point important est la difficulté de calibration des méthodes optiques utilisées, en particulier pour les expériences de LIF.

6.1.2.b Hydrogène atomique

Une synthèse bibliographique de mesures de radicaux H obtenues par des techniques optiques dans des décharges RF à 13.56 MHz de silane a été résumée dans le *tableau 6.2*. Les décharges sont toutes cylindriques, générées entre deux électrodes planes de diamètre d espacées d'une distance h .

Ref.	radical	technique *	position	d / h	flux (sccm)	P _{tot} (mTorr)	mélange	P _{gén.} (W)	densité (cm ⁻³)
Sakakibara	Si	UV AS	moyenn e	10 / 3.2	10	100-500 30-100 300	SiH ₄ (10%)/H ₂ SiH ₄ (10%)/Ar SiH ₄ (10%)/He	50-100 50 100	<10 ⁸ (détektivité) 2 à 4×10 ⁹ 1×10 ⁹
Tachibana91	Si	LIF	centre	8 / 2	10	200	SiH ₄ (10%)/H ₂	3-40	1×10 ⁸ à 1×10 ⁹
							SiH ₄ (3-50%)/H ₂	15	7×10 ⁸ à 3×10 ⁸
							SiH ₄ (10%)/Ar	2-30	2×10 ⁹ à 2×10 ¹⁰
	SiH	LIF	centre	8 / 2	10	200	SiH ₄ (1-30%)/Ar	15	4×10 ¹⁰ à 4×10 ⁹
							SiH ₄ (10%)/H ₂	10-40	1×10 ⁹ à 5×10 ⁹
							SiH ₄ (4-90%)/H ₂	15	2×10 ⁹ à 3×10 ⁹
SiH ₄ (10%)/Ar	10-30	1×10 ¹⁰ à 2×10 ¹⁰							
SiH ₄ (6-30%)/Ar	15	1×10 ¹⁰ à 8×10 ⁹							
Tachibana92	SiH ₂	ICLAS	centre	8 / 2	10	200	SiH ₄ (10%)/H ₂	1-50	5×10 ⁸ à 1×10 ⁹
							SiH ₄ (3-50%)/H ₂	15	5×10 ⁸ à 1×10 ⁹
Kono93	SiH ₂	LIF	centre	10 / 3	5 **	40 40	SiH ₄	40	2×10 ⁹
							SiH ₄ (5-100%)/Ar	40	1×10 ¹⁰ à 2×10 ⁹
Kono95	SiH ₂	LIF	centre	10 / 3	**	40	SiH ₄ (10-100%)/Xe	40	2×10 ¹⁰ à 2×10 ⁹
							SiH ₄ (10-100%)/Ar	40	1×10 ¹⁰ à 2×10 ⁹
							SiH ₄ (10-100%)/He	40	7×10 ¹⁰ à 2×10 ⁹
							SiH ₄ (10-100%)/H ₂	40	2.5×10 ⁹ à 2×10 ⁹
Nomura94	SiH ₃	IRLAS	centre	20 / 3.5	***	30	SiH ₄ (10-100%)/Xe	200	3.5×10 ¹¹ à 7×10 ¹¹
							SiH ₄ (10-100%)/Ar		1.5×10 ¹¹ à 7×10 ¹¹
							SiH ₄ (10-100%)/He		1.5×10 ¹¹ à 7×10 ¹¹
							SiH ₄ (10-100%)/H ₂		1.5×10 ¹¹ à 7×10 ¹¹
Itabashi90b	SiH ₃	IRLAS	profil	20 / 3	16	80	SiH ₄ (62.5%)/H ₂	125	2.5×10 ¹¹ sur paroi 7×10 ¹¹ max. volume

* UV AS = spectroscopie d'absorption UV, LIF = fluorescence induite par laser, ICLAS = spectroscopie d'absorption intra-cavité par laser, IRLAS = spectroscopie d'absorption infrarouge par laser.

** flux de SiH₄ fixé à 5 sccm, flux total du mélange gazeux variable (pression ajustée par le débit, et vitesse de pompage maintenue constante)

*** idem à **, sauf flux de silane fixé à 12 sccm

tableau 6.1: mesures de densités absolues des radicaux SiH_n (n=0-3) dans des plasmas RF 13.56 MHz de silane

Les mesures par TALIF réalisées par Park *et al.* font état d'un profil de densité plat entre les électrodes d'une décharge RF et d'une densité d'environ $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ($P = 15 \text{ mTorr}$, $P_{\text{gén}} = 20 \text{ W}$) [Park]. Tachibana rapporte une densité de $1 \text{ à } 4.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ au centre pour $P_{\text{gén}} = 1-8 \text{ W}$ et $P = 0.1 \text{ Torr}$ [Tachibana94]. Enfin, Czarnetzki *et al.* ont mesuré des profils spatiaux dans une décharge de silane ($P = 15 \text{ mTorr}$) et font état d'une densité au centre d'environ $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et d'une densité près de l'électrode à la masse de $3 \text{ à } 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [Czarnetzki]. Leurs valeurs semblent un peu élevées comparativement à celles de Park *et al.* Nos valeurs calculées pour les densités de H (allant de 10^{11} à 10^{12} cm^{-3} au centre de la décharge selon les conditions) sont proches des valeurs de la littérature.

Ref.	radical	technique *	position	d / h	flux (sccm)	P_{tor} (mTorr)	mélange	$P_{\text{gén}}$ (W)	densité (cm^{-3})
Park	H	TALIF	profil	10 / 4	5	15	SiH4	20	3×10^{11} profil plat
Czarnetzki	H	TALIF	profil	10 / 4	5	5 15	SiH4	3-5 2-5	2×10^{12} à 3×10^{12} 5×10^{12} à 1×10^{13}
Tachibana	H	TALIF	centre	8 / 2	10	100	SiH4	1-10	1×10^{12} à 4.5×10^{12}
	-	-	-	-	-	-	SiH4(10-100%)/H2	2	4.5×10^{11} à 3×10^{12}
	-	-	-	-	-	-	SiH4(20-100%)/Ar	2	1.5×10^{12} à 3×10^{12}
	-	-	profil	-	-	-	SiH4	3	3×10^{12} profil plat

* TALIF = fluorescence induite par laser à deux photons.

tableau 6.2: mesures de densités absolues du radical H dans des plasmas RF 13.56 MHz de silane

6.1.2.c Radicaux dimères du silane

Peu d'informations sont disponibles dans la littérature. A notre connaissance, seuls Robertson et Gallagher [Robertson86] ont mesuré par spectrométrie de masse des densités $n(\text{Si}_2\text{H}_5) \approx 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 70 mTorr de silane et pour une fraction consommée de silane de 25%. Par contre, leurs mesures ont montré que $n(\text{Si}_2\text{H}_4) \approx n(\text{Si}_2\text{H}_5)$. En ce qui concerne Si_2H_5 , on conclut à une compatibilité entre nos mesures de densités et les leurs.

6.2 Vitesses de dépôts

6.2.1 Calcul de la vitesse de dépôt

La contribution Φ_i du flux à la paroi d'un radical i contenant un ou plusieurs atomes du matériau à déposer (Si dans notre cas) est donnée par la fraction du flux total correspondant au collage:

$$\Phi_i = n_i \frac{v_i}{4} \left(\frac{\beta_i}{1 - \beta_i / 2} \right) \frac{S_i}{\beta_i}$$

La vitesse de dépôt associée à ce flux est donnée par:

$$(V_d)_i = \frac{S_i \Phi_i}{n_s} \text{ avec une densité surfacique du film déposé donnée par } n_s = \frac{N_A \rho}{M}, \text{ et où } N_A \text{ est le}$$

nombre d'Avogadro, M la masse molaire des atomes constituant le film (28 g.mol⁻¹ dans le cas de Si) et ρ la densité massique du film mince déposé (2.3 g.cm⁻³ dans le cas de a-Si:H). S_i est la stœchiométrie du radical i en atomes de silicium, qui vaut 1 pour les radicaux monomères SiH_n et 2 pour les radicaux dimères Si₂H_m.

Il faut prendre en compte la gravure du silicium par insertions successives d'atomes H dans les liaisons Si-Si (4H + Si(s) → SiH₄) qui limite la vitesse de dépôt. Le flux de gravure est défini par:

$$\Phi_g = n_H \frac{v_H}{4} \left(\frac{\gamma_H}{1 - \gamma_H / 2} \right) \frac{\gamma_g}{\gamma_H}$$

où γ_g est la probabilité de gravure d'un atome de silicium par atome H, qui est typiquement de 3 % dans nos conditions expérimentales. Abrefah *et al.* ont déterminé le rapport (γ_g/γ_H) en fonction de la température de la surface [Abrefah]:

$$\frac{\gamma_g}{\gamma_H} = 4.35 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{1357}{T}\right)$$

Finalement la vitesse de dépôt totale est obtenue en sommant les contributions de tous les radicaux:

$$V_d (\text{Å} / s) = \frac{10^8}{5 \times 10^{22}} \left(\sum_{\text{radicaux}} S_i \Phi_i - \Phi_g \right)$$

6.2.2 Mesure de la vitesse de dépôt

6.2.2.a Méthode de mesure

Expérimentalement, on a effectué des dépôts sur des lames de verre de dimension (75 mm × 12.5 mm), la lame étant placée dans le réacteur de dépôt suivant un rayon du porte-substrat, avec repérage de la position centrale. Une fois le dépôt achevé, on protège la surface de l'échantillon avec du scotch, à l'exception d'un sillon étroit (environ 1 mm) qui couvre toute la longueur de l'échantillon. On grave ensuite le dépôt suivant ce sillon en utilisant de la soude, qui possède la propriété d'attaquer le silicium, mais pas le verre. Un dépôt de silicium d'une épaisseur de 5000 Å est ainsi gravé en deux à trois heures. Ceci fait, on enlève le scotch protecteur, et on détermine les épaisseurs de dépôt résolues radialement en mesurant les marches créées à différentes positions à l'aide d'un profilomètre. Pour une position donnée, l'incertitude de mesure est obtenue en mesurant la marche des deux côtés du sillon. Finalement, la vitesse de dépôt est déduite en chaque position en divisant l'épaisseur mesurée par le temps de dépôt.

6.2.2.b Vitesses de dépôt résolues radialement

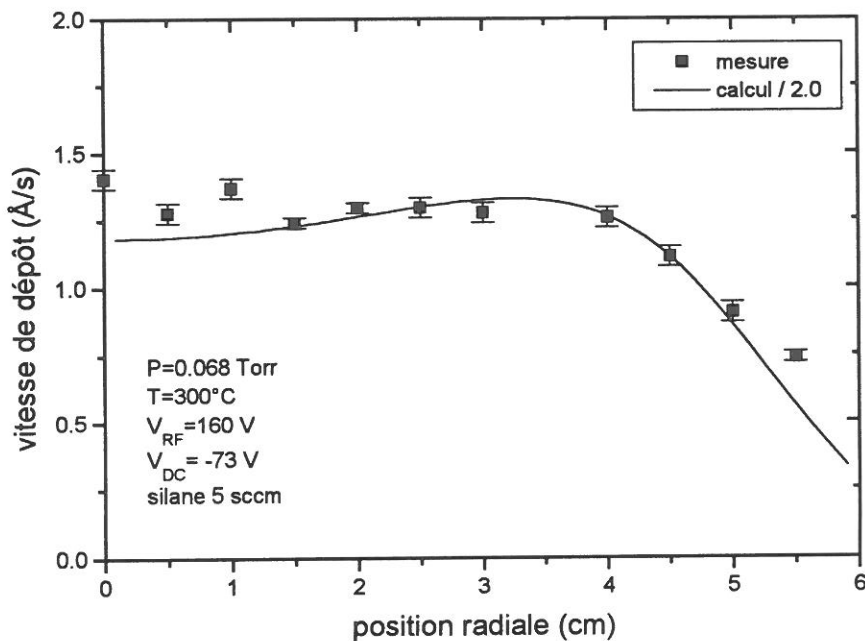


Figure 6.5: vitesse de dépôt résolue radialement dans la condition 1

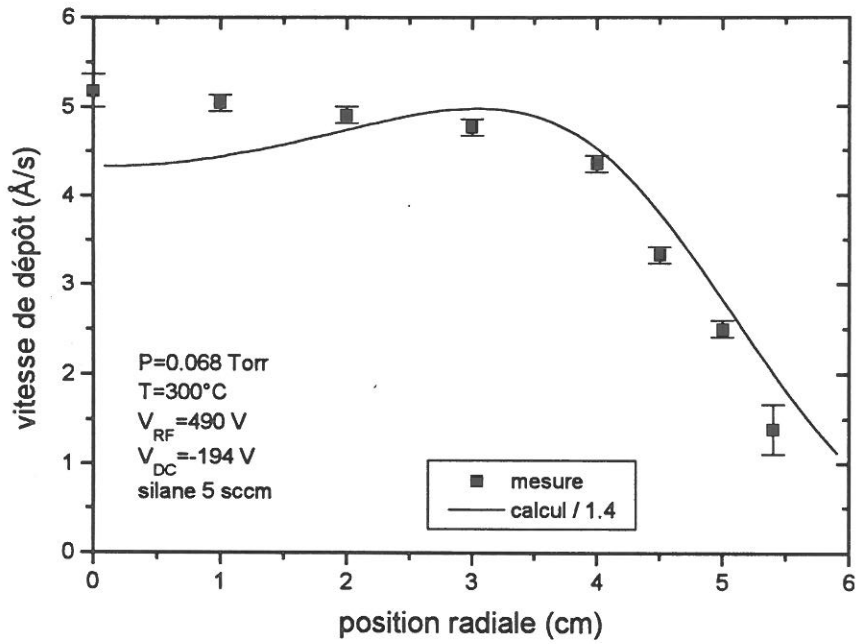


Figure 6.6: vitesse de dépôt résolue radialement dans la condition 2

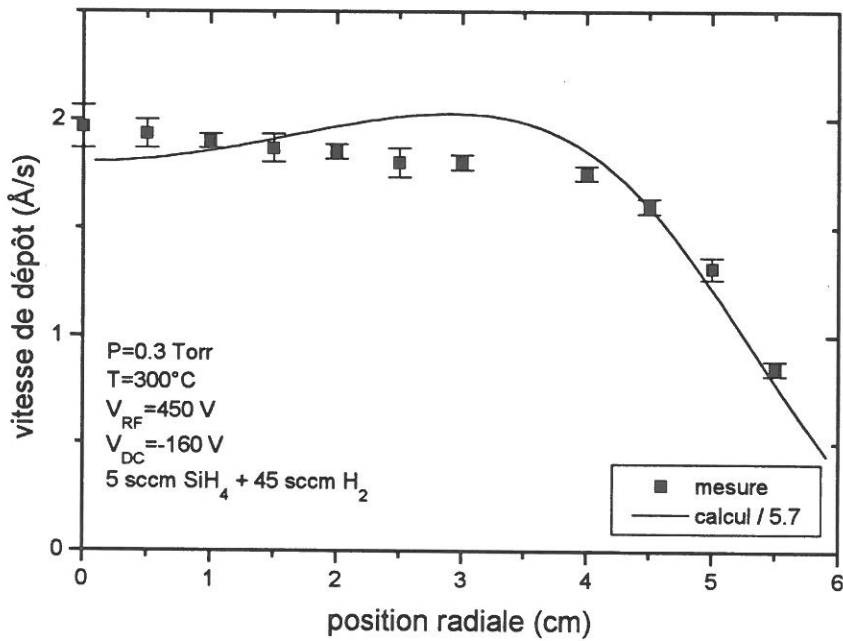


Figure 6.7: vitesse de dépôt résolue radialement dans la condition 3

Les vitesses de dépôt résolues radialement obtenues expérimentalement dans nos trois conditions ont été reportées sur les *figures 6.5, 6.6 et 6.7*. Les vitesses de dépôt déduites du modèle physico-chimique ont été ajoutées sur ces graphes, en les normalisant à l'expérience pour comparer les variations radiales. On constate que dans tous les cas la variation radiale de la vitesse de dépôt est bien reproduite: elle est relativement constante du centre jusqu'à 4 cm, et ensuite elle décroît rapidement. Un seul reproche peut être formulé concernant les résultats du modèle, qui montrent une légère augmentation de la vitesse de dépôt avant la décroissance. Ce maximum de vitesse de dépôt correspond radialement à la position du maximum de la fonction source de création de radicaux par dissociation des molécules neutres par impact électronique. Même si on a vu que la puissance dissipée par les électrons dans la décharge est du bon ordre de grandeur par rapport à l'expérience, on peut envisager que la répartition spatiale de cette puissance corresponde à une fonction source légèrement surestimée au voisinage de la grille par rapport à sa valeur sur l'axe de la décharge.

En ce qui concerne les valeurs absolues des vitesses de dépôt on constate une faible surestimation des vitesses de dépôt calculées dans les conditions 1 et 2 (facteur de surestimation compris entre 1 et 2). Ces différences sont en partie liées à la surestimation des fonctions sources de dissociation des neutres en radicaux (comme le laissent soupçonner les puissances dissipées dans la décharge calculées par le modèle électrique). Par contre, dans la condition 3, la vitesse de dépôt calculée est 5 à 6 fois supérieure à la vitesse de dépôt mesurée, alors que la puissance dissipée calculée n'excède que de 25% la puissance dissipée mesurée.

Nous avons également réalisé des dépôts à plus haute pression (0.9 Torr) en introduisant un mélange constitué de 50 % de SiH_4 et 50 % de H_2 . Le profil de vitesse de dépôt mesuré, représenté en *figure 6.8*, montre que la vitesse de dépôt est plus grande dans une telle condition (de l'ordre de 14 Å/s au centre), mais il apparaît une inhomogénéité de la vitesse de dépôt, qui décroît presque linéairement entre le centre et le bord du substrat, alors qu'elle était relativement homogène de 0 à 4 cm dans les conditions 1, 2 et 3 à plus basses pressions. Nous ne sommes malheureusement pas capables de modéliser cette condition, car d'une part on ne sait pas mesurer les densités partielles des espèces neutres stables dans cette condition où la pression est trop importante pour faire des mesures par spectrométrie de masse, et d'autre part on se trouve dans un régime de plasma poudreux, qui n'est pas pris en compte dans le modèle électrique.

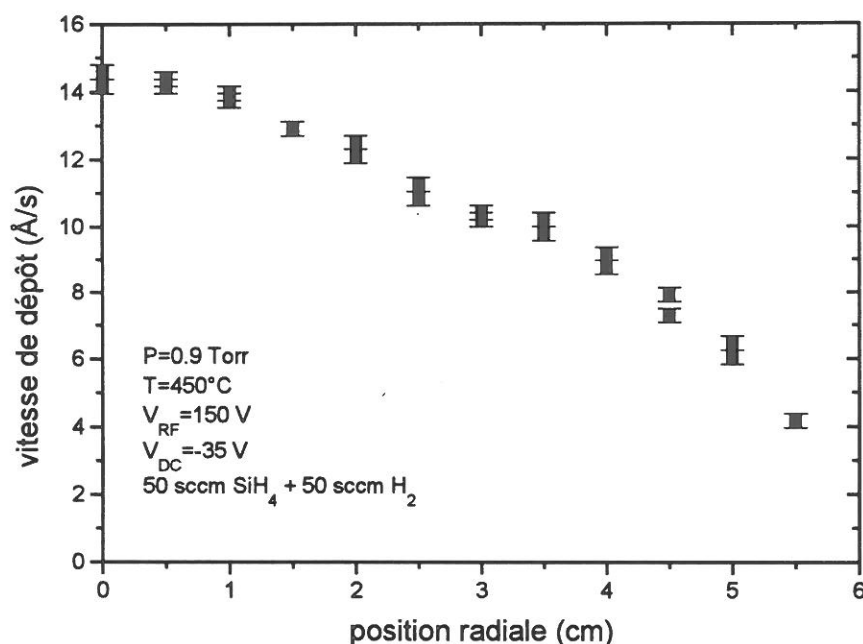


Figure 6.8: vitesse de dépôt résolue radialement dans une condition de dépôt haute pression

6.2.2.c Vitesses de dépôt partielles au centre

Les vitesses de dépôt partielles (pour chaque radical) au point situé sur l'axe de la décharge ont été reportées dans le *tableau 6.3* pour les trois conditions étudiées. On a fait figurer pour chaque condition les vitesses de dépôt partielles issues des densités mesurées et calculées pour chaque radical par le modèle. L'avant dernière ligne représente la vitesse de gravure due aux atomes d'hydrogène. La dernière ligne, correspondant à la vitesse de dépôt totale, a été obtenue par le calcul en sommant les vitesses de dépôt des radicaux monomères et dimères moins la vitesse de gravure par H. Dans le cas de la mesure, la vitesse de dépôt est mesurée par profilométrie.

Les différences observées entre les vitesses de dépôt partielles mesurées et calculées sont bien évidemment liées aux différences entre les densités mesurées et calculées.

Les vitesses de dépôts des radicaux de bout de chaîne (Si_2H_3 et Si_2H_2) sont surestimées, car dans la mesure où on stoppe notre chimie à ces radicaux, on surestime leurs densités car on ne les détruit pas. En réalité, ils peuvent former par réactions en volume des espèces stables qui sont pompées et ne contribuent pas au dépôt.

	condition 1		condition 2		condition 3	
	mesure	modèle	mesure	modèle	mesure	modèle
$V_d(\text{SiH}_3)$	0.60	0.72	1.13	1.50	1.59	2.20
$V_d(\text{SiH}_2)$	0.31	0.39	0.54	1.55	2.96	1.78
$V_d(\text{SiH})$	-	0.17	1.21	0.58	1.19	1.36
$V_d(\text{Si})$	-	0.0003	0.19	0.001	-	0.005
$V_d(\text{Si}_2\text{H}_5)$	-	0.07	0.34	0.15	-	0.97
$V_d(\text{Si}_2\text{H}_4)$	-	0.05	-	0.18	-	0.06
$V_d(\text{Si}_2\text{H}_3)$	-	0.45	-	0.86	-	1.61
$V_d(\text{Si}_2\text{H}_2)$	-	0.50	-	1.24	-	2.29
$V_g(\text{H})$	-	0.01	-	0.03	-	0.28
$V_d(\text{totale})$	1.4	2.3	5.2	6.0	2.0	10.0

tableau 6.3: contribution de chaque radical à la vitesse de dépôt

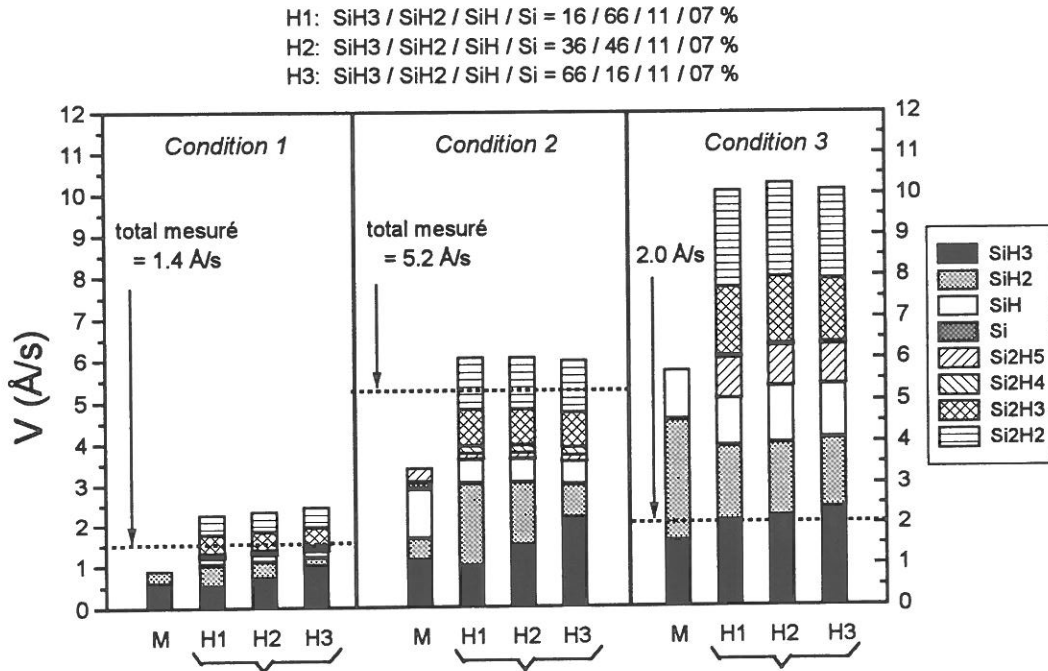


Figure 6.9: Influence des taux de branchement pour la dissociation du silane sur la contribution des divers radicaux à la vitesse de dépôt totale au centre du substrat pour les trois conditions. Pour chaque condition, l'histogramme M correspond aux vitesses de dépôt partielles calculées à partir des densités mesurées par spectrométrie de masse et les autres histogrammes aux vitesses de dépôt partielles obtenues à l'aide du modèle pour trois hypothèses de taux de branchement pour la dissociation du silane.

Si on compare les contributions partielles des radicaux entre les conditions 1 et 2 (correspondant à une même pression 0.068 Torr), on constate qu'à basse tension (160 V, ce qui correspond à une puissance de 0.011 W/cm²), les radicaux monomères SiH_n (n = 0-3) rendent presque entièrement compte de la vitesse de dépôt totale mesurée, alors qu'à plus forte tension (490 V, ce qui correspond à une puissance de 0.048 W/cm²), ils ne rendent compte que d'environ la moitié de la vitesse de dépôt totale mesurée.

Il apparaît que le rôle de la gravure par les atomes H est complètement négligeable dans les conditions 1 et 2, et très faible (3%) dans la condition 3.

L'étude de l'influence des taux de branchement pour la dissociation du silane sur la contribution des divers radicaux à la vitesse de dépôt totale a été reportée sur la *figure 6.9*. Elle montre que quelle que soit l'hypothèse de taux de branchement retenue, la vitesse de dépôt totale n'est pas affectée, et que les vitesses de dépôt partielles sont gouvernées par la chimie de volume.

La vitesse de dépôt calculée dans la condition 3 à partir des seules contributions des radicaux SiH₃, SiH₂ et SiH (que ce soit à partir des densités mesurées ou des densités calculées) est déjà trois fois plus forte que la vitesse de dépôt totale mesurée. Dans la mesure où cette condition expérimentale est fortement contrôlée par l'hydrogène, on pourrait s'attendre à une limitation de la vitesse de dépôt due à la gravure par les atomes d'hydrogène. Cependant, comme on l'a déjà souligné, le rôle de la gravure par les atomes H est très faible. Pour en avoir le coeur net, nous l'avons vérifié expérimentalement en utilisant la procédure suivante: on a placé deux substrats au voisinage du centre du réacteur, on a effectué un dépôt dans la condition 3 (0.3 Torr, 90% H₂ + 10 % SiH₄ injectés), on a retiré un des deux substrats du réacteur et on a fait une gravure en H₂ pur à la même pression pendant le même temps. Les mesures d'épaisseur de dépôt ont montré qu'après gravure la diminution d'épaisseur du dépôt était comprise entre 0 et 5 %. Ceci confirme le faible rôle de la gravure dans cette condition. Il faut donc chercher ailleurs une explication. Dans la mesure où les densités de radicaux calculées et mesurées sont en bon accord, on peut se demander si les probabilités de collage de certains radicaux ne seraient pas différentes des valeurs que nous avons admises dans cette condition fortement dominée par l'hydrogène. En effet, l'hydrogène atomique joue un rôle primordial dans la saturation des sites de surface. Un excès d'hydrogène peut donc entraîner une augmentation de la probabilité de recombinaison et une diminution de la probabilité de collage des radicaux qui participent au dépôt.

6.2.2.d Rôle des ions dans le dépôt

Connaissant les flux des ions SiH_n^+ et H_2^+ calculés par le modèle électrique, on peut estimer leurs influences respectives sur la vitesse de dépôt. Les ions SiH_n^+ contribuent au dépôt, tandis que les ions H_2^+ contribuent à la gravure. Les flux des deux types d'ions obtenus sur l'axe de la décharge et sur l'électrode porte-substrat sont reportés dans le tableau ci-dessous pour nos trois conditions:

	condition 1	condition 2	condition 3
flux de SiH_n^+ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	6.1×10^{13}	2.4×10^{14}	4.3×10^{14}
flux de H_2^+ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	3.9×10^{11}	5.2×10^{12}	5.2×10^{14}

Etant donné qu'ils ont une probabilité de collage égale à 1, la vitesse de dépôt partielle des ions SiH_n^+ est donnée par:

$$V_d(\text{SiH}_n^+) \text{ (Å/s)} = \frac{10^8}{5 \times 10^{22}} \Phi(\text{SiH}_n^+)$$

Puisqu'il faut quatre atomes d'hydrogène pour graver un atome de silicium ($4\text{H} + \text{-Si(s)} \rightarrow \text{SiH}_4$), chaque ion H_2^+ grave en moyenne un demi-atome de silicium. En considérant la limite supérieure où tous les ions H_2^+ participent à la gravure, la vitesse de gravure des ions H_2^+ est donnée par:

$$V_g(\text{H}_2^+) \text{ (Å/s)} = \frac{10^8}{5 \times 10^{22}} \frac{\Phi(\text{H}_2^+)}{2}$$

D'où un bilan de vitesse de dépôt dû aux seuls ions:

$$V_d(\text{ions}) \text{ (Å/s)} = \frac{10^8}{5 \times 10^{22}} \left(\Phi(\text{SiH}_n^+) - \frac{\Phi(\text{H}_2^+)}{2} \right)$$

On a reporté dans le tableau ci-dessous la vitesse de dépôt due aux ions SiH_n^+ , la vitesse de gravure due aux ions H_2^+ , la vitesse de dépôt bilan (due aux ions seulement), et le rapport entre la vitesse de dépôt due aux ions et la vitesse de dépôt totale mesurée.

	condition 1	condition 2	condition 3
$V_d(\text{SiH}_n^+) \text{ (Å/s)}$	0.12	0.48	0.86
$V_g(\text{H}_2^+) \text{ (Å/s)}$	0.0004	0.005	0.52
$V_d(\text{ions}) \text{ (Å/s)}$	0.12	0.47	0.34
$V_d(\text{ions}) / V_d(\text{totale mesurée})$	8.6 %	9.0 %	17 %

Il ressort de ces résultats que dans les conditions 1 et 2 (basse pression, silane dominant) la contribution des ions au dépôt est typiquement de 9 %, ce qui est en très bon accord avec la valeur de 10 % déterminée par Böhm et Perrin [Böhm92b] dans des conditions similaires. Dans la condition 3, dans un mélange dominé par l'hydrogène, et à plus haute pression (0.3 Torr), la contribution des ions au dépôt semble un peu plus élevée (17 %). Quelle que soit la condition, ce sont donc principalement les radicaux qui contribuent au dépôt.

6.3 Profils de densité et densités relatives de SiH

Nous avons utilisé la fluorescence induite par laser (LIF) à un photon pour mesurer des profils de densités relatives du radical SiH sur l'axe de la décharge entre les deux électrodes. L'utilisation de cette technique de diagnostic a nécessité l'écriture d'un programme de simulation de spectre afin de déterminer la raie à exciter la plus favorable (isolée, suffisamment intense, et le moins sensible possible à la température). De plus, afin d'obtenir des profils de densités relatives dans le réacteur, il a fallu prendre quelques précautions et étudier la saturation de la fluorescence. Afin de ne pas surcharger ce chapitre, consacré à la comparaison entre résultats issus de la modélisation et résultats expérimentaux, tous ces développements ont été regroupés en annexe 2.

6.3.1 Profils de densité de SiH

Les profils de densités mesurés par LIF en régime linéaire de fluorescence sur l'axe de la décharge dans nos trois conditions ont été reportés sur les *figures 6.10, 6.11 et 6.12*. Les profils mesurés n'ayant pas été calibrés, nous les avons normalisés sur les profils calculés par le modèle, afin de comparer les allures spatiales des profils. On constate que dans les conditions 1 et 2 l'allure spatiale est très bien reproduite par le calcul. Dans la condition 3, le profil expérimental semble un peu plus asymétrique que le profil calculé.

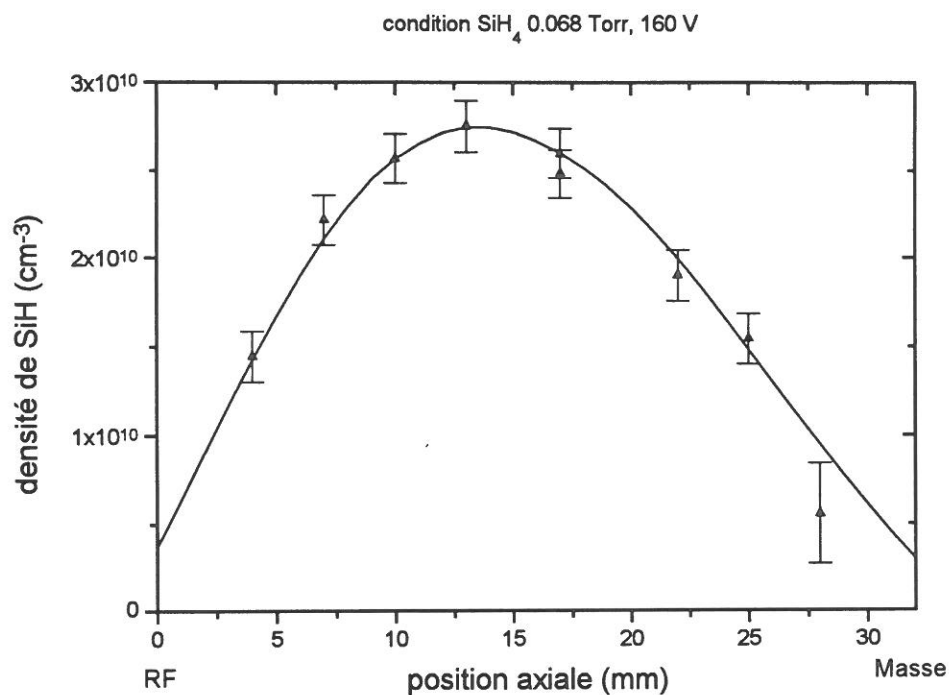


Figure 6.10: Profil LIF axial de SiH dans la condition 1 (symboles), normalisé sur le profil calculé par le modèle (trait plein).

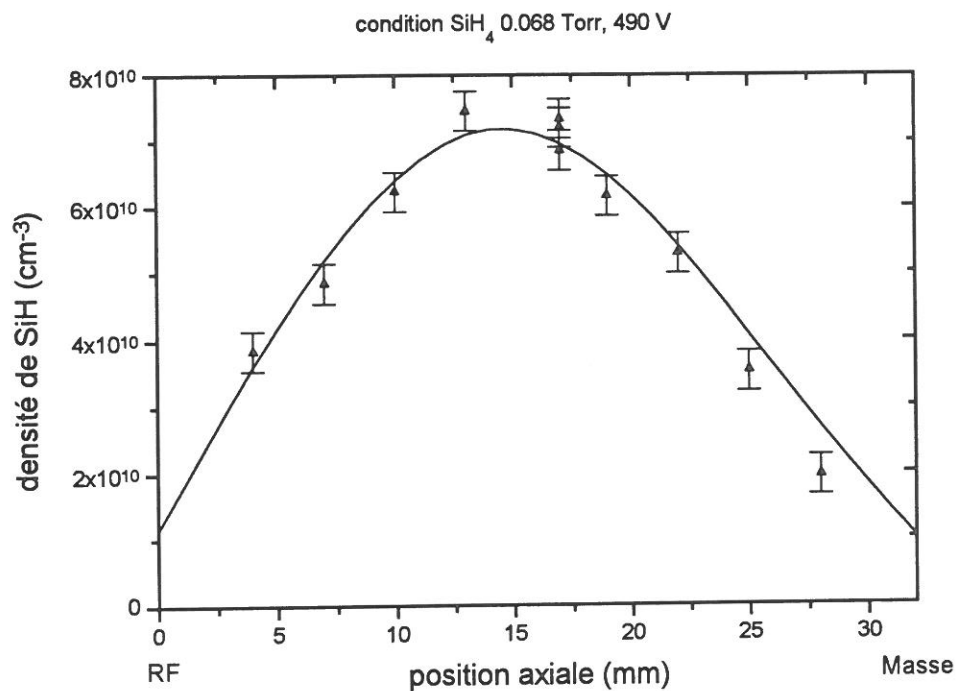


Figure 6.11: Profil LIF axial de SiH dans la condition 2 (symboles), normalisé sur le profil calculé par le modèle (trait plein).

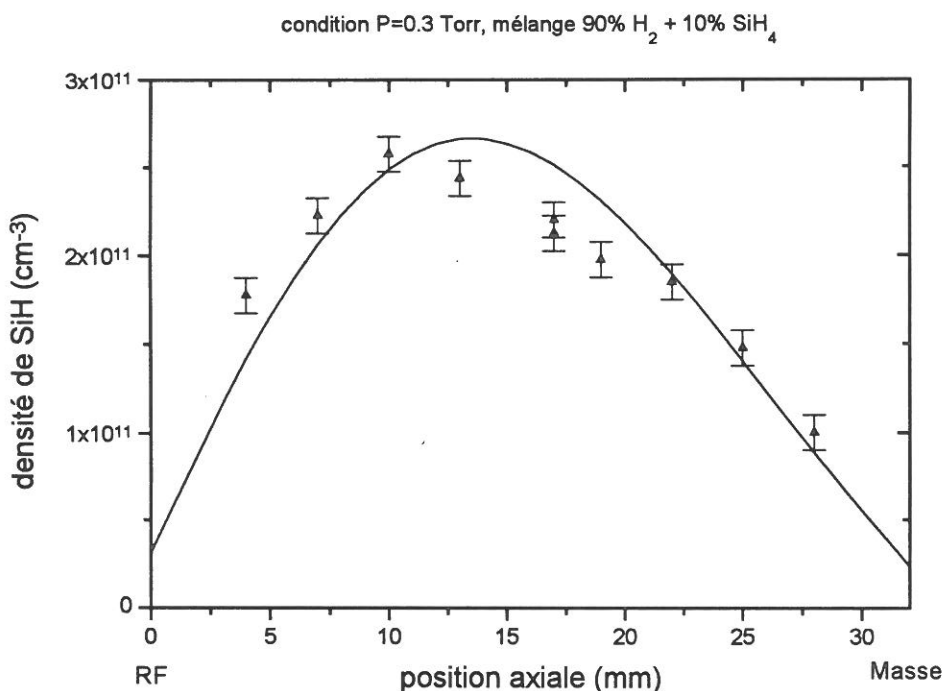


Figure 6.12: Profil LIF axial de SiH dans la condition 3 (symboles), normalisé sur le profil calculé par le modèle (trait plein).

6.3.2 Densités relatives de SiH

Pour faire des mesures de densités relatives de SiH entre nos trois conditions nous avons effectué des mesures au centre du réacteur pour chaque condition dans des conditions de laser identiques (mesures faites à la suite, en régime linéaire de fluorescence). Nous avons répété ces mesures plusieurs jours de suite, afin de voir si elles étaient reproductibles.

La comparaison entre la condition 1 et la condition 2 est présentée ci-dessous:

	I ₁ (LIF) condition 1	I ₂ (LIF) condition 2	rapport I ₂ /I ₁
mesure 1	3.05	16.4	5.38
mesure 2	3.3	20.0	6.06
mesure 3	3.4	16.4	4.82

On a un rapport expérimental I₂/I₁ de 5.4±0.6. Le modèle donne un rapport au centre de 2.7. Le modèle et l'expérience donnent des résultats qui vont dans le même sens, à savoir plus de SiH lorsque la tension (donc la puissance) augmente, pour une pression donnée (0.068 Torr ici).

La comparaison entre la condition 2 et la condition 3 est présentée ci-dessous:

	I_2 (LIF) condition 2	I_3 (LIF) condition 3	rapport I_2/I_3
mesure 1	20.0	15.75	1.27
mesure 2	16.4	14.1	1.16

On a un rapport expérimental I_2/I_3 de 1.2 ± 0.1 . Le calcul donne un rapport au centre de 0.3, c'est à dire qu'il prédit plus de SiH dans la condition 3 que dans la condition 2, ce qui peut suggérer un rapport de branchement pour la création de SiH plus élevé dans cette condition. On peut remarquer que la mesure de la densité de SiH sur l'électrode porte-substrat donne un rapport I_2/I_3 égal à 1, ce qui confirme les mesures de densités relatives par LIF.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons développé tous les outils nécessaires à la modélisation d'un réacteur de PECVD, en s'appuyant sur des validations au moyen de techniques de diagnostic.

L'aspect thermique a été abordé à travers des mesures CARS dans des décharges simples (H_2 et N_2). Ceci a permis de mettre en évidence l'effet d'accommodation de température dans des conditions basse pression, qui se traduit par un saut entre la température du gaz près de la paroi et la température de paroi. En couplage étroit avec les mesures, j'ai développé un modèle thermique 1D, qui prend en compte les échanges thermiques entre les surfaces par radiation, le transport de chaleur dans le gaz par conduction, avec prise en compte de l'accommodation de température entre le gaz et les parois. L'apport thermique du plasma a également été étudié. Ce modèle a ensuite été appliqué aux décharges de silane pour estimer les gradients de température existant dans les conditions qui nous intéressent.

L'aspect électrique est le point clef de notre modélisation. Il est fondamental car il permet de déterminer les fonctions sources de création de radicaux par dissociation des espèces neutres stables par impact électronique. Un modèle fluide 2D avec équation d'énergie a été mis à ma disposition par J.P. Boeuf du CPAT de Toulouse. Je l'ai modifié afin de traiter le cas de mélanges gazeux (dans notre cas un mélange SiH_4/H_2) avec prise en compte d'ions moyens pour chaque type de gaz. J'ai également levé plusieurs hypothèses faites dans le modèle, et en ai démontré l'intérêt. Les résultats du modèle ont été comparés à des résultats expérimentaux. Par exemple, la mise en évidence par des mesures de spectroscopie d'émission de la présence du phénomène de double-couche dans les plasmas d'hydrogène et son absence dans les plasmas d'hélium a été retrouvée par le modèle. Le modèle est maintenant capable de traiter des cas correspondants à des faibles pressions (< 100 mTorr). Les résultats de profils d'émission de raies prédits par le modèle dans nos conditions de mélanges SiH_4/H_2 ont été confirmés par l'expérience. La comparaison avec l'expérience montre toutefois une sous-estimation par le modèle de la tension d'autopolarisation, et une surestimation de la puissance couplée au plasma.

L'aspect physico-chimique a consisté d'une part à compiler toutes les données de base nécessaires (constantes de vitesse de réaction, probabilités de perte des radicaux aux parois,

Conclusion

coefficients de diffusion, rapports de branchement pour la dissociation des espèces neutres stables en divers radicaux par impact électronique...), et d'autre part à développer de A à Z un modèle physico-chimique 2D applicable à la géométrie de notre réacteur, avec toutes les contraintes que cela implique (notamment la prise en compte de la grille de confinement du plasma, et la nécessité d'un traitement multidomaines de la géométrie complète du réacteur). Le temps de calcul a ensuite pu être diminué en appliquant une méthode multigrille, assez difficile à mettre en place, mais bien plus rapide à converger qu'une méthode de résolution "classique" comme la méthode de Gauss-Seidel.

La validation du modèle a été testée par comparaison avec des résultats expérimentaux.

Nous avons mis en oeuvre la mesure de profils de densité du radical SiH par LIF, avec tout ce que cela implique (par exemple l'écriture d'un programme de simulation de spectres pour choisir une raie d'excitation isolée, intense et insensible à la température dans la gamme 400-800 K typique de nos conditions expérimentales). Nous avons comparé les profils de densité du radical SiH mesurés sur l'axe de la décharge à ceux obtenus par le calcul pour plusieurs conditions de décharge. On trouve un très bon accord, entre les allures des profils mesurés et calculés, mais quelques désaccords entre les variations relatives de profils correspondant à des conditions différentes.

Nous avons également comparé les densités calculées à celles mesurées au centre de l'électrode chaude porte-substrat par spectrométrie de masse à ionisation près du seuil (mesures faites par un thésard dont le sujet de thèse porte sur la spectrométrie de masse) pour les radicaux les plus importants (H, SiH₃, SiH₂, SiH). Un bon accord a été observé entre les calculs et les mesures.

Enfin, nous avons comparé calcul et expérience en ce qui concerne les vitesses de dépôt résolues radialement sur le substrat, but ultime de ce travail de thèse. L'allure des profils radiaux de vitesses de dépôt est bien reproduite par le calcul. Les différences en valeurs absolues sont liées aux différences déjà observées pour les densités des radicaux qui participent le plus au dépôt (notamment SiH₃). Cependant, dans la condition de plasma dominée par l'hydrogène et à 0.3 Torr, bien que les densités de radicaux mesurées et calculées soient en bon accord, la vitesse de dépôt calculée est supérieure à la vitesse de dépôt mesurée. Nous avons montré que l'effet de la gravure par l'hydrogène n'était pas responsable de ce phénomène. On peut avancer l'hypothèse d'une diminution des valeurs de probabilité de perte à la paroi des radicaux SiH_n en plasma dominé par l'hydrogène (dû à une possible saturation de la surface en hydrogène).

Parmi les évolutions futures de la modélisation actuellement développée, je suggère les voies suivantes:

Conclusion

- on peut s'affranchir d'injecter dans le modèle les densités partielles des espèces stables (SiH_4 , H_2 , Si_2H_6 et Si_3H_8) mesurées dans le réacteur par spectrométrie de masse. En effet, on peut résoudre les équations de transport de ces espèces, mais cela nécessite un couplage entre le modèle électrique et le modèle physico-chimique: il suffit de partir de SiH_4 pur, et de faire tourner le modèle physico-chimique en lui appliquant les fonctions sources de dissociation par impact électronique calculées dans un cas SiH_4 pur avec le modèle électrique. On obtient alors les densités des quatre espèces stables, donc un mélange $x \% \text{SiH}_4 + y \% \text{H}_2$. On doit alors refaire tourner le modèle électrique dans le cas de ce mélange, pour obtenir de nouvelles fonctions sources de dissociation, qui sont réinjectées dans le modèle physico-chimique, et ainsi de suite jusqu'à convergence, c'est à dire jusqu'à ce que la composition du mélange n'évolue plus. On peut estimer par analogie avec une démarche similaire appliquée par G. Gousset du LPGP d'Orsay à une décharge d'oxygène, qu'une dizaine de passages suffisent à obtenir la convergence.

- l'hypothèse de l'ion moyen, valable dans le cas du silane mais discutable dans le cas de l'hydrogène (du fait de la présence de trois types d'ions H^+ , H_2^+ et H_3^+ dont la cinétique est fortement couplée) peut être levée en rajoutant tous les types d'ions (avec leur cinétique) dans le modèle électrique. La prise en compte des ions dans le modèle physico-chimique peut également se faire, en rajoutant dans leur équation de transport un terme de dérive sous l'effet du champ électrique moyen (sur une période RF) qui doit être injecté, ainsi qu'une cinétique entre ions et espèces neutres.

- le travail de modélisation développé au cours de cette thèse dans le cadre des dépôts de a-Si:H à partir de mélanges SiH_4/H_2 peut facilement être appliqué aux dépôts de a-C:H à partir de mélanges CH_4/H_2 . Un article de synthèse de toute la cinétique en volume est disponible [Baulch], et un jeu autocohérent de sections efficaces de collisions électron-molécule a été calculé et validé par M.C. Bordage du CPAT de Toulouse [Bordage].

Conclusion

Annexe 1

Paramètres de transport des particules chargées et calcul d'autres paramètres

Dans cette annexe, on détaille dans une première partie comment on détermine les paramètres de transport des particules chargées. Les paramètres de transport des électrons, appelés paramètres de swarm, peuvent être calculés par des modèles numériques. Les paramètres de transport des ions sont soit disponibles dans la littérature soit calculables à l'aide de la théorie.

On explique dans la seconde partie comment on peut calculer d'autres paramètres ou coefficients pour des processus dont on connaît la section efficace.

Tous ces paramètres sont ensuite injectés dans le modèle fluide comme des fonctions du champ réduit E/P .

A1.1 Paramètres de transport des particules chargées

A1.1.1 Electrons

Les paramètres de transport pour les électrons, appelés paramètres de swarm, peuvent être calculés par un code qui résoud l'équation de Boltzmann en régime stationnaire et en champ continu (DC).

Les paramètres de swarm dit "classiques" sont les suivants:

- l'énergie moyenne des électrons ε_e (en eV)
- le coefficient de diffusion longitudinal réduit $D_e P$ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{s}^{-1}$)
- la mobilité réduite $\mu_e P$ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- le coefficient d'ionisation α/P dans le cas d'un gaz pur, ou les coefficients d'ionisation partiels α_i/P dans le cas d'un mélange gazeux (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)
- le coefficient d'attachement η/P dans le cas d'un gaz électronégatif (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$).

Les paramètres de swarm peuvent être exprimés en fonction de la pression totale P ou bien de la densité totale N . Avant d'aller plus loin, je tiens à donner les formules de conversion d'unités:

Sachant que $N(\text{m}^{-3}) = \frac{P(\text{Pa})}{k(\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \times T(\text{K})} = \frac{P(\text{torr}) \times 133}{1.38 \cdot 10^{-23} \times T(\text{K})}$, on peut écrire à $T = 293 \text{ K}$:

$$N(\text{m}^{-3}) = 3.29 \cdot 10^{22} P(\text{torr}), \text{ d'où } N(\text{cm}^{-3}) = 3.29 \cdot 10^{16} P(\text{torr})$$

Le champ réduit E/P est lié au champ réduit E/N par la relation:

$$\frac{E}{P}(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}) = \frac{E(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})}{N(\text{cm}^{-3})} \times \frac{N(\text{cm}^{-3})}{P(\text{torr})} = \frac{E}{N}(\text{V} \cdot \text{cm}^2) \times 3.29 \cdot 10^{16}$$

Certains expriment les champs en Townsend (Td). Sachant que $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ on a donc:

$$\boxed{\frac{E}{P}(\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}) = \frac{E}{N}(\text{V} \cdot \text{cm}^2) \times 3.29 \cdot 10^{16} = \frac{E}{N}(\text{Td}) \times 0.329}$$

La mobilité réduite est liée au champ réduit par la relation:

$$\mu_e P (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{torr}) = \frac{V_d (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})}{\frac{E}{P} (\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1})} = \frac{V_d (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})}{\frac{E}{N} (\text{Td}) \times 0.329}$$

Tout comme pour le champ réduit, les paramètres de swarm pour l'ionisation et l'attachement sont donnés par:

$$\frac{\alpha}{P} (\text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}) = \frac{\alpha}{N} (\text{cm}^2) \times 3.29 \cdot 10^{16} \quad \text{et} \quad \frac{\eta}{P} (\text{cm}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}) = \frac{\eta}{N} (\text{cm}^2) \times 3.29 \cdot 10^{16}$$

A1.1.1.a Jeux de sections efficaces utilisés

Les jeux de sections efficaces utilisés pour traiter les mélanges SiH_4/H_2 sont représentés ci-dessous en figures A1.1 et A1.2.

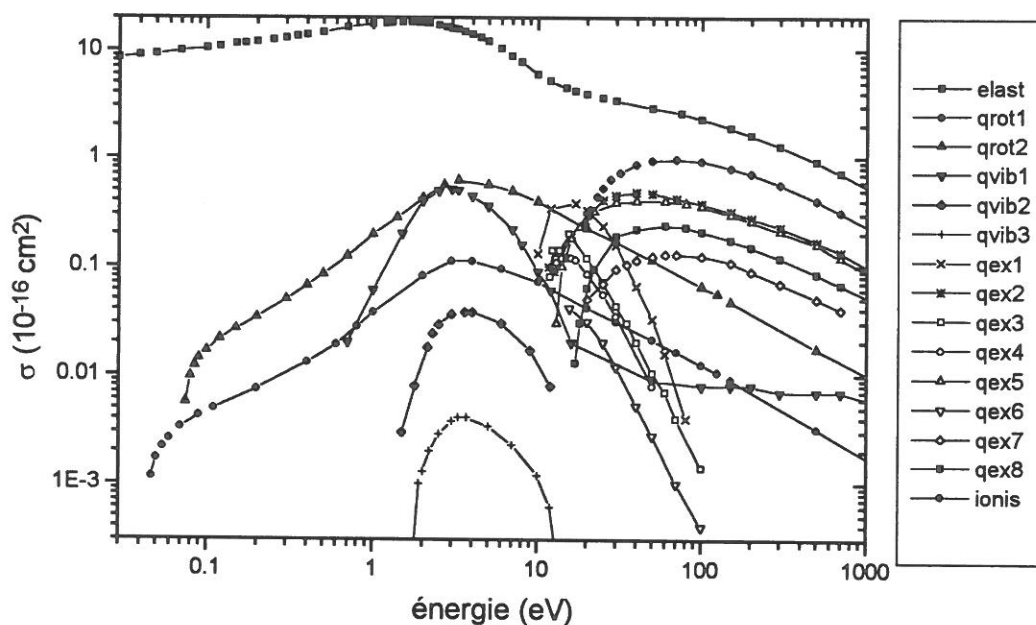
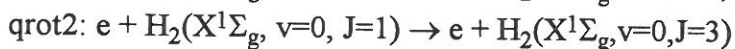
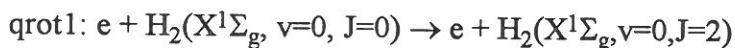
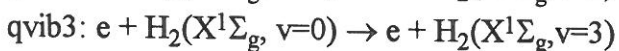
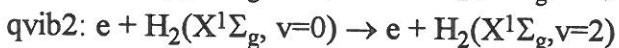
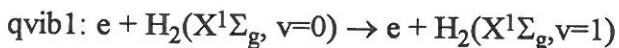


Figure A1.1: sections efficaces de collision électron-molécule H_2 (BOLSIG).

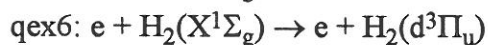
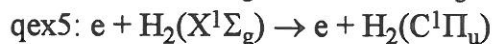
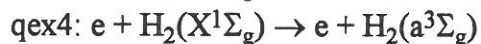
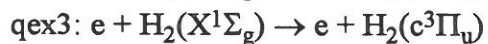
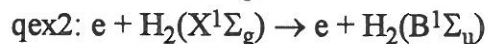
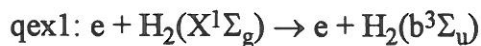
excitation rotationnelle:



excitation vibrationnelle:



excitation électronique:



qex7: excitation dissociative des états n=2

qex8: somme des excitations vers les niveaux de Rydberg

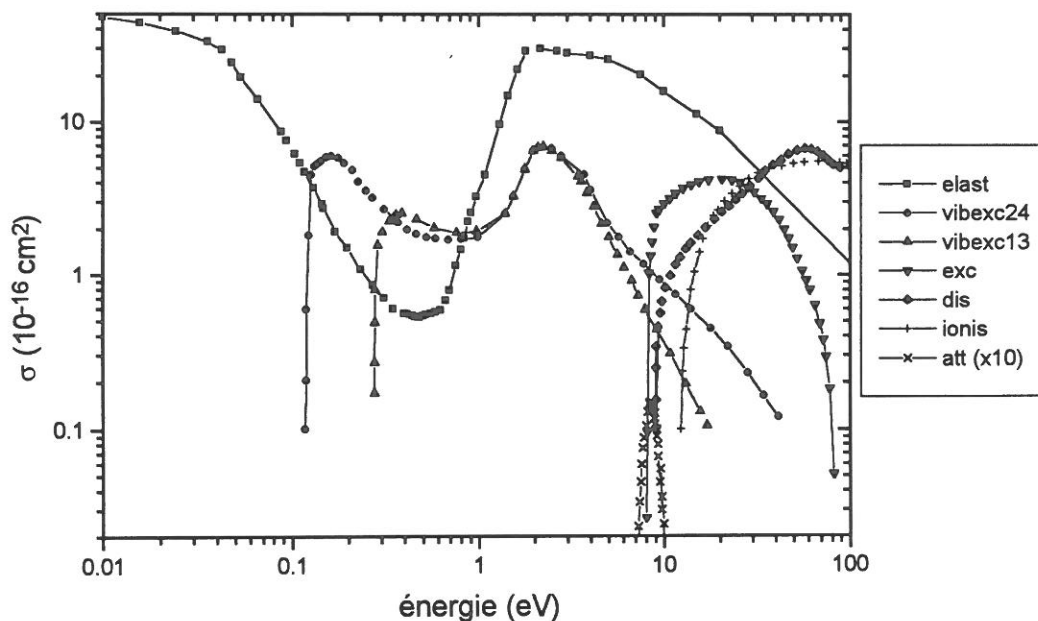


Figure A1.2: sections efficaces de collision électron-molécule SiH_4 (calculées et validées par M.C. Bordage).

vibexc24: excitation vibrationnelle relative au mode de déformation ν_{2-4}

vibexc13: excitation vibrationnelle relative au mode d'étirement ν_{1-3}

exc: excitation électronique (dissociative)

dis: dissociation directe totale

ionis: ionisation totale

att: attachement

A1.1.1.b Calcul des paramètres de swarm

Dans un premier temps, nous avons utilisé les compétences de Marie-Claude Bordage (du CPAT de Toulouse), qui a développé un code de résolution de l'équation de Boltzmann par une méthode numérique complexe (méthode Sn) avec développement multitermes de la fonction de distribution en énergie des électrons (traitement rigoureux). Le gros apport de son

travail est d'avoir utilisé son code pour calculer des jeux de sections efficaces auto-cohérents pour différents gaz (dont SiH_4 qui nous intéresse), qu'elle a validés par comparaison avec les sections efficaces disponibles dans la littérature [Bordage]. Son code fournit la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) pour chaque valeur de champ, ainsi que les paramètres de swarm classiques. Il donne en outre le coefficient de dissociation α_d/P .

Par la suite, Jean-Pierre Boeuf (du CPAT de Toulouse) a mis à notre disposition la version shareware de BOLSIG, qui est un code Boltzmann avec approximation à deux termes de la fonction de distribution électronique. Contrairement au traitement multitermes, l'approximation à deux termes limite la validité du code pour des gaz faiblement ionisés, où le champ électrique n'est pas trop important. Il se trouve que nous sommes dans ce cas, et on a vérifié que les résultats obtenus par l'un ou l'autre des deux codes pour les paramètres de swarm sont rigoureusement les mêmes. Ce code tourne sur PC et dispose d'une librairie de sections efficaces pour quinze gaz (incluant SiH_4 , H_2 et He), qui peut être étendue par l'utilisateur. Nous avons profité de cette possibilité pour remplacer le jeu de sections efficaces disponible pour SiH_4 par le jeu de sections efficaces calculé par Marie-Claude Bordage. BOLSIG est capable de générer les paramètres de swarm pour les électrons dans des gaz purs ou des mélanges, pour des domaines de champ E/N assez larges. Outre les paramètres de swarm classiques, il donne en sortie les fractions d'énergie déposées dans différents processus collisionnels et la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE).

Les paramètres de swarm obtenus dans nos trois conditions de mélange sont représentés en *figure A1.3*.

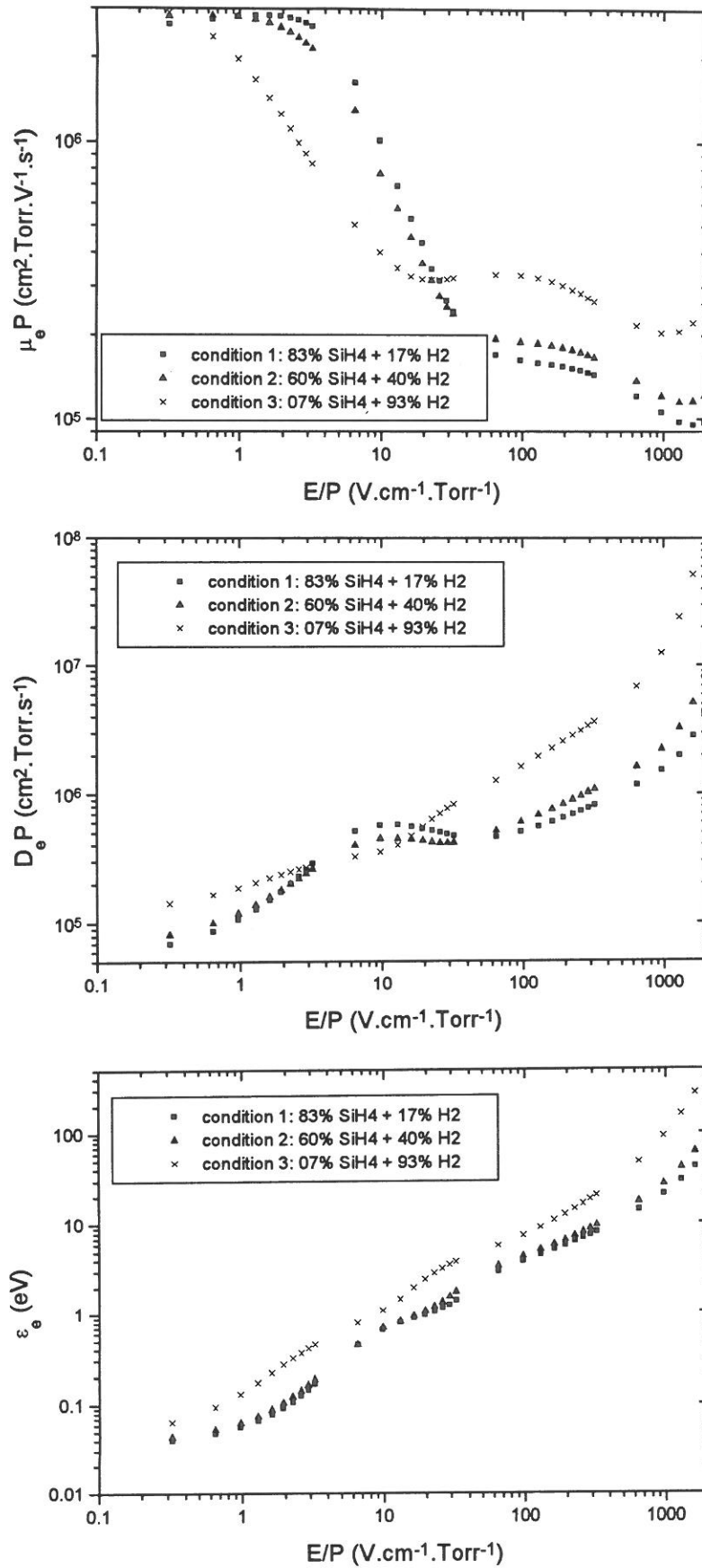


Figure A1.3: Paramètres de swarm des électrons dans nos trois conditions de mélange.

Annexe 1: Paramètres de transport des particules chargées et calcul d'autres paramètres

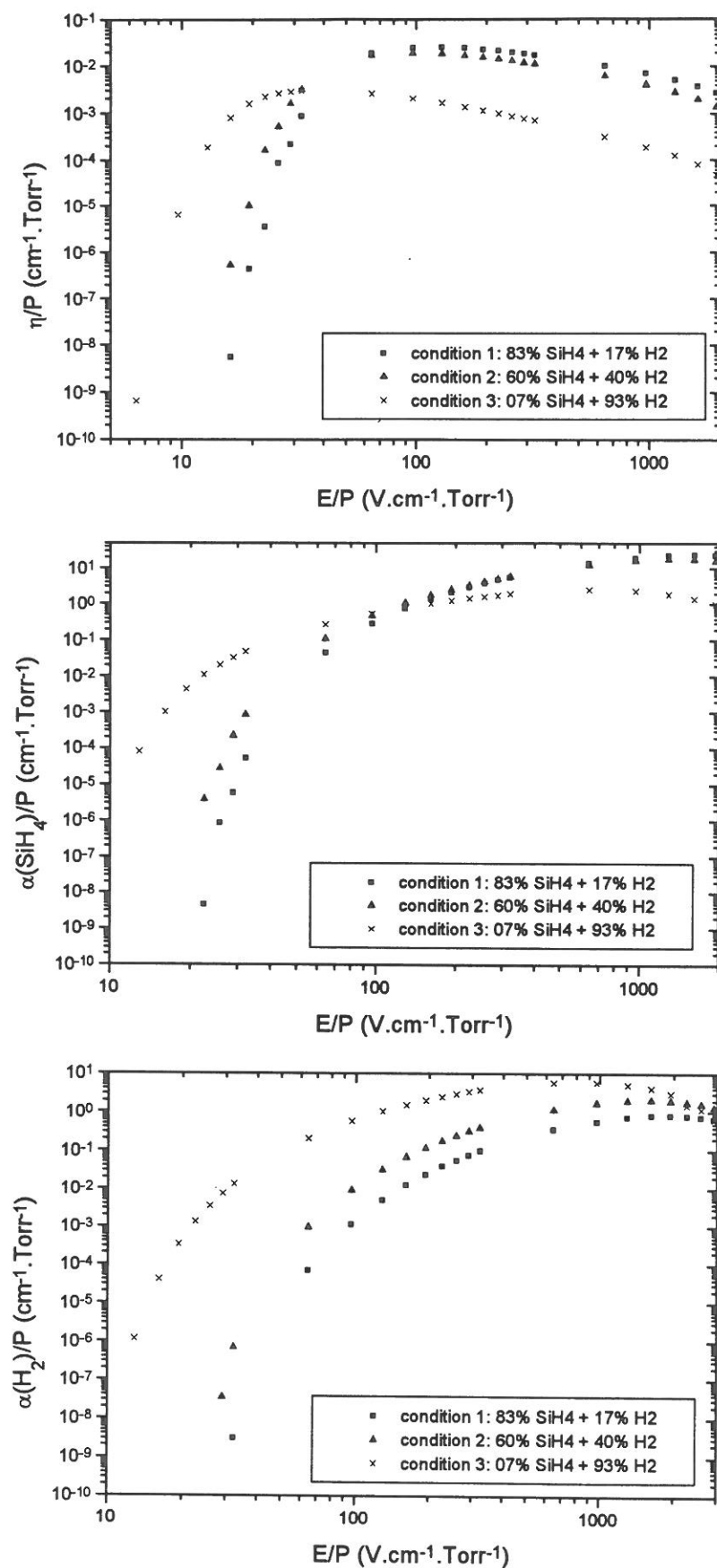


Figure A1.3: Paramètres de swarm des électrons dans nos trois conditions de mélange.

Il faut noter que tous les paramètres de swarm électroniques calculés ne sont pas introduits rigoureusement dans le modèle fluide. Dans tous les cas, la mobilité réduite $\mu_e P$ injectée dans le code est celle déduite des swarm. Par contre, le coefficient de diffusion est déduit de la loi d'Einstein, dans laquelle on assimile l'énergie caractéristique ε_c à kT_e , c'est à

$$\text{dire: } \frac{D_e}{\mu_e} = \frac{\varepsilon_c}{e} \approx \frac{KT_e}{e} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_c}{e}$$

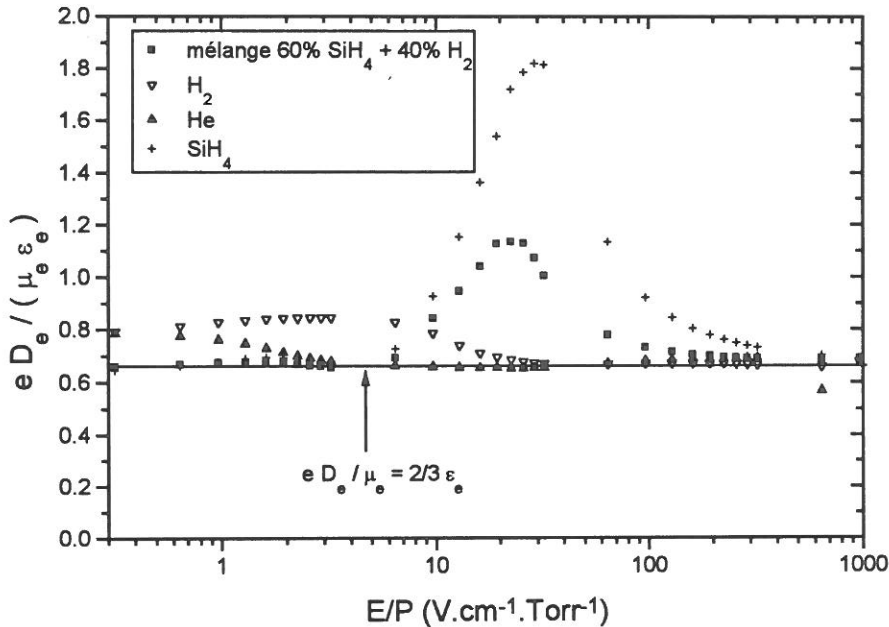


figure A1.4: limite de validité de la loi $eD_e/\mu_e=2/3(\varepsilon_c/e)$ dans le cas de H_2 , He , et d'un mélange SiH_4/H_2 .

La figure A1.4 montre les limites de validité de cette approximation dans le cas de l'hydrogène, de l'hélium, du silane et d'un mélange silane/hydrogène. Pour H_2 et He , l'approximation est très bonne, sauf pour de très faibles champs ($E/P < 3 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$ dans le cas de H_2 et $E/P < 20 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$ dans le cas de He). Dans le cas du silane, l'approximation n'est pas correcte dans la zone $7 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1} < E/P < 200 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$, notamment à $30 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$, où le rapport $\varepsilon_c/\varepsilon_e$ est sous-estimé d'un facteur 3 avec l'approximation $\varepsilon_c/\varepsilon_e \approx 2/3$. Dans le cas d'un mélange 60% SiH_4 + 40% H_2 , cet effet (appelé effet Ramsauer) est minimisé par l'hydrogène, et à $30 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$ le rapport $\varepsilon_c/\varepsilon_e$ n'est sous-estimé que d'un facteur 2 avec l'approximation $\varepsilon_c/\varepsilon_e \approx 2/3$.

A1.1.2 Ions

Pour les ions, les paramètres de transport se résument à la mobilité μ_i et au coefficient de diffusion D_i . Le coefficient de diffusion est déduit de la mobilité par la loi d'Einstein:

$$\frac{D_i}{\mu_i} = \frac{kT_i}{e} \approx \frac{kT}{e}$$

Il nous reste donc à détailler l'obtention des valeurs de mobilité.

A1.1.2.a Mobilité à faible champ: théorie de Langevin

La mobilité à faible champ obéit généralement à la loi de Langevin. La théorie de Langevin prédit la valeur de la mobilité à faible champ d'un ion dans un gaz constitué de molécules non polarisées. Dans les conditions normales de pression et de température ($P_0 = 760$ Torr, $T_0 = 273.15$ K) on a: $\mu_{i0} = 13.9(\alpha m_r)^{-1/2}$ [McDaniel] où α est la polarisabilité de la molécule en Å^3 et m_r la masse réduite du système ion-molécule considéré.

$$\text{Or } \mu_{i0}(P_0, T_0) = \mu_i(P, T) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}$$

$$\text{D'où } \mu_i P = \mu_{i0} P_0 \frac{T}{T_0} = 38.7 T (\alpha m_r)^{-1/2}$$

Les valeurs des polarisabilités qui nous intéressent sont les suivantes: $\alpha = 0.805 \text{ Å}^3$ pour H_2 [Weast] et $\alpha = 4.62 \text{ Å}^3$ pour SiH_4 [Haaland88].

On a reporté ci-dessous les valeurs déduites de la théorie de Langevin pour les mobilités à faible champ des ions dans H_2 et SiH_4 :

	SiH_4	H_2
$\text{SiH}_3^+, \text{SiH}_3^-$	1360	9450
H_2^+	3937	12940

A1.1.2.b Mobilité à fort champ:

A fort champ, c'est à dire au delà d'une certaine valeur de E/P (typiquement de $50 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$) la vitesse de dérive des ions n'est plus proportionnelle au champ électrique E ,

mais à $E^{1/2}$, à cause des collisions d'échange de charge. Il s'ensuit une décroissance de la mobilité réduite selon une loi inversement proportionnelle à la racine carré du champ réduit.

Chatham [Chatham85] a proposé les expressions suivantes pour décrire la mobilité à fort champ des ions dans un plasma de SiH_4 :

$$\mu_i P = 1.36 \times 10^4 (E/P)^{-1/2} \text{ pour les ions } \text{SiH}_m^+ \text{ dans } \text{SiH}_4$$

$$\mu_i P = 1.2 \times 10^4 (E/P)^{-1/2} \text{ pour les ions } \text{Si}_2\text{H}_m^+ \text{ dans } \text{SiH}_4$$

avec une convergence asymptotique vers les valeurs prévues par la théorie de Langevin à faible champ.

Il convient de mentionner que Reents et Mandich [Reents90] ont déterminé une valeur $\mu_i P = 340 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la mobilité de SiH_3^+ dans SiH_4 à faible champ, quatre fois plus faible que la valeur de 1360 prédite par la théorie de Langevin.

A1.1.2.c Mesures de mobilités

Sur la base de mesures de vitesses de dérive d'ions positifs dans différents gaz, Ward [Ward] propose les expressions suivantes pour les mobilités:

$$\text{à faible champ } (E/P < W_1): \mu = \mu^+ \left(1 - C \frac{E}{P} \right)$$

$$\text{à fort champ } (E/P > W_1): \mu = \frac{K^+}{\sqrt{E/P}} \left[1 - \frac{D}{(E/P)^{3/2}} \right]$$

Les valeurs correspondant au cas des mobilités des ions dans H_2 et dans He sont reportées dans le tableau ci-dessous.

	μ^+ ($\text{cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	C ($\text{Torr} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-1}$)	K^+ ($\text{cm}^{3/2} \cdot \text{Torr}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$)	D ($\text{V}^{3/2} \cdot \text{cm}^{-3/2} \cdot \text{Torr}^{-3/2}$)	W_1 ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$)
H_2	6×10^3	-1.97×10^{-2}	1.0×10^5	63.6	48
He	8×10^3	8×10^{-3}	4.1×10^4	27.44	25

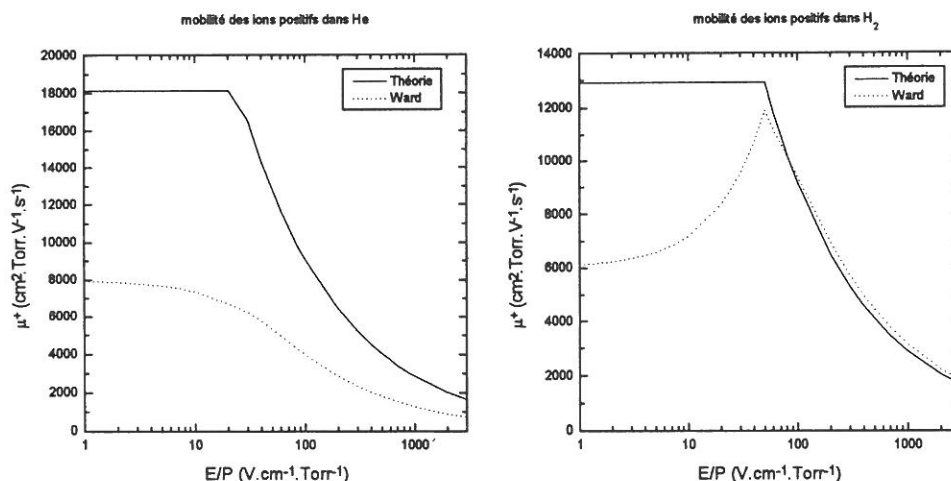


figure A1.5: comparaison entre les mesures de Ward et la théorie

La comparaison entre les mobilités des ions positifs dans l'hydrogène et l'hélium prédites par la théorie (valeurs prédites par la théorie de Langevin à faible champ et en $(E/P)^{-1/2}$ à fort champ) et mesurées par Ward est effectuée en figure A1.5.

Dans le cas de l'hélium, la différence entre la théorie de Langevin et des mesures a déjà été notée [Brown2].

En ce qui concerne l'hydrogène, la mesure de Ward correspond à un ion moyen. Or on sait que trois types d'ions coexistent dans les décharges d'hydrogène (H^+ , H_2^+ et H_3^+), l'ion H_3^+ étant dominant dans les zones à faible champ (à cause de la conversion très efficace de H_2^+ en H_3^+), et l'ion H_2^+ pouvant l'être dans les zones à plus fort champ. L'allure de la mobilité mesurée par Ward n'est donc pas étonnante. Compte tenu du fait que l'on considère un ion moyen dans nos modèles, l'utilisation des mesures de Ward est parfaitement justifiée.

A1.1.2.d Mobilité dans le cas d'un mélange

La mobilité effective μ_i d'un ion i minoritaire dans un mélange peut être calculée à partir des mobilités μ_{ij} de i dans chacun des constituants j du mélange par une loi de Blanc (cf. Chapitre 5):

$$\frac{1}{\mu_i} = \sum_j \frac{p_j / P}{\mu_{ij}}$$

où les p_j sont les pressions partielles et P la pression totale.

A1.2 Calcul d'un coefficient pour un processus dont on connaît la section efficace

A1.2.1 Méthode générale

La fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est normalisée de la manière suivante:

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = 1, \text{ c'est à dire que } f(\varepsilon) \text{ est exprimée en } eV^{-3/2}.$$

La fréquence de collision d'un processus électron-molécule dont on connaît la section efficace σ est donnée par:

$v = n \langle \sigma v_e \rangle = \frac{n}{N} N \langle \sigma v_e \rangle$, où n est la densité de la molécule considérée, N la densité totale du mélange gazeux et v_e la vitesse électronique.

$$\text{On en tire: } \frac{v}{N} = \frac{n}{N} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} \sigma(\varepsilon) v_e d\varepsilon$$

$$\text{Compte tenu du fait que } v_e = \sqrt{2\varepsilon / m_e}, \text{ on a } \frac{v}{N} = \frac{n}{N} \sqrt{2 / m_e} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

D'où le paramètre de swarm:

$$\boxed{\frac{\alpha}{N} = \frac{v}{N V_{de}} = \frac{n}{N} \frac{1}{V_{de}} \sqrt{2 / m_e} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \varepsilon \sigma(\varepsilon) d\varepsilon}$$

où V_{de} est la vitesse de dérive des électrons.

Cette formule peut être généralisée à tous les processus de collision électron-molécule. On l'a vérifiée dans le cas de l'ionisation, en comparant le swarm $\alpha(\text{SiH}_4)/P$ calculé par BOLSIG au swarm calculé à l'aide de la formule ci-dessus (voir *figure A1.6*) dans le cas d'un mélange constitué de 60% de SiH_4 et de 40% d' H_2 . On a utilisé pour la vitesse de dérive des électrons les valeurs issues de BOLSIG en faisant $V_{de} = (\mu_e P) \times (E/P)$, et pour la FDEE le fichier calculé par BOLSIG.

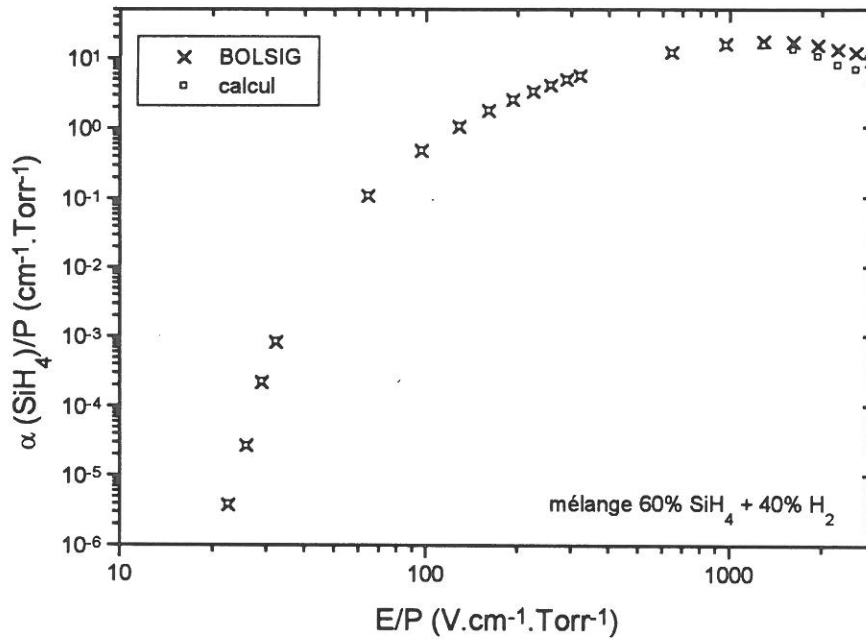


figure A1.6: comparaison entre le swarm ionisation $\alpha(\text{SiH}_4)/P$ dans un mélange SiH_4/H_2 calculé directement par BOLSIG et calculé à partir de la FDEE.

Il semble qu'il y ait un désaccord au delà de $E/P = 1000 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$. Ceci peut être dû au fait que BOLSIG lisse la FDEE avant de calculer les swarm, mais fournit en sortie la FDEE brute (non lissée), qui est assez bruitée pour les fortes valeurs de champ. Il faut noter que pour toutes les conditions expérimentales qui nous intéressent, on ne dépasse jamais les $1000 \text{ V.cm}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$, et on peut donc avoir une confiance absolue en nos calculs de paramètres α_e/P pour l'émission et α_d/P pour la dissociation.

A1.2.2 Calcul d'un coefficient de dissociation

A partir des jeux de sections efficaces électron-molécule, j'ai calculé les sections efficaces de dissociation totale du silane et de l'hydrogène par impact électronique. Pour le silane, j'ai sommé la dissociation directe et l'excitation dissociative. En ce qui concerne l'hydrogène, j'ai sommé toutes les excitations électroniques vers des états triplets, qui sont dissociatifs, et l'excitation dissociative des états $n=2$. Les sections efficaces ainsi obtenues sont reportées sur la figure A1.7.

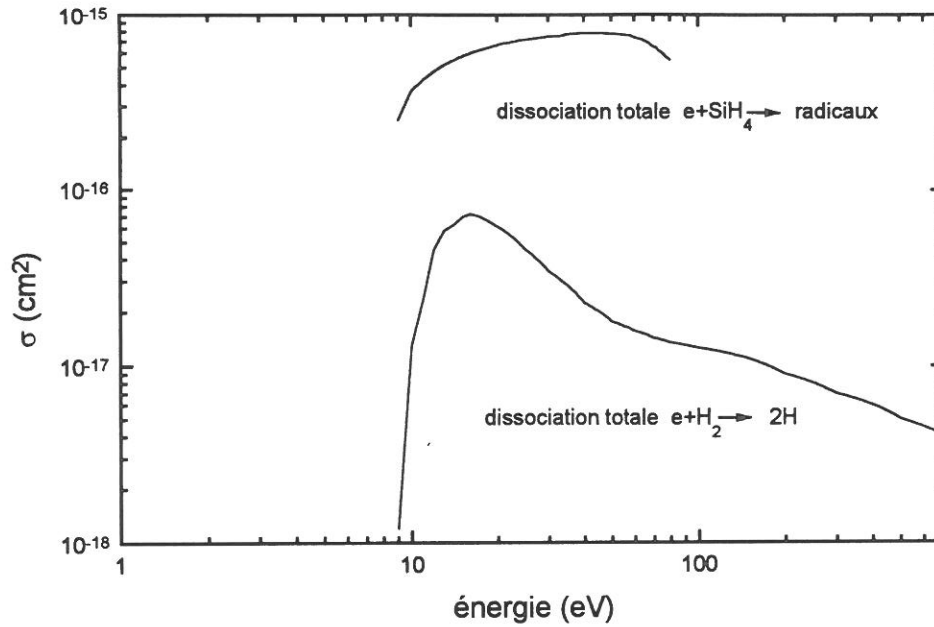


Figure A1.7: sections efficaces de dissociation totale du silane et de l'hydrogène par impact électronique

Les paramètres α_d/P pour la dissociation du silane et de l'hydrogène dans nos trois conditions de mélanges ont été calculés selon la formule établie dans la section A2.2.1. Les résultats sont portés sur la figure A1.8 pour le silane et sur la figure A1.9 pour l'hydrogène.

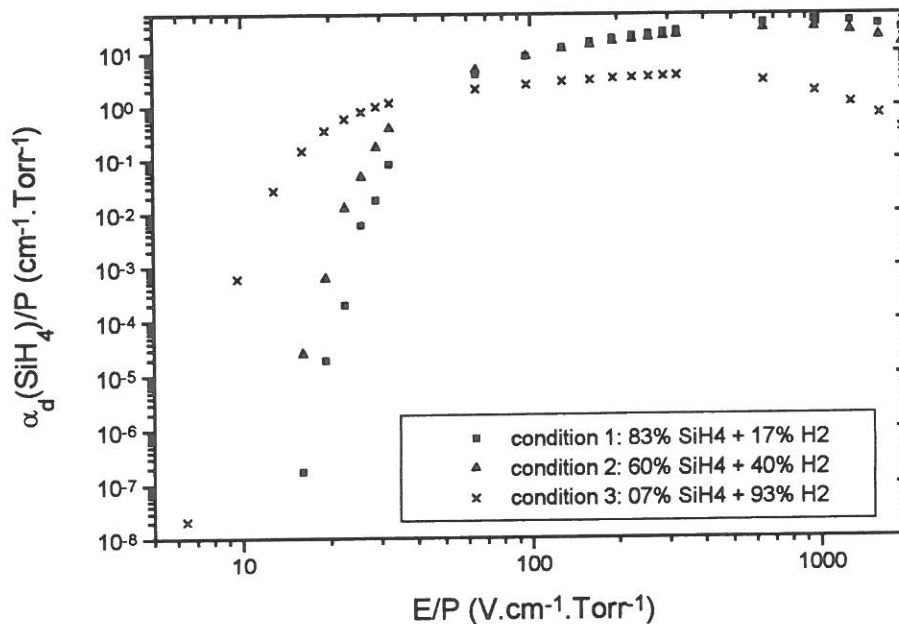


Figure A1.8: paramètres α_d/P pour la dissociation du silane dans nos trois conditions de mélanges

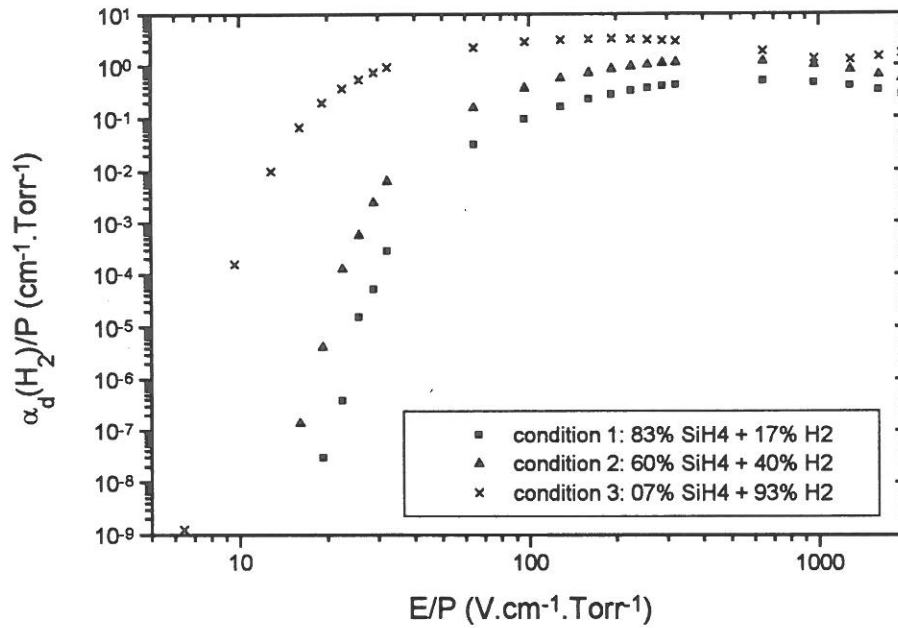


Figure A1.9: paramètres α_d/P pour la dissociation de l'hydrogène dans nos trois conditions de mélanges

Remarque

On peut noter que le paramètre $\alpha_d(\text{SiH}_4)/N$ pour la dissociation du silane peut également être déduit des fractions d'énergie déposées dans les processus dissociatifs (dissociation totale et excitation dissociative) données en sortie par BOLSIG pour chaque valeur de champ. En effet, si on note χ_i la fraction d'énergie déposée dans chaque processus i de collision électron-molécule figurant dans le jeu de sections efficaces, et si on appelle W_k la puissance déposée par les électrons dans le processus k et W_{tot} la puissance totale dissipée on a:

$$\chi_k = \frac{W_k}{W_{tot}}$$

W_k peut s'exprimer comme le produit de la fréquence de collision ν_k par l'énergie seuil du processus U_k , c'est à dire: $W_k = \nu_k U_k = \alpha_k V_{de} U_k = \alpha_k \mu_e E U_k$

W_{tot} correspond au produit du courant électronique j_e par le champ électrique E divisé par la densité électronique n_e , ce qui peut s'écrire:

$$W_{tot} = \frac{j_e E}{n_e} = e V_{de} E = e \mu_e E^2$$

$$\text{On a donc: } \chi_k = \frac{\alpha_k \mu_e E U_k}{e \mu_e E^2} = \frac{\alpha_k U_k}{e E}$$

$$\text{D'où on tire le paramètre de swarm: } \frac{\alpha_k}{P} = \frac{\chi_k}{U_k / e} \frac{E}{P}$$

Cette formule est valable pour tous les processus d'excitation, mais pas pour les processus où il y a création ou disparition d'électron (comme l'ionisation et l'attachement). Nous l'avons utilisée pour calculer le paramètre de swarm α_d/P pour la dissociation de SiH_4 , en sommant la dissociation directe (notée *dis*) et l'excitation dissociative (notée *exc*), soit:

$$\frac{\alpha_d}{P} = \left(\frac{\chi_{dis}}{U_{dis} / e} + \frac{\chi_{exc}}{U_{exc} / e} \right) \frac{E}{P}$$

Le résultat obtenu est alors le même que celui présenté en *figure A1.7*.

A1.2.3 Calcul d'un coefficient d'émission

Les paramètres α_e/N pour l'émission d'une raie peuvent également être calculés. Traitons par exemple le cas de l'émission de la raie $\text{SiH}^*(414 \text{ nm})$. Sa section efficace est représentée sur la *figure A1.10*. Afin de pouvoir faire des calculs à fort champ, nous avons extrapolé la section efficace pour les fortes énergies électroniques (supérieures à 100 eV) selon une loi de Born en $\log(\epsilon)/\epsilon$. Au vu de la *figure A1.10*, cette extrapolation semble raisonnable. Les paramètres α_e/P pour l'excitation de la raie $\text{SiH}^*(414 \text{ nm})$ dans nos trois conditions de mélanges ont été calculés selon la formule établie dans la section A2.2.1. Les résultats sont portés sur la *figure A.11*.

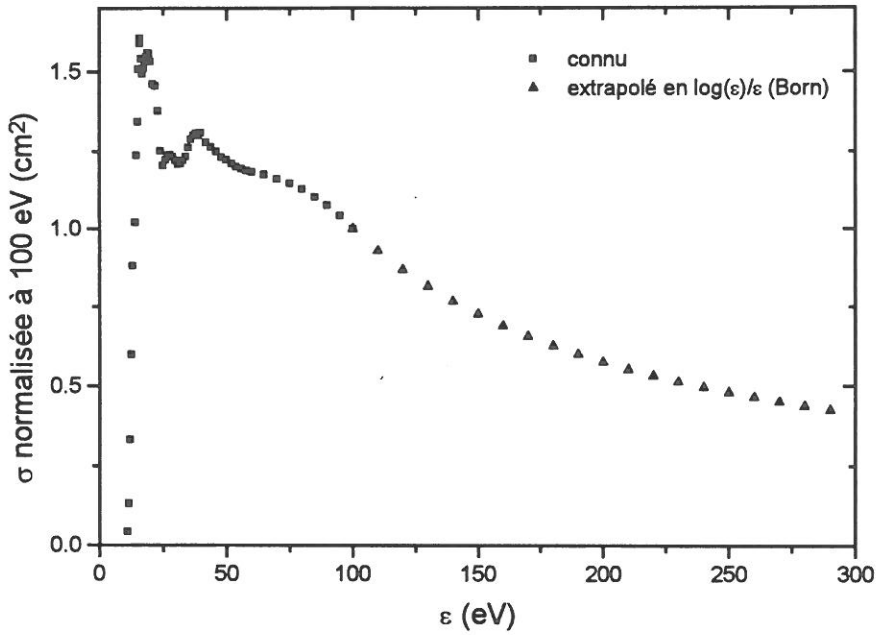


Figure A1.10: section efficace d'émission de SiH^* , avec extrapolation de Born pour les hautes énergies

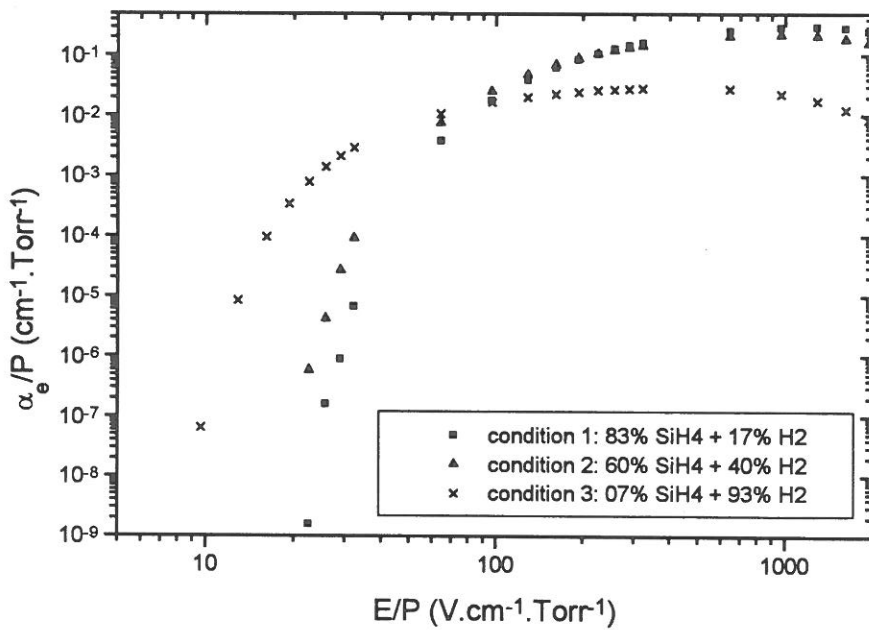


Figure A1.11: paramètres de transport α_e/P pour l'émission de SiH^* calculés dans nos trois conditions.

A1.2.4 Calcul d'une constante de vitesse de réaction

La constante de réaction pour le détachement $e + \text{SiH}_n^- \rightarrow 2e + \text{SiH}_n$ s'exprime de la manière suivante:

$$k = \sqrt{2 / m_e} \int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

où la section efficace de détachement a été estimée comme proposé par Haaland [Haaland90], c'est à dire en décalant la section efficace d'ionisation de SiH_4 au seuil d'ionisation de l'ion SiH_3^- (1.4 eV).

Les résultats obtenus dans nos trois conditions de mélanges sont portés sur la *figure A1.12*.

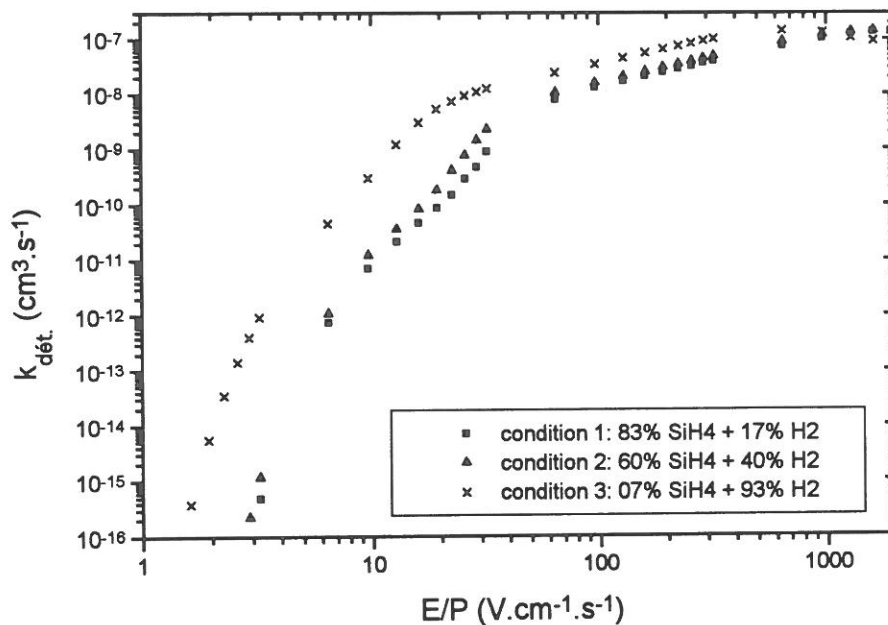


Figure A1.12: Constantes de vitesse de réaction de détachement calculées dans nos trois conditions.

Annexe 2

Fluorescence induite par laser

Un programme de calcul des spectres d'émission et d'excitation de la fluorescence de la transition électronique $A^2\Delta-X^2\Pi$ de SiH a été développé. Dans cette annexe, nous explicitons le calcul des positions, des intensités relatives et le profil des raies rotationnelles de la bande vibronique (0-0). Les spectres calculés sont ensuite comparés aux spectres expérimentaux. Le calcul du spectre d'excitation de la fluorescence en fonction de la température a permis de choisir une raie rotationnelle isolée, intense, et peu sensible aux variations de température qui existent entre les deux électrodes du réacteur de PECVD. Nous avons ensuite étudié expérimentalement l'influence de l'intensité laser sur sa forme et son amplitude. Un seuil de saturation, "frontière" entre le régime de fluorescence linéaire et le régime de fluorescence saturé, a ainsi pu être estimé.

A2.1 Calcul du spectre électronique A²Δ-X²Π de SiH: structure rotationnelle de la bande (0-0)

A2.1.1 Calcul des termes spectraux

L'état électronique d'une molécule diatomique est désigné par le symbole $^{2s+1}[\Lambda]$ où $(2S+1)$ est la multiplicité de spin électronique et Λ le nombre quantique orbital associé à la projection du moment angulaire orbital électronique L selon l'axe internucléaire, qui vaut 0 pour un état Σ , 1 pour un état Π , 2 pour un état Δ ... Dans le cas présent, l'état X²Π est l'état électronique fondamental du radical SiH, tandis que l'état A²Δ est le premier état électronique excité.

On se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, et permet d'écrire l'énergie totale (interne) de la molécule comme la somme des composantes électronique, vibrationnelle et rotationnelle:

$$E_{tot} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \text{ si on raisonne sur les niveaux d'énergie en eV}$$

$$= T_e + G(v) + F(J) \text{ si on raisonne sur les termes spectraux en cm}^{-1}$$

Le terme électronique T_e correspond au minimum de la courbe de potentiel où la molécule est stable. Les mouvements de vibration et de rotation sont traités séparément.

Le terme vibrationnel $G(v)$ est calculé en assimilant le mouvement de vibration de la molécule à un oscillateur anharmonique:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e y_e (v + 1/2)^3 - \dots$$

où ω_e est la fréquence de vibration de la molécule, $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ sont les constantes vibrationnelles anharmoniques dans l'état électronique considéré.

Pour le calcul de l'énergie de rotation $F(J)$, la molécule est assimilée à un rotateur non rigide et l'interaction vibration-rotation est prise en compte.

La constante rotationnelle B dépend alors du nombre quantique vibrationnel v selon une loi de la forme: $B_v = B_e - \alpha_e (v + 1/2)^2$

L'influence des mouvements électronique et rotationnel l'un sur l'autre est ensuite considérée. Pour le calcul de l'énergie de rotation, différents types de couplage des moments angulaires L , S et R dûs respectivement au mouvement orbital des électrons, à leur spin, et au mouvement de rotation des noyaux doivent être considérés suivant leur importance. Une description de ces

différents couplages classés en plusieurs cas par Hund peut être trouvée dans la référence [Herzberg].

Dans le cas des états doublets ($2S+1 = 2$) qui nous intéressent, le couplage entre le moment angulaire de spin S , le moment angulaire orbital L et le moment de rotation R conduit à l'apparition de deux niveaux rotationnels pour chaque valeur du nombre quantique J qui prend toutes les valeurs demi-entières supérieures ou égales à $\Lambda-1/2$. Ces deux niveaux sont indicés 1 et 2 et leurs termes rotationnels ont été donnés par Hill et Van Vleck [Hill] comme suit:

$$F_{1,2}(J) = Bx \mp \left[\frac{(A-2B)^2}{4} \Lambda^2 + B^2 x \right]^{1/2} \quad \text{où } x = (J+1/2)^2 - \Lambda^2$$

B_v est la constante rotationnelle donnée par $B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2)^2$

A_v est la constante de couplage spin-orbite donnée par $A_v = A_e - \alpha_a(v+1/2)$

Si on utilise le rapport $Y = A/B$, l'expression de Hill et Van Vleck peut s'écrire:

$$F_{1,2}(J) = B[(J+1/2)^2 - \Lambda^2] x \mp \frac{B}{2} [4(J+1/2)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2]^{1/2}$$

Le nombre Y comparé à $J(J+1)$ permet de distinguer deux cas extrêmes:

i) cas a) de Hund: $Y \gg J(J+1)$

le couplage de S avec L est plus fort que les couplages avec R de sorte qu'on a deux états électroniques distincts caractérisés par le nombre quantique Ω qui peut prendre les deux valeurs $\Lambda-1/2$ et $\Lambda+1/2$:

$${}^2[\Lambda]_{\Lambda-1/2} \quad \text{et} \quad {}^2[\Lambda]_{\Lambda+1/2}$$

ii) cas b) de Hund: $Y \ll J(J+1)$

L se couple d'abord avec R et leur résultante se couple avec S . On définit alors un nouveau nombre quantique de rotation N qui prend toutes les valeurs entières supérieures ou égales à Λ . Les niveaux 1 correspondent à $J = N + 1/2$ et les niveaux 2 à $J = N - 1/2$.

Dans notre cas, compte tenu de leurs constantes spectroscopiques A et B , l'état $X^2\Pi$ correspond à un cas intermédiaire (a)-(b) de Hund (tend vers un cas (a) pour les faibles valeurs de J et vers un cas (b) pour les fortes valeurs de J) et se divise en deux sous-niveaux électroniques ${}^2\Pi_{1/2}$ et ${}^2\Pi_{3/2}$ dont les énergies de rotation sont données par $F_1(J)$ et $F_2(J)$, tandis que l'état $A^2\Delta$ correspond à un cas (b) de Hund.

Klynning *et al.* [Klinning] ont remarqué que la formule de Hill et Van Vleck est insuffisante pour rendre compte avec précision des valeurs des termes spectraux expérimentaux

de SiH. C'est pourquoi ils ont introduit les effets de la force centrifuge sur la rotation, du couplage spin-rotation et de la rotation sur la constante A de couplage spin-orbite:

$$F_{1,2}(J) = Bx - Dx^2 \mp z \text{ avec } z = \left[\frac{(A^* - 2B^*)}{4} \Lambda^2 + B^{*2}x \right]^{1/2}$$

$$\text{où } B^* = B - \frac{\gamma}{2} - 2Dx \text{ et } A^* = A + A_j x$$

D est la constante de distorsion par la force centrifuge, γ la constante de couplage spin-rotation et A_j la constante caractérisant l'effet de la rotation sur la constante A de couplage spin-orbite.

Dédoublement A

Sous l'influence de la rotation, chaque niveau se dédouble symétriquement par rapport à la valeur non perturbée donnée plus haut en deux sous-niveaux ayant une symétrie de réflexion opposée: ainsi F_1 se dédouble en $F_1 \pm \Delta\nu_1/2$ et F_2 se dédouble en $F_2 \pm \Delta\nu_2/2$.

Les écarts $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ entre les sous-niveaux associés à F_1 et F_2 augmentent avec la valeur de J . Ils peuvent être déduits des relations [Klinning]:

$$\Delta\nu_2(J) - \Delta\nu_1(J) = (J+1/2) \left[p \left(1 - \frac{2D}{B}x \right) + 2q \left(1 - \frac{4D}{B}x \right) \right]$$

$$\Delta\nu_2(J) + \Delta\nu_1(J) = \frac{(J+1/2)}{z} \left\{ 2Bq \left(1 - \frac{4D}{B}x \right) + \left(B^* - \frac{A^*}{2} \right) \left[p \left(1 - \frac{2D}{B}x \right) + 2q \left(1 - \frac{4D}{B}x \right) \right] \right\}$$

qui font intervenir deux nouvelles constantes spectroscopiques p et q .

Pour chaque dédoublement, l'état dont la fonction d'onde est symétrique par rapport à un plan passant par les deux noyaux de la molécule est noté + et celui dont la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à ce plan est noté -.

Je me permet de souligner la confusion qui existe au sujet de la dénomination de chacun de ces sous-niveaux (à noter que la référence [Brown] traite spécifiquement ce sujet). Certains auteurs se contentent de noter les deux sous-niveaux c et d, avec la convention suivante:

- le sous-niveau c est le sous-niveau supérieur du dédoublement
- le sous-niveau d est le sous-niveau inférieur du dédoublement

Dans le présent travail, nous notons e et f les deux sous-niveaux et adoptons la convention suivante (valable pour des J demi-entiers, ce qui est notre cas):

- le sous-niveau e correspond à une parité $+(-1)^{J-1/2}$
- le sous-niveau f correspond à une parité $-(-1)^{J-1/2}$

Notons que pour l'état $A^2\Delta$, le dédoublement Λ peut être négligé [Klinning].

Les constantes spectroscopiques utilisées pour calculer les niveaux d'énergie dans les états $X^2\Pi$ et $A^2\Delta$ de SiH sont reportées dans le *tableau A2.1*.

	$X^2\Pi$ ($v=0$)	$A^2\Delta$ ($v=0$)
$T_e+G(v)$	1079.54	25272.58
B_v	7.3905	7.2837
A_v	142.83	3.58
$D_v \times 10^4$	3.968	5.24
$A_j \times 10^3$	5.5	-
$\gamma_v \times 10^3$	-	85
$p_v \times 10^3$	80	-
$q_v \times 10^4$	90.7	-

Tableau A2.1: constantes spectroscopiques en cm^{-1} pour les états $X^2\Pi$ et $A^2\Delta$ de SiH [Klinning].

A2.1.2 Calcul des positions des raies rotationnelles

Une représentation schématique des niveaux rotationnels de l'état supérieur ($A^2\Delta$) et de l'état inférieur ($X^2\Pi$) est donnée en *figure A2.1*. Le symbole prime (') se réfère toujours à l'état supérieur et le symbole seconde (") à l'état inférieur. Les parités des états $A^2\Delta$ et $X^2\Pi$ de SiH peuvent être trouvées dans la référence [Singh].

Annexe 2: fluorescence induite par laser

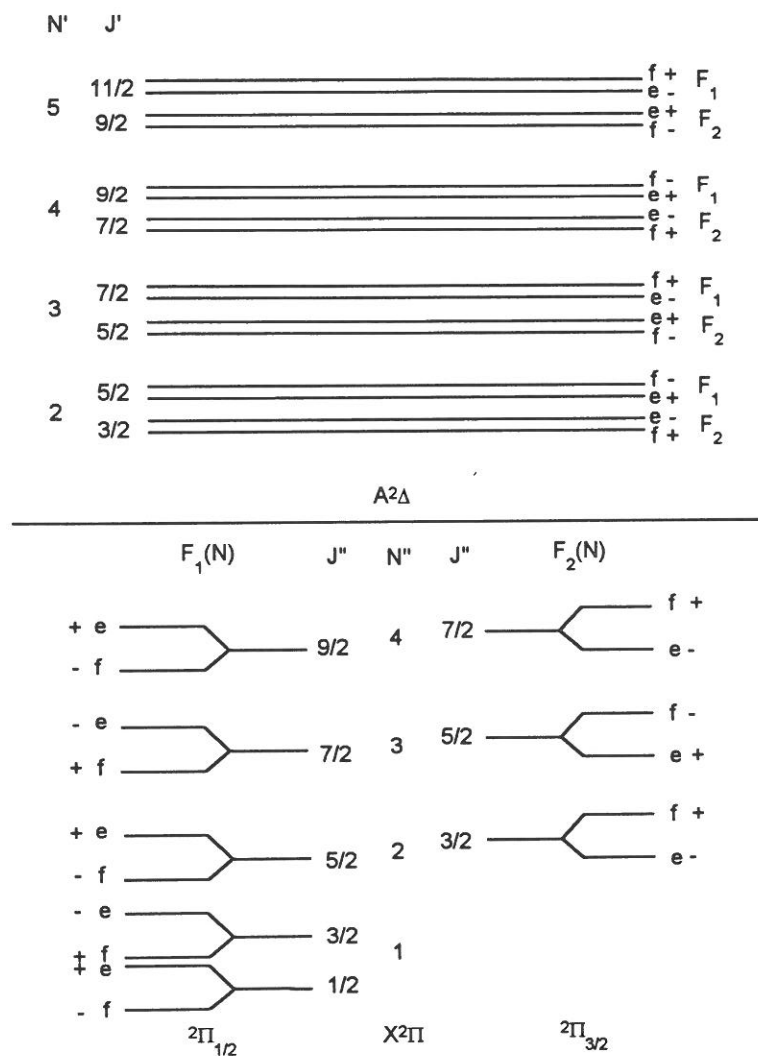


Figure A2.1: Diagramme des niveaux d'énergie de la transition $A^2\Delta(b) \rightarrow X^2\Pi(a)$ de SiH pour les faibles valeurs de J . Le dédoublement des niveaux rotationnels dû au couplage spin-rotation dans l'état $^2\Delta$ et le dédoublement Λ dans les deux sous-niveaux $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ sont représentés (pas à l'échelle).

Les règles de sélection pour les transitions rotationnelles stipulent que les deux états d'une transition sont de parités opposées et que $\Delta J = J' - J''$ prend les valeurs -1,0 et 1, qui correspondent respectivement à des branches P,Q et R. On distingue les branches principales $\Delta J = \Delta N$ au nombre de 6 et les branches satellites $\Delta J \neq \Delta N$ également au nombre de 6.

Annexe 2: fluorescence induite par laser

branche	ΔN	ΔJ	position = $f(J=J')$	position = $f(N=N')$	J' min	N' min
P1e P1f	-1	-1	F1e'(J-1)-F1e"(J) F1f(J-1)-F1f'(J)	F1e'(N-1)-F1e"(N) F1f(N-1)-F1f'(N)	7/2	3
P2e P2f	-1	-1	F2e'(J-1)-F2e"(J) F2f(J-1)-F2f'(J)	F2e'(N-1)-F2e"(N) F2f(N-1)-F2f'(N)	5/2	3
Q1ef Q1fe	0	0	F1e'(J)-F1f'(J) F1f(J)-F1e"(J)	F1e'(N)-F1f'(N) F1f(N)-F1e"(N)	5/2	2
Q2ef Q2fe	0	0	F2e'(J)-F2f'(J) F2f(J)-F2e"(J)	F2e'(N)-F2f'(N) F2f(N)-F2e"(N)	3/2	2
R1e R1f	+1	+1	F1e'(J+1)-F1e"(J) F1f(J+1)-F1f'(J)	F1e'(N+1)-F1e"(N) F1f(N+1)-F1f'(N)	3/2	1
R2e R2f	+1	+1	F2e'(J+1)-F2e"(J) F2f(J+1)-F2f'(J)	F2e'(N+1)-F2e"(N) F2f(N+1)-F2f'(N)	3/2	2
PQ12ef PQ12fe	-1	0	F1e'(J)-F2f'(J) F1f(J)-F2e"(J)	F1e'(N-1)-F2f'(N) F1f(N-1)-F2e"(N)	5/2	3
QP21e QP21f	0	-1	F2e'(J-1)-F1e"(J) F2f(J-1)-F1f'(J)	F2e'(N)-F1e"(N) F2f(N)-F1f'(N)	5/2	2
QR12e QR12f	0	+1	F1e'(J+1)-F2e"(J) F1f(J+1)-F2f'(J)	F1e'(N)-F2e"(N) F1f(N)-F2f'(N)	3/2	2
RQ21ef RQ21fe	+1	0	F2e'(J)-F1f'(J) F2f(J)-F1e"(J)	F2e'(N+1)-F1f'(N) F2f(N+1)-F1e"(N)	3/2	1
OP12e OP12f	-2	-1	F1e'(J-1)-F2e"(J) F1f(J-1)-F2f'(J)	F1e'(N-2)-F2e"(N) F1f(N-2)-F2f'(N)	7/2	4
SR21e SR21f	+2	+1	F2e'(J+1)-F1e"(J) F2f(J+1)-F2f'(J)	F2e'(N+2)-F1e"(N) F2f(N+2)-F2f'(N)	1/2	1 (0)

Tableau A2.2: Expressions des positions des raies rotationnelles de la transition $A^2\Delta-X^2\Pi$ de SiH

A2.1.3 Intensité des raies

L'intensité du spectre en chaque point de calcul (correspondant à une longueur d'onde λ ou un nombre d'onde ν) est donnée par:

$I(\nu) = \sum_{k=1}^{\text{nb raies}} I_k g(\nu - \nu_k)$, où $g(\nu - \nu_k)$ est une fonction centrée en ν_k qui représente le profil de chaque raie, convolution de son profil naturel avec une fonction d'appareil.

Il faut noter que chaque branche est simulée pour $J < 35$, ce qui est largement suffisant pour la gamme de température qui nous intéresse ($400 < T < 600$ K), où les niveaux correspondant à de fortes valeurs de J ne sont pas peuplés.

A2.1.3.a Profil des raies

Le profil de chaque raie est le produit de convolution de son profil naturel avec une fonction d'appareil.

Pour nos pressions de travail (inférieures à 0.3 Torr), nous supposons que l'élargissement par collisions est négligeable devant l'élargissement par effet Doppler, qui vaut typiquement 0.1 cm^{-1} à 500 K (température moyenne dans le réacteur dans nos conditions de travail).

La fonction d'appareil est donnée par le profil de la raie laser d'excitation (supposé gaussien) dans le cas de la LIF ou par la fonction triangulaire de la fente du spectromètre de détection dans le cas de la spectroscopie d'émission. La largeur à mi-hauteur du profil du laser est typiquement de 0.1 cm^{-1} si le laser YAG d'injection est monomode, et d'environ 1 cm^{-1} s'il est multimodes.

A2.1.3.b Intensité d'une raie individuelle

Si on note ν le nombre d'onde en cm^{-1} donné par la différence des termes spectraux: $\nu = F(J') - F(J'')$, alors:

- l'intensité d'émission d'une raie est donnée par $I_{\text{emiss.}}^{\Lambda' \nu J' N'} = N_{\Lambda' \nu J' N'} h c \nu A_{\Lambda'' \nu'' J'' N''}^{\Lambda' \nu J' N'}$

- l'intensité d'absorption d'une raie est donnée par $I_{\text{abs.}}^{\Lambda' \nu J' N'} = N_{\Lambda'' \nu'' J'' N''} h c \nu B_{\Lambda'' \nu'' J'' N''}^{\Lambda' \nu J' N'} \rho(\nu)$

où:

$\rho(\nu)$ est la densité spectrale d'énergie de la radiation incidente

A et B sont les probabilités de transition pour l'émission et l'absorption données par:

$$A_{\Lambda'' \nu'' J'' N''}^{\Lambda' \nu J' N'} = \frac{16\pi^3}{3h\epsilon_0} \nu^3 \frac{|\text{Re}^{\Lambda' \Lambda''}|^2 q_{\nu \nu'} S_{J' J''}^{N' N''}}{g_{J' N'}} \text{ et } B_{\Lambda'' \nu'' J'' N''}^{\Lambda' \nu J' N'} = \frac{1}{8\pi h c \nu^3} A_{\Lambda'' \nu'' J'' N''}^{\Lambda' \nu J' N'}$$

où Re est le moment de transition dipolaire, q le facteur de Franck-Condon, S le facteur de Hönl-London et g le poids statistique du niveau supérieur donné par:

$g_{J'N'} = (2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2J' + 1)$ (comme la somme des probabilités de transition à partir d'un même niveau $J'N'$ est égale à la probabilité de transition vibrationnelle quel que soit le niveau

considéré, on a la règle de somme $\sum_{J''N''} S_{J'J''}^{N'N''} = g_{J'N'}$)

$N_{\Lambda',v',J'N'}$ est la population du niveau rotationnel donnée par:

$$N_{\Lambda',v',J'N'} = N_{\Lambda',v'} \frac{g_{J'N'}}{Q_R(\Lambda', v', T_R)} \exp[-hcF(J'N') / kT_R]$$

où:

Q_R est la fonction de partition rotationnelle donnée par:

$$Q_R(\Lambda', v', T_R) = \sum_{J'N'} g_{J'N'} \exp[-hcF(J'N') / kT_R] \approx 2(2 - \delta_{0,\Lambda'}) \frac{kT_R}{hcB'_v}$$

$N_{\Lambda',v'}$ est la population totale de l'état vibrationnel donnée par:

$$N_{\Lambda',v'} = \frac{N_{\Lambda'}}{Q_V(\Lambda', T_V, T_R)} \exp[-hcG(v') / kT_V]$$

où $N_{\Lambda'}$ est la population de l'état électronique et Q_V est la fonction de partition vibrationnelle donnée par:

$$Q_V(\Lambda', T_V, T_R) = \sum_v Q_R(\Lambda', v', T_R) \exp[-hcG(v') / kT_V]$$

L'intensité d'émission d'une transition rotationnelle est donnée par

$$I_{\text{émiss}}^{\Lambda', v', J', N'}_{\Lambda'', v'', J'', N''} \propto \nu^4 S_{J'J''}^{N'N''} \frac{\exp[-hcF(J', N') / kT_R]}{Q_R(\Lambda', v', T_R)}$$

L'intensité d'absorption d'une transition rotationnelle est donnée par:

$$I_{\text{abs}}^{\Lambda', v', J', N'}_{\Lambda'', v'', J'', N''} \propto \nu S_{J'J''}^{N'N''} \frac{\exp[-hcF(J'', N'') / kT_R]}{Q_R(\Lambda'', v'', T_R)}$$

Lorsque l'on excite par laser une transition rotationnelle ($J' \leftarrow J''$), la fluorescence ainsi induite peut avoir lieu selon les trois voies $J' \rightarrow J'' = J' + 1$ (branche P), $J' \rightarrow J'' = J'$ (branche Q) ou bien $J' \rightarrow J'' = J' - 1$ (branche R). Compte tenu du fait que nous détectons la fluorescence dans une bande spectrale large, l'intensité d'excitation de la fluorescence ne dépend que de l'intensité d'absorption.

A2.1.3.c Forces des raies

Les forces des raies, plus communément appelées facteurs de Hönl-London, sont données par Kovacs en fonction de J dans un cas intermédiaire (a)-(b) de Hund pour les 12 branches décrites plus haut [Kovacs]. Dans le cas d'une transition rotationnelle entre deux états doublets tels que $\Delta\Lambda = +1$ (qui est le cas de la transition $A^2\Delta-X^2\Pi$), les forces de raies exprimées en fonction de $N = N'$ (avec $\Lambda = \Lambda''$) sont alors:

$$S(P1)[N] = \frac{(N - \Lambda - 1)(N - \Lambda)}{8(N + 1/2) C^- [N] C'^- [N + 1]} \{u'^- [N] u'^- [N + 1] + 4(N - \Lambda + 1)(N + \Lambda + 1)\}^2$$

$$S(Q1)[N] = \frac{(N - \Lambda)(N + 1)(N + \Lambda + 2)}{4(N + 1/2)(N + 3/2) C^- [N + 1] C'^- [N + 1]} \{u'^- [N + 1] u'^- [N + 1] + 4(N - \Lambda + 1)(N + \Lambda + 1)\}^2$$

$$S(R1)[N] = \frac{(N + \Lambda + 2)(N + \Lambda + 3)}{8(N + 3/2) C^- [N + 2] C'^- [N + 1]} \{u'^- [N + 2] u'^- [N + 1] + 4(N - \Lambda + 1)(N + \Lambda + 1)\}^2$$

$$S(QP21)[N] = \frac{(N - \Lambda - 1)(N - \Lambda)}{8(N + 1/2) C^+ [N] C'^- [N + 1]} \{u'^+ [N] u'^- [N + 1] - 4(N - \Lambda + 1)(N + \Lambda + 1)\}^2$$

$$S(RQ21)[N] = \frac{(N - \Lambda)(N + 1)(N + \Lambda + 2)}{4(N + 1/2)(N + 3/2) C^+ [N + 1] C'^- [N + 1]} \{u'^+ [N + 1] u'^- [N + 1] - 4(N - \Lambda + 1)(N + \Lambda + 1)\}^2$$

$$S(SR21)[N] = \frac{(N + \Lambda + 2)(N + \Lambda + 3)}{8(N + 3/2) C^+ [N + 2] C'^- [N + 1]} \{u'^+ [N + 2] u'^- [N + 1] - 4(N - \Lambda + 1)(N + \Lambda + 1)\}^2$$

$$S(OP12)[N] = \frac{(N - \Lambda - 2)(N - \Lambda - 1)}{8(N - 1/2) C^- [N - 1] C'^+ [N]} \{u'^- [N - 1] u'^+ [N] - 4(N - \Lambda)(N + \Lambda)\}^2$$

$$S(PQ12)[N] = \frac{(N - \Lambda - 1)N(N + \Lambda + 1)}{4(N - 1/2)(N + 1/2) C^- [N] C'^+ [N]} \{u'^- [N] u'^+ [N] - 4(N - \Lambda)(N + \Lambda)\}^2$$

$$S(QR12)[N] = \frac{(N + \Lambda + 1)(N + \Lambda + 2)}{8(N + 1/2) C^- [N + 1] C'^+ [N]} \{u'^- [N + 1] u'^+ [N] - 4(N - \Lambda)(N + \Lambda)\}^2$$

$$S(P2)[N] = \frac{(N - \Lambda - 2)(N - \Lambda - 1)}{8(N - 1/2) C^+ [N - 1] C'^+ [N]} \{u'^+ [N - 1] u'^+ [N] + 4(N - \Lambda)(N + \Lambda)\}^2$$

$$S(Q2)[N] = \frac{(N - \Lambda - 1)N(N + \Lambda + 1)}{4(N - 1/2)(N + 1/2) C^+ [N] C'^+ [N]} \{u'^+ [N] u'^+ [N] + 4(N - \Lambda)(N + \Lambda)\}^2$$

$$S(R2)[N] = \frac{(N + \Lambda + 1)(N + \Lambda - 2)}{8(N + 1/2) C^+ [N + 1] C'^+ [N]} \{u'^+ [N + 1] u'^+ [N] + 4(N - \Lambda)(N + \Lambda)\}^2$$

avec:

$$u'^+ [N] = \sqrt{Y'(Y' - 4)\Lambda'^2 + 4N^2} + \Lambda'(Y' - 2)$$

$$u'^{-} [N] = \sqrt{Y'(Y'-4)\Lambda'^2 + 4N^2} - \Lambda'(Y'-2)$$

$$u''^{+} [N] = \sqrt{Y''(Y''-4)\Lambda''^2 + 4N^2} + \Lambda''(Y''-2)$$

$$u''^{-} [N] = \sqrt{Y''(Y''-4)\Lambda''^2 + 4N^2} - \Lambda''(Y''-2)$$

et:

$$C'^{+} [N] = \frac{1}{2} \left\{ (u'^{+} [N])^2 + 4(N^2 - \Lambda'^2) \right\}$$

$$C'^{-} [N] = \frac{1}{2} \left\{ (u'^{-} [N])^2 + 4(N^2 - \Lambda'^2) \right\}$$

$$C''^{+} [N] = \frac{1}{2} \left\{ (u''^{+} [N])^2 + 4(N^2 - \Lambda''^2) \right\}$$

$$C''^{-} [N] = \frac{1}{2} \left\{ (u''^{-} [N])^2 + 4(N^2 - \Lambda''^2) \right\}$$

Remarque

Les formules de Kovacs ne sont valables que pour $J' \geq \Lambda'+1/2$ et $J'' \geq \Lambda''+1/2$, ce qui exclut les facteurs de Hönl-London des raies P2(2.5), Q2(1.5), QP21(2.5), RQ21(1.5), SR21(0.5) et PQ12(1.5). Nous avons calculé ces facteurs par passage à la limite des formules de Kovacs, que nous avons multipliées par 4 pour respecter la règle de somme.

A2.1.4 Comparaison entre des spectres calculés et mesurés

A2.1.4.a Spectre d'émission

Nous avons enregistré un spectre d'émission de SiH* dans une décharge de SiH₄ à $P = 0.068$ Torr et $T_s = 573$ K (voir *figure A2.2*). La résolution obtenue est $\Delta\lambda = 0.2$ Å, ce qui correspond pour $\lambda \approx 414$ nm à $\Delta\nu = 1.2$ cm⁻¹. On a ensuite utilisé le code de simulation, avec la même résolution, afin de déterminer la température rotationnelle qui permet de reproduire au mieux l'expérience. Le spectre correspondant est représenté en *figure A2.3*. On a trouvé la valeur $T_R \approx 2300$ K. On constate que l'allure générale du spectre est bien reproduite.

Pour reproduire au mieux le spectre observé, nous avons introduit une température de 2300 K qui représente la température fictive de rotation de l'état A²Δ (v=0). Remarquons que cette valeur est en accord avec celle obtenue par Perrin dans des conditions voisines des nôtres [Perrin]. Elle traduit le fait que les radicaux SiH qui sont créés par dissociation du silane par impact électronique sont fortement excités rotationnellement.

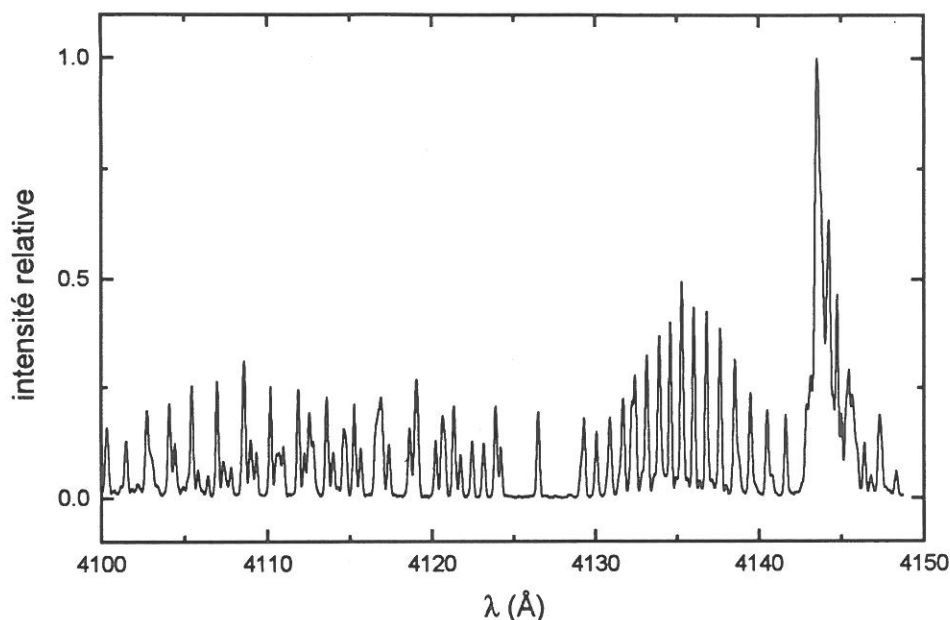


Figure A2.2: spectre d'émission de SiH observé dans un plasma de SiH4 à 0.068 Torr

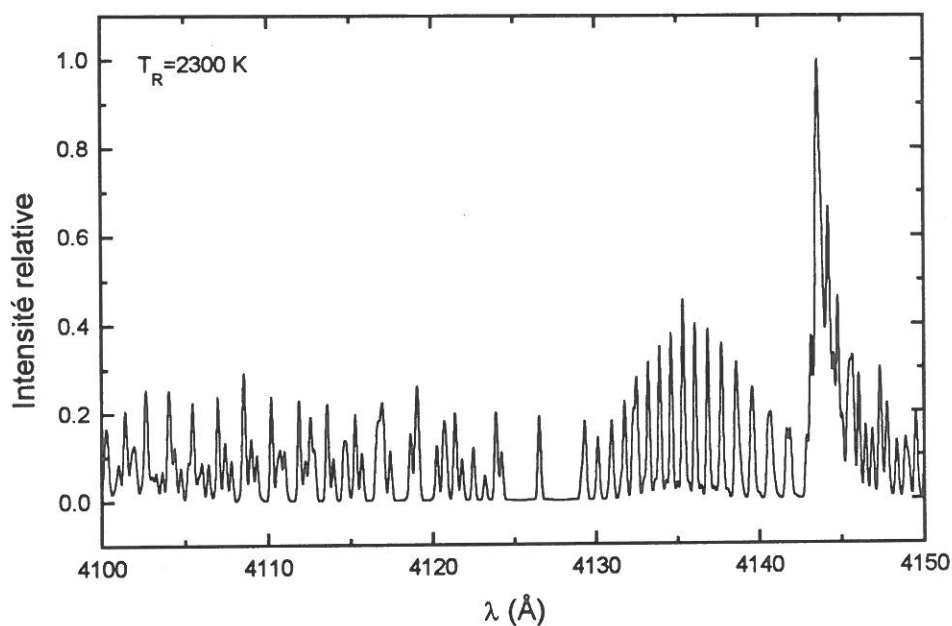


Figure A2.3: spectre d'émission de SiH calculé pour $T_R=2300$ K

A2.1.4.b Spectre d'excitation de la fluorescence

Afin de valider notre code, nous avons utilisé les résultats de *Matsumi et al.*, qui ont à la fois mesuré et simulé un spectre d'excitation de la fluorescence de la transition $A^2\Delta(v'=0) - X^2\Pi(v''=0)$ de SiH [Matsumi]. Ces deux spectres ont été reportés en *figure A2.4*. On peut noter un bon accord entre leur spectre simulé et leur spectre mesuré. En imposant leurs conditions dans notre propre code (température rotationnelle de 350 K et largeurs de raie de 1.8 cm^{-1}), nous avons calculé un spectre d'excitation de la fluorescence, représenté en *figure*

A2.5. On constate qu'il est très similaire au spectre simulé de Matsumi *et al.*, les différences étant certainement liées aux constantes spectroscopiques utilisées (Matsumi *et al.* ne donnent pas les constantes spectroscopiques qu'ils ont utilisées).

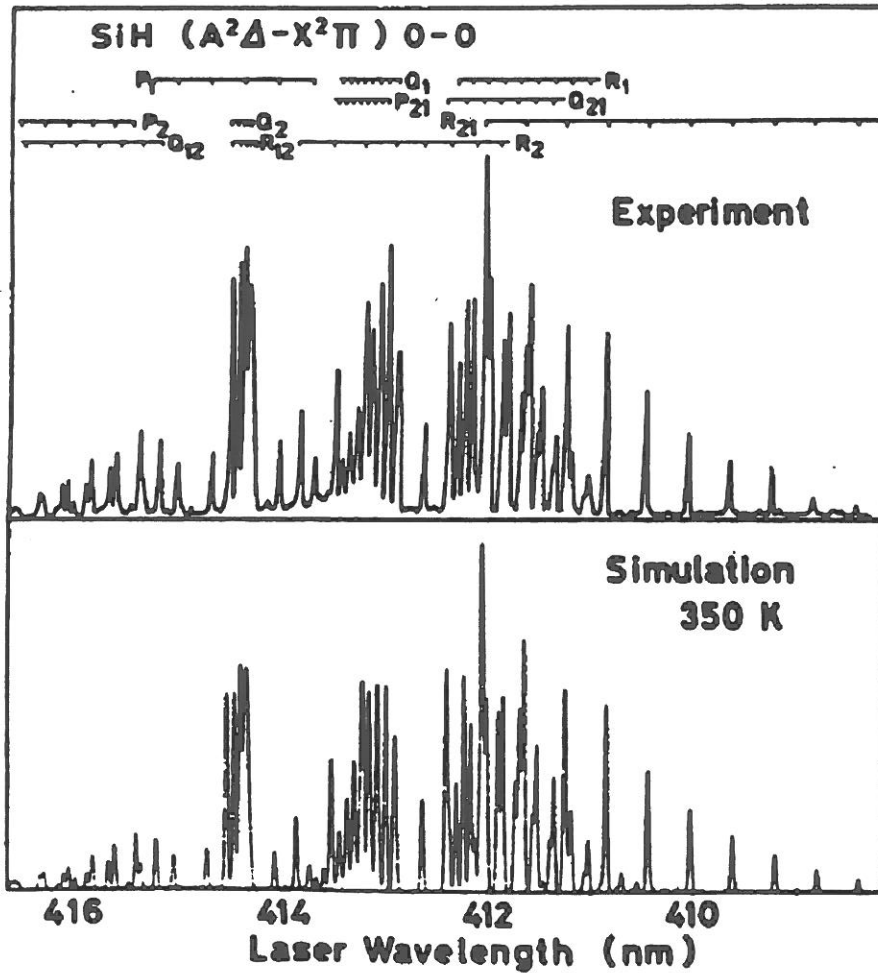


Figure A2.4: spectre d'excitation de la fluorescence observé et calculé par Matsumi *et al.* [Matsumi]

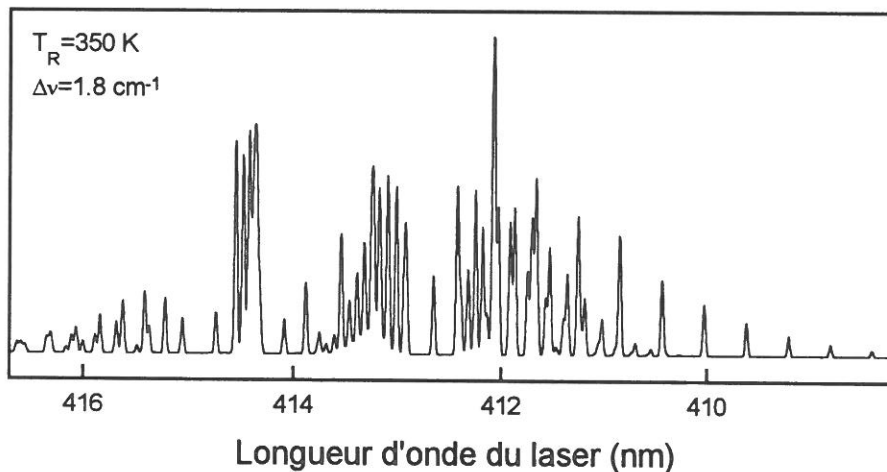


Figure A2.5: spectre d'excitation de la fluorescence calculé par notre code dans les conditions de Matsumi *et al.*

A2.2 Méthode de mesure de concentrations relatives par LIF

A2.2.1 Choix de la raie d'absorption

A partir d'un spectre calculé, on a sélectionné une raie d'absorption selon les critères suivants:

- elle doit être intense, afin d'avoir le meilleur rapport signal/bruit possible
- elle doit être isolée, ce qui nous permet de nous affranchir d'une comparaison systématique avec un spectre calculé afin d'extraire du signal la contribution d'autres raies
- elle doit être le moins sensible possible à la température dans la gamme de température qui nous intéresse au cours de cette étude (400-600 K). On peut ainsi s'affranchir du gradient de température qui règne dans le réacteur lorsque l'on mesure un profil de densité relative
- les raies d'émission correspondant à la transition excitée doivent être le plus éloignées possible de la position du laser d'excitation, afin de limiter le bruit lié au laser.

Le programme de simulation a été utilisé pour calculer un spectre d'excitation de la fluorescence de SiH dans nos conditions typiques de température. On suppose que l'état fondamental $X^2\Pi$ ($v=0$) de SiH est thermalisé avec le gaz, et on prend $T = 500$ K. La résolution utilisée, qui est de 0.2 cm^{-1} (soit 0.03 \AA à 4140 \AA), correspond à la résolution typique obtenue expérimentalement. Le spectre obtenu a été représenté sur la *figure A2.6*.

Le calcul du spectre d'excitation en fonction de la température montre que l'intensité de la raie $R1(N=7)$ soit $R1(J=7.5)$ est la moins sensible à la température. La dépendance de l'intensité de cette raie avec la température est présentée sur la *figure A2.7*. Ainsi, pour la gamme de température qui règne dans le réacteur dans nos conditions d'étude (400 - 600 K), la variation d'intensité de la raie avec la température est d'au plus 5%. Comme de plus, elle est assez intense et isolée, cette raie nous convient parfaitement. Nous l'avons pointée et agrandie sur la *figure A2.6*.

Annexe 2: fluorescence induite par laser

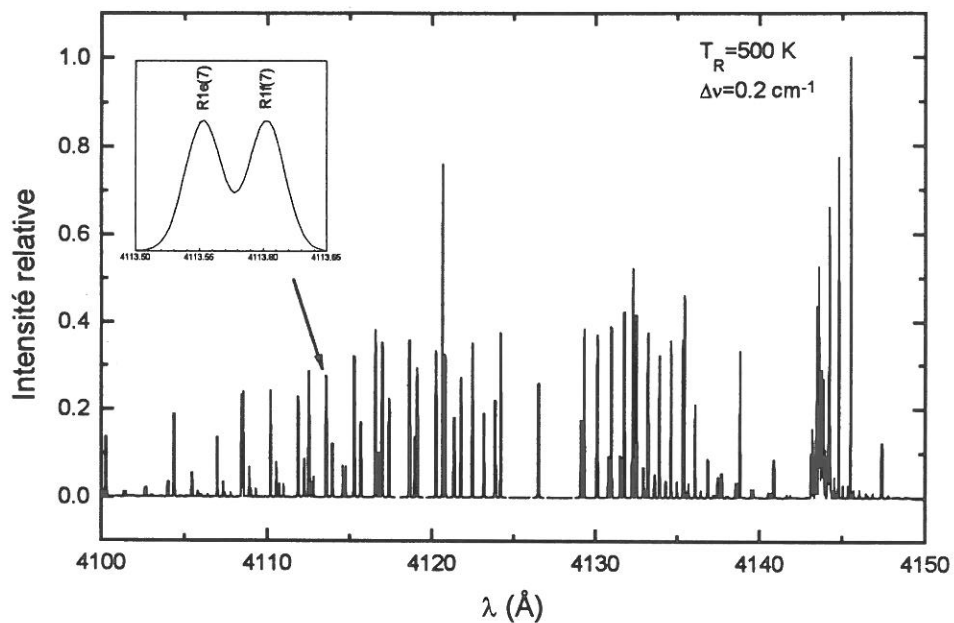


Figure A2.6: Spectre d'excitation de la fluorescence de SiH calculé pour $T_R=500 \text{ K}$ et avec une résolution de 0.2 cm^{-1} .

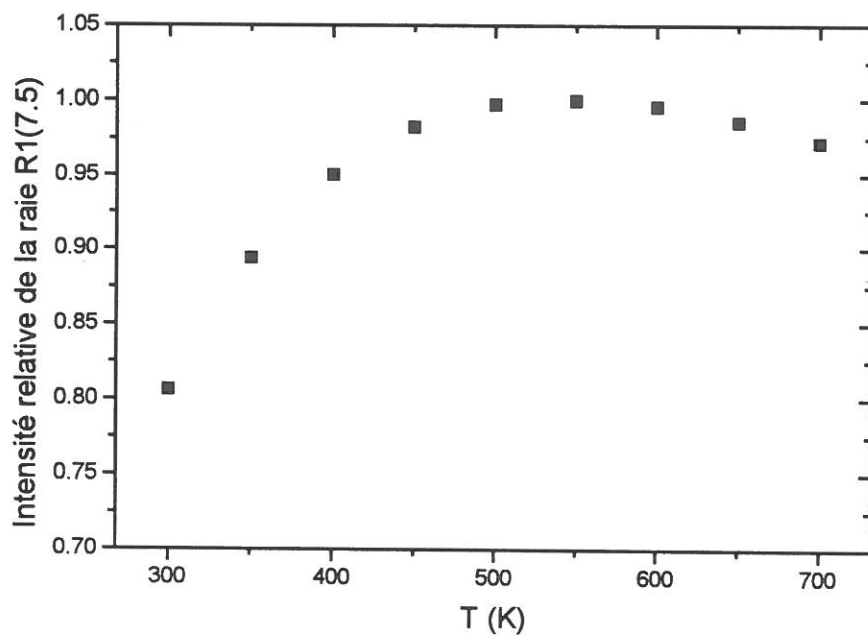


Figure A2.7: Dépendance en température de l'intensité de la raie R1($J=7.5$).

La raie R1($J=7.5$) que nous avons choisi d'exciter correspond à une transition $J''=7.5 \rightarrow J'=8.5$. La fluorescence peut donc être observée:

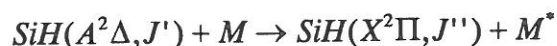
- en $J''=7.5$ (transition R1($J=7.5$) ou R1($N=7$) à 4113.6 Å)
- en $J''=8.5$ (transition Q1($J=8.5$) ou Q1($N=8$) à 4133.2 Å)
- en $J''=9.5$ (transition P1($J=9.5$) ou P1($N=9$) à 4156.9 Å)

On utilise un spectromètre Jobin-Yvon dont la dispersion est de 4 nm/mm. Compte tenu du fait qu'on utilise des fentes d'entrée et de sortie de largeur 0.5 mm, la bande passante du spectromètre est la convolution de deux fonctions carrés de 2 nm, c'est à dire une fonction triangle de largeur à mi-hauteur 20 Å. Pour ne pas être gêné par le bruit parasite dû au laser il faut donc placer la détection au moins à 20 Å de la position du laser. Dans le cas présent, la détection est placée sur la tête de bande à 4144 Å (facile à régler car correspondant au maximum d'émission du plasma).

A2.2.2 Déduction d'une concentration relative

A2.2.2.a Rôle du Quenching

Le Quenching de l'état supérieur $A^2\Delta(v'=0)$ correspond à sa desexcitation par collision avec des molécules:



On peut se demander si ce processus, qui entre en compétition avec la fluorescence



est important ou non dans nos conditions expérimentales.

D'après des mesures de temps de décroissance de la fluorescence de l'état $A^2\Delta$ de SiH en fonction de la pression [Schmitt], on peut considérer que le taux de Quenching Q est faible devant la probabilité d'émission spontanée ou de fluorescence de l'état $A^2\Delta$. Le temps de décroissance observé indépendant de la pression, qui est de 530 ns, correspond à la durée de vie radiative de l'état $A^2\Delta$.

Nous avons mesuré des temps de décroissance du signal de fluorescence dans nos deux conditions typiques de plasma: en SiH_4 pur à 0.068 Torr et en mélange SiH_4/H_2 à 0.3 Torr. Dans les deux cas on a obtenu un temps de décroissance de la fluorescence de (500 ± 50) ns, ce qui nous autorise à comparer les signaux LIF (donc les concentrations) dans ces deux conditions.

A2.2.2.b Dépendance de l'intensité de fluorescence avec l'intensité laser

Nous avons étudié l'influence de la puissance du laser sur l'intensité de la raie de fluorescence R1(7.5) que l'on détecte. Cette étude a été effectuée dans un plasma de silane pur à $P = 0.068$ Torr et pour $T_s = 573$ K. La puissance du laser est atténuée au moyen de filtres calibrés placés sur le trajet optique du faisceau avant son entrée dans le réacteur. La courbe correspondante est reportée sur la *figure A2.8*. On constate que sans aucune atténuation, on est dans un régime quasi-saturé, c'est à dire qu'une variation de puissance du laser entraîne une faible variation d'intensité du signal, alors que si on atténue fortement la puissance du laser, il y a une zone où le signal varie linéairement avec la puissance laser.

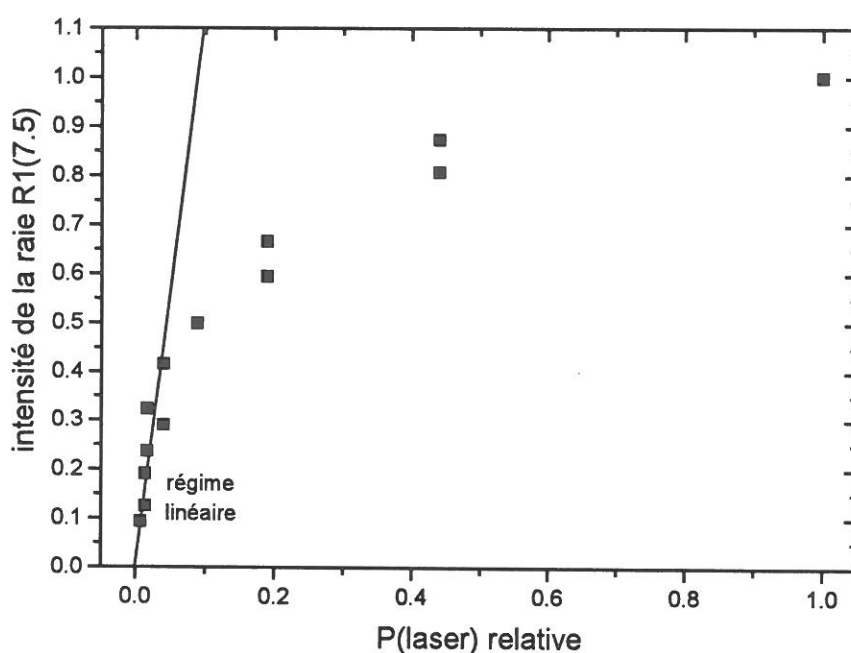


Figure A2.8: Variation du signal LIF en fonction de la puissance du laser.

Notons que le point correspondant à une puissance laser relative de 1 (toute la puissance laser disponible), a été obtenu dans les conditions expérimentales décrites dans le chapitre 2, c'est à dire avec un laser YAG injecté, donc un laser d'excitation monomode et spectralement fin (typiquement 0.1 cm^{-1}). L'énergie correspondante (à 411 nm) est de 1 mJ par impulsion laser de durée 10 ns et sur un faisceau de diamètre 5 mm (en sortie de table). L'influence de l'intensité laser sur la forme et l'amplitude de la raie peut être visualisée sur la *figure A2.9* où on a reporté la raie R1(7.5) enregistrée entre $\lambda(\text{laser}) = 6704.3 \text{ \AA}$ et 6705.15 \AA pour les deux conditions extrêmes de puissances laser relatives de la *figure A2.8*. On constate

qu'en régime saturé, les deux composantes de la raie R1(7.5) sont plus larges et moins bien résolues qu'en régime linéaire.

On peut estimer que le seuil de saturation, à partir duquel la variation d'intensité du signal n'est plus linéaire avec la puissance du laser, est d'environ 100 μJ .

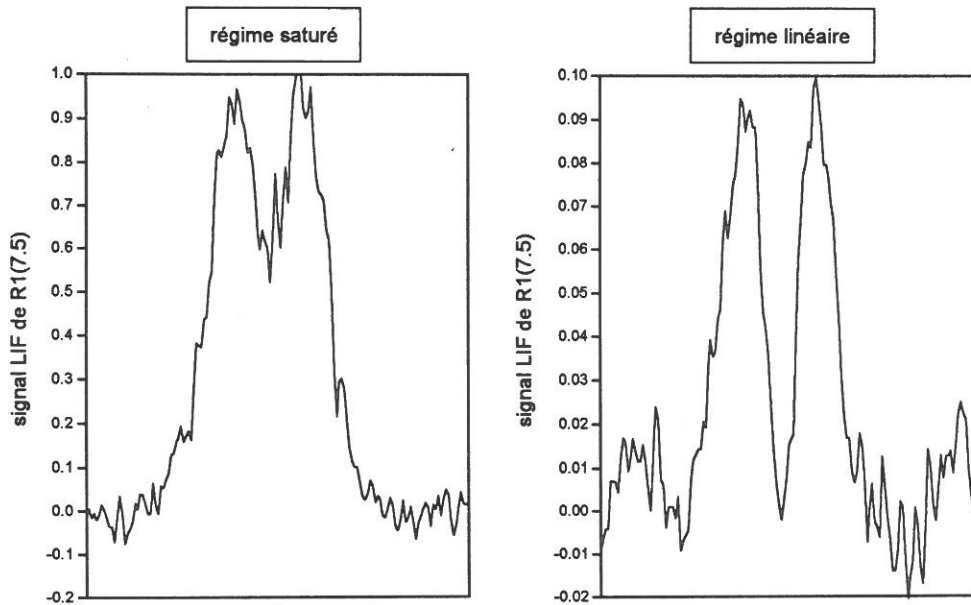


Figure A2.9: Comparaison entre les signaux LIF de la raie R1(7.5) obtenus en régime saturé et en régime linéaire de fluorescence.

Dans la pratique, on enregistre simultanément le signal LIF et un signal de référence proportionnel à l'intensité laser afin de s'assurer que l'intensité du laser ne subit pas de fluctuations trop importantes. Notons que d'après les résultats portés sur la *figure A2.8*; où on est proche de la saturation, une variation d'un facteur deux de l'intensité laser n'entraîne qu'une variation de 20 % sur le signal LIF.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abrefah] J. Abrefah and D. R. Olander, *Surf. Sci.* **209** 291 (1989).
- [Alves] L.L. Alves, G. Gousset and C.M. Ferreira, submitted to *Phys. Rev. E*
- [Amorin] J. Amorin, G. Baravian, M. Touzeau and J. Jolly, *J. Appl. Phys.* **76** 1487 (1994).
- [Arago] Arago, Optoélectronique moléculaire, Observatoire des techniques avancées, Arago 13, Masson (1993).
- [Austin] E. R. Austin and F. W. Lampe, *J. Chem. Phys.* **25** 158 (1977).
- [Baggott] J. E. Baggott, H. M. Frey, P. D. Lightfoot, R. Walsch and I. M. Watts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** 27 (1990).
- [Barnes] M. S. Barnes, T. J. Cotler and M. E. Elta, *J. Appl. Phys.* **61** 81 (1987).
- [Baulch] D. L. Baulch, C.J. Cobos, R. A. Rox, G. Heyman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**(6), 847 (1994).
- [Becerra] R. Becerra and R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **91** 5765 (1987).
- [Begemann] M. H. Begemann, R. W. Dreyfus and J. M. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **155** 351 (1989).
- [Belenguer 90] Ph. Belenguer and J. P. Boeuf, *Phys. Rev. A* **41** 4447 (1990).
- [Bird] R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* (Wiley international edition, 1960)
- [Bittner] J. Bittner, K. Kohse-Höinghaus, U. Meier and Th. Just, *Chem. Phys. Lett.*, **143** 571 (1988).
- [Böhm 91] C. Böhm and J. Perrin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 865 (1991).
- [Böhm 92a] C. Böhm, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, France (1992).
- [Böhm 92b] C. Böhm and J. Perrin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **71** 4751 (1992).
- [Boeuf 90] J. P. Boeuf and Ph. Belenguer, "Non Equilibrium Processes in Partially Ionized Gases", NATO Advances Study Institute, series B, vol. 220, ed. M. Capitelli and J. N. Bardsley (New York: Plenum) (1990).
- [Boeuf 91] J. P. Boeuf, Ph. Belenguer, L. C. Pitchford and I. Pérès, "Short courses on Plasma Chemical Deposition and etching", 8th Int. Coll. on Plasma Processes, Ed. GR57 (CNRS-SFV) (1991).
- [Boeuf 95] J. P. Boeuf and L. C. Pitchford, *Phys. Rev. E*, **51** 1376 (1995).
- [Bordage] M.C. Bordage, *Thèse de doctorat d'état de l'Université Paul Sabatier de Toulouse*, France (1995).
- [Bouchoule] A. Bouchoule and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** 317 (1991).
- [Bretagne] J. Bretagne, J. Godart and V. Puech, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **14** L761 (1981).
- [Brown] J. M. Brown, J. T. Hougen, K. P. Huber, J. W. C. Johns, I. Kopp, H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas and R. N. Zare, *J. Molec. Spectrosc.* **55** 500 (1975).
- [Brown2] S.C. Brown, *Basic data of plasma physics* (The technology press of the MIT and John Wiley & sons, Inc., New-York, 1959).

Bibliographie

- [Bruno] G. Bruno, P. Capezzuto and A. Madan, *Plasma deposition of amorphous silicon-based materials* (Academic Press, 1995).
- [Burke] J. R. Burke and D. J. Hollenbach, *The Astroph. J.*, **265** 223 (1983).
- [Burshtein] M. L. Burshtein, B. P. Lavrov and V. M. Yakovlev, *Opt. Spectrosc.*, **62** 729 (1987).
- [Busch] C. Busch and U. Kortshagen, *Phys. Rev. E* **51**, 280 (1995).
- [Chantry 66] P. J. Chantry, A. V. Phelps, G. J. Schultz, *Phys. rev.* **152** 81 (1966).
- [Chapman] B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (Wiley-Interscience, New York, 1980).
- [Chatham 85] H. Chatham and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **58** 159 (1985).
- [Chen] I. Chen, *Thin Solid Films*, **101** 41 (1983).
- [Coltrin 84] M. E. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **131** 425 (1984).
- [Coltrin 86] M. E. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **133** 1206 (1986).
- [Coltrin 89] M. E. Coltrin, *J. Electrochem. Soc.* **136** 819 (1989).
- [Crosley] D. R. Crosley and G. P. Smith, *Opt. Eng.* **77** 659 (1980).
- [Czarnetzki] U. Czarnetzki, K. Miyazaki, T. Kajiwara, K. Muraoka, T. Okada, M. Maeda, A. Suzuki and A. Matsuda, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 831 (1994).
- [Dietrich] T. R. Dietrich, S. Chiussi, M. Marek, A. Roth and F. J. Comes, *J. Phys. Chem.* **95** 9302 (1991).
- [Dollet] A. Dollet, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse (1992).
- [Doyle 90] J. R. Doyle, D. A. Doughty, A. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **68** 4375 (1990).
- [Doyle 92] J. R. Doyle, D. A. Doughty, A. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **71** 4771 (1992).
- [Druet] S. A. J. Druet and J.P.E. Taran, *Prog. Quant. Elect.* **7** 1 (1981).
- [Eckbreth] A. C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species* (Cambridge: Abacus Press, 1988).
- [Flamm] D. L. Flamm and J. Donnelly, *J. Appl. Phys.* **59** 1052 (1986).
- [Gallagher] A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **60** 1369 (1986).
- [Gerschenzon] Y. M. Gershenzon, A. V. Ivanov, S. I. Kucheryavii, A. Y. Lyapunov and V. B. Rosenshtein, *Kinet. Katal.* **27** 1075 (1986).
- [Glenewinkel] Th. Glenewinkel-Meyer, J. A. Bartz, G. M. Thomson and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **99** 5944 (1993).
- [Godyak] V. A. Godyak and R. B. Piejak, *J. Vac. Sci. & Technol.* **A8** 3833 (1990).
- [Godyak 90] V. A. Godyak and N. Stenberg, *Phys. Rev.* **A42** 2299 (1990).
- [Godyak 93] V. A. Godyak, R. B. Piejak and N. Stenberg, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **21**(4) 378 (1993).
- [Goedheer] G. J. Nienhuis, W. J. Goedheer, E. A. G. Hamers, W. G. J. H. M. van Sark and J. Bezemer, XIII ESCAMPIG Poprad (1996), Poster.
- [Gogolides 89] E. Gogolides, L. P. Nicolai and H. H. Sawin, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7** 1001 (1989).
- [Gogolides 94] E. Gogolides, C. Buteau, A. Rhallabi and G. Turban, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 818 (1994).
- [Gogolides 95] E. Gogolides, D. Mary, A. Rhallabi and G. Turban, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1) 261 (1995).
- [Goodman] F. O. Goodman, *Surf. Sci.* **60** 45 (1976).

Bibliographie

- [Gousset] communication personnelle
- [Haaland 88] P. Haaland, Tech. Rep. AFWAL-TR-88-2043, Aero Propulsion Lab., Air Force Wright Aeronautical Lab., Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1988.
- [Haaland90] P. Haaland, *J. Chem. Phys.* **93** 4066 (1990).
- [Hackbusch] W. Hackbusch, *Multi-grid methods and applications* (Springer Verlag, Berlin, 1985).
- [Hanson] S. G. Hanson, G. Luckman and S. D. Colson, *Appl. Phys. Lett.* **64** 8 (1994).
- [Hargis] P. J. Hargis, *Appl. Opt.* **20** 149 (1981).
- [Herlin 91] N. Herlin, M. Pealat, M. Lefebvre, P. Alnot, *Surf. Sci.* **258** 381 (1991).
- [Herlin 92] N. Herlin, M. Lefebvre, M. Péalat and J. Perrin, *J. Phys. Chem.* **96** 7063 (1992).
- [Herzberg] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1950).
- [Hetzler] J. Hetzler, G. Millot and J. I. Steinfeld, *J. Chem. Phys.* **90** 5434 (1989).
- [Hickman] A. P. Hickman, *J. Chem. Phys.* **70** 4872 (1979).
- [Hill] E.L. Hill and J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **32** 250 (1928).
- [Hirshfelder] J. O. Hirshfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley) (1954).
- [Ho 89] P. Ho, W. G. Breiland and R. J. Buss, *J. Chem. Phys.* **91** 2627 (1989).
- [Ho 90] P. Ho, C. F. Melius, *J. Phys. Chem.*, **94** 5120 (1990).
- [Inoue] G. Inoue and M. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **122** 361 (1985).
- [Itabashi 89] N. Itabashi, K. Kato, N. Nishiwaki, T. Goto, C. Yamada and E. Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L325 (1989).
- [Itabashi 90] N. Itabashi, N. Nishiwaki, M. Magane, S. Naito, T. Goto, A. Matsuda, C. Yamada and E. Hirota, *Jpn. J. Appl. Phys* **29** L505 (1990).
- [JANAF] JANAF Thermodynamical Tables, 2nd Edition (National Bureau of Standards, Washington DC, 1971) NSRDS NBS 37; 1978 supplement: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7** (1978); 1978 supplement: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (1985).
- [Jasinski 88] J. M. Jasinski and J. O. Chu, *J. Chem. Phys.* **88** 1678 (1988).
- [Jasinski 96] J.M. Jasinski, R. Becerra and R. Walsh, *Chem. Rev.* **95** 1203 (1995).
- [Kae-Nune] P. Kae-Nune, Thèse de Doctorat, Université Paris VI (1995).
- [Kae-Nune 94] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon and J. Jolly, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 4303 (1994).
- [Kae-Nune 95] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon and J. Jolly, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 250 (1995).
- [Kae-Nune 96] P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Jolly and J. Guillon, to be published in *Appl. Phys. Lett.* (1996).
- [Kakuta] S. Kakuta, T. Kitajima, Y. Okabe and T. Makabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 4335 (1994).
- [Kajiwara] T. Kajiwara, M. Inoue, T. Okada, K. Muraoka, M. Abazaki and M. Maeda, *Rev. Sci. Instrum.* **56** 2213 (1985).
- [Kemp] P. Kemp, *The Dielectric Circuit*, Series of Monographs on Electrical Engineering vol. XVI (London: Chapman & Hall, 1960), p. 73.
- [Kinsey] J. L. Kinsey, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **28** 349 (1977).

Bibliographie

- [Kline] L. E. Kline and M. J. Kushner, *Critical reviews in solid state and material science*, vol 16 (1) (1989)
- [Klinning] L. Klinning, B. Lindgren and U. Sassenberg, *Physica Scripta* **20** 617 (1979).
- [Köhler] K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne and E. Kay, *J. Appl. Phys.* **57** 59 (1985).
- [Kono93] A. Kono, N. Koike, K. Okuda and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L543 (1993).
- [Kono95] A. Kono, N. Koike, H. Nomura and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 307 (1995).
- [Koshi] M. Koshi, A. Miyoshi and H. Matsui, *Chem. Phys. Lett.* **184** 42 (1991).
- [Kovacs] I. Kovacs, *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*, (Adam Hilger Ltd.: London, 1969).
- [Kushner 86] M. J. Kushner, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **14** 188 (1986).
- [Kushner 88] M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **63** (8) 2532 (1988).
- [Kushner 92] M. J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **71** (9) 4173 (1992).
- [Layeillon] L. Layeillon, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (1992).
- [Lefebvre] communication personnelle
- [Leroy95] O. Leroy, P. Stratil, J. Perrin, J. Jolly and Ph. Belenguer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** 500 (1995).
- [Lieberman 88] M. A. Lieberman, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **16** 638 (1988).
- [Lieberman 89] M. A. Lieberman, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **17** 338 (1989).
- [Loh 90] S. K. Loh, D. B. Beach and J. M. Jasinski, *Chem. Phys. Lett.* **169** 55 (1990).
- [Loh 91] S. K. Loh and J. M. Jasinski, *J. Chem. Phys.* **95** 4914 (1991).
- [Longeway] P. A. Longeway, R. D. Estes and H. A. Weakliem, *J. Phys. Chem.*, **88** 73 (1984).
- [Massabieaux] B. Massabieaux, G. Gousset, M. Lefebvre and M. Péalat, *J. Physique* **48** 1939 (1987).
- [Mataras] D. Mataras, S. Cavadias and D. Rapakoulias, *J. Appl. Phys.* **66** 119 (1989).
- [Matsuda 90] A. Matsuda, K. Nomoto, Y. Takeuchi, A. Yuuki and J. Perrin, *Surf. Science* **227** 50 (1990).
- [Matsui] Y. Matsui, A. Yuuki, N. Morita and K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** 1575 (1987).
- [Matsumi] Y. Matsumi, T. Hayashi, H. Yoshikawa and S. Komiya, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** 1786 (1986).
- [McDaniel] E. W. McDaniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases* (Wiley, New York, 1964).
- [Meijer] P.M. Meijer, W.J. Goedheer, and J.D.P. Passchier, *Phys. Rev. A* **45**, 1098 (1992).
- [Miller] T. A. Miller and V. E. Bondybey, *J. chem. Phys.* **77** 695 (1980).
- [Möller] W. Möller, W. Fukarek, K. Lange, A. von Keudell and W. Jacob, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** 2163 (1995).
- [Nakano 91] T. Nakano, H. Toyoda and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** 2912 (1991).
- [Nemoto] M. Nemoto, A. Suzuki, H. Nakamura, K. Shibuya and K. Obi, *Chem. Phys. Lett.* **162** 467 (1989).
- [Nimlos] M. R. Nimlos and G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **108** 6522 (1986).
- [Orkin] V. L. Orkin, F. G. Fedotov and A. M. Chaikin, *Kinet. Katal.* **18** 55 (1977).

Bibliographie

- [Park] W. Z. Park, M. Tanigawa, T. Kajimara, K. Muraoka, M. Musada, Okada, M. Maeda, A. Suzuki and A. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 2917 (1992).
- [Perkins] G. G. A. Perkins, E. R. Austin and F. W. Lampe, *J. Am. Chem. Soc.* **101** 1109 (1979).
- [Perrin] J. Perrin, *Thèse de doctorat d'état de l'Université Paris VII*, France (1983)
- [Perrin 82] J. Perrin, J. P. M. Schmitt, G. DeRosny, B. Drevillon, J. Huc and A. Lloret, *Chem. Phys.*, **73** 383 (1982).
- [Perrin 89] J. Perrin, Y. Takeda, N. Hirano, Y. Takeuchi and A. Matsuda, *Surf. Sci.* **210** 114 (1989).
- [Perrin 93] J. Perrin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 1662 (1993).
- [Perrin 94b] J. Perrin, P. Molinàs-Mata and Ph. Belenguer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 2499 (1994).
- [Perrin 96] J. Perrin, O. Leroy and M. C. Bordage, *Contrib. Plasma Phys.* **36** 3 (1996).
- [Phelps] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19** 653 (1990).
- [Pitchford 93] L. C. Pitchford, Ph. Belenguer and J. P. Boeuf, "Microwave Discharges: Fundamentals and Applications", ed. C.M. Ferreira and M. Moisan (New York: Plenum) (1993).
- [Pollock] T. L. Pollock, H. S. Sandhu, A. Jodhan and O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **95** 1017 (1973).
- [Recipes] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical recipes in Fortran* (Cambridge: University Press, 1992).
- [Reents 90] W. D. Reents and M. L. Mandich, *J. Chem. Phys.* **93** 3270 (1990).
- [Reents 92a] W. D. Reents and M. L. Mandich, *J. Chem. Phys.* **96** 4429 (1992).
- [Reid] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids* 4th ed. (McGraw-Hill, New York) (1987).
- [Rhallabi] A. Rhallabi, *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes* (1992).
- [Robertson 86] R. Robertson and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **59** 3402 (1986).
- [Sakakibara] M. Sakakibara, M. Hiramatsu and T. Goto, *J. Appl. Phys.* **69** 3467 (1991).
- [Sax] A. F. Sax and J. Kalcher, *J. Phys. Chem.* **95** 1768 (1991).
- [Scharfetter] Scharfetter D. L. and Gummel H. K., *IEEE Trans. Electron Devices* vol. **ED-16** 64 (1969).
- [Schmitt] J. P. M. Schmitt, P. Gressier, M. Krishnan, G. de Rosny and J. Perrin, *Chem. Phys.* **84** 281 (1984).
- [Singh] P. D. Singh and F. G. Vanlandingham, *Astron. Astrophys.* **66** 87 (1978).
- [Suto] M. Suto and L. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **84** 1160 (1986).
- [Svehla] R. A. Svehla, *NASA Report, NASA-TR 132* (1962).
- [Tachibana 85] K. Tachibana, *Proceedings of the 8th Symposium on Ion Sources and Ion Assisted Technology* (Leeds University Press/ Pergamon, Leeds, 1985) pp. 493-496.
- [Tachibana 91] K. Tachibana, T. Mukai and H. Harima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1208 (1991).
- [Tachibana 92] K. Tachibana, T. Shirafuji and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** 2588 (1992).
- [Tachibana 94] K. Tachibana, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 4329 (1994).
- [Tanaka] T. Tanaka, M. Hiramatsu, M. Nawata, A. Kono and T. Goto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 1660 (1994).

Bibliographie

- [Tochikubo] F. Tochikubo, T. Makabe, S. Kakuta and A. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **71** 2143 (1992).
- [Tserepi] A. D. Tserepi and T. A. Miller, *J. Appl. Phys.* **75** 7231 (1994).
- [Turban] G. Turban, Y. catherine and B. Grolleau, *Thin Solid Films* **60**, 147 (1979).
- [Walkup] R. E. Walkup, K. L. Saenger and G. S. Selwyn, *J. Chem. Phys.* **84** 2668 (1986).
- [Ward] A. L. Ward, *J. Appl. Phys.* **33** 2789 (1962).
- [Weast] R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press: Boca Raton, 66th edition, 1985)

