



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique



Université Kasdi Merbah - Ouargla
Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière
Département de Physique

N° d'ordre :.....

N° de série :.....

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat Es-Sciences

Spécialité: Physique

Option : Physique du Rayonnement et Spectroscopie et Optoélectronique

Par : AZZAOUI Mohammed

Thème

**Spectroscopie et processus atomiques du gaz réactif
dans un pulvérisateur cathodique**

Soutenue publiquement le : 15 / 06 / 2022

Devant le jury :

Pr DOUIS Saïd	Prof. Université Kasdi Merbah Ouargla	Président
Pr CHENINI Keltoum	Prof. Université de Ghardaïa	Examineur
Pr CHOHRA Thouria	Prof. Université Kasdi Merbah Ouargla	Examineur
Dr KADDOUR Abdelmadjid	MRA URAER Ghardaïa	Examineur
Dr SOUIGAT Abdelkader	MCA ENS Ouargla	Examineur
Pr KHELFAOUI Fethi	Prof. Université Kasdi Merbah Ouargla	Rapporteur

Année Universitaire : 2021/2022

Dédicaces

A mes parents, qui m'ont toujours encouragé

A mes sœurs et mes frères

A ma femme et mes enfants

A toute la famille,

A mes amis

Enfin et en particulier à l'esprit de Docteur

Mohammed BENBITOUR,

Je dédie ce travail.

Remerciements

Je veux tout d'abord exprimer toute ma gratitude à Pr Fethi KHELFAOUI, Professeur à l'Université de Ouargla, pour m'avoir encouragé d'aller au terme de cette thèse dans d'excellentes conditions, ses conseils, sa constante disponibilité, avec compétence et sérieux.

Je tiens à exprimer vivement mes plus profonds remerciements au Pr DOUIS Saïd, Professeur à l'université de Ouargla, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury.

Je tiens à exprimer également mes plus profonds remerciements à tous les membres du jury, qui ont accepté d'examiner ce travail :

- Pr CHENINI Keltoum, Professeur à l'université de Ghardaïa ;
- Pr CHOHRA Thouria, Professeur à l'université d'Ouargla ;
- Dr KADDOUR Abdelmadjid, Maître de Recherche à URAER Ghardaïa;
- Dr SOUIGAT Abdelkader, Maître de Conférences à ENS Ouargla.

Je remercie également tous les membres des Laboratoires LRPPS de l'université de Ouargla et MESTEL de l'Université de Ghardaïa pour leurs conseils, aides et encouragements. Je remercie chaleureusement mes collègues enseignants et ceux qui m'ont aidé dans un moment ou à un autre.

Sommaire

Sommaire	iii
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Plasmas des décharges électriques, couches minces et déposition.....	5
I.1 Introduction	5
I.2 Plasmas	5
I.2.1 Types de plasmas et leurs grandeurs caractéristiques	6
I.2.1.1 Grandeurs caractéristiques des plasmas	6
I.2.1.2 Libre parcours moyen	7
I.2.2 Plasma de décharge	7
I.2.2.1 Décharge électrique et ces caractéristiques	8
I.2.2.2 Paramètres de base de plasma	8
I.2.2.3 Colonne positive	8
I.2.2.4 Gaines ioniques (Critère de BOHM) dans les plasmas faiblement ionisés	9
I.2.2.5 Réactions avec la paroi	10
I.2.2.6 Émission secondaire	10
I.2.3 Pulvérisation cathodique	11
I.2.3.1 Pulvérisation cathodique continue	11
I.2.3.2 Procédé diode RF.....	11
I.2.3.3 Pulvérisation cathodique magnétron	12
I.3 Couches minces	13
I.3.1 Propriétés des couches minces	13
I.3.2 Méthodes et techniques de dépôt de couches minces	13
I.3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur	14
I.3.2.2 Dépôt physique en phase vapeur	14
I.3.3 Applications des couches minces.....	14
I.3.3.1 Photovoltaïque	15
I.3.3.2 Microélectronique.....	15
I.3.3.3 Nano-systèmes et couches nano-structurées.....	15
Chapitre II. Fondement théorique du Modèle Collisionnel-Radiatif	17
II.1 Introduction	17

II.2	Eléments statistiques des plasmas	17
II.2.1	Espèces dans un plasma	17
II.2.2	Équation de Boltzmann	18
II.2.3	Classification des plasmas.....	18
II.2.4	Lois d'équilibre	20
II.2.5	États d'équilibre	21
II.2.5.1	Équilibre thermodynamique complet	21
II.2.5.2	Equilibre thermodynamique local (ETL)	21
II.2.5.3	Équilibre thermodynamique local partiels (ETLp).....	22
II.2.5.4	Micro réversibilité des processus	22
II.2.5.5	Équilibre et la notion de température	22
II.2.5.6	Plasmas en déséquilibre.....	23
II.2.5.7	Équilibre Coronal	23
II.3	Modèle collisionnel-radiatif	24
II.3.1	État de l'art	24
II.3.2	Principe.....	25
II.3.3	Phénomènes processus collisionnels.....	25
II.3.3.1	Collision élastique	25
II.3.3.2	Collision inélastique	25
II.3.3.3	Ionisation par impact électronique / Recombinaison à trois corps.....	25
II.3.3.4	Excitation / Désexcitation par impact électronique	26
II.3.4	Phénomènes radiatifs dans le plasma	27
II.3.4.1	Excitation / Désexcitation radiative :.....	27
II.3.4.2	Ionisation radiative (photo-ionisation)	28
II.3.5	Processus de transport	28
II.3.5.1	Diffusion.....	28
II.3.5.2	Ionisation de type Penning	29
II.3.6	Quelques processus négligés dans cette étude	29
II.3.6.1	Transfert de charge	29
II.4	Caractéristiques des collisions.....	30
II.4.1	Section efficace	30
II.4.1.1	Sections efficaces des collisions par impact électronique	32
II.4.2	Coefficients de taux de processus	32
II.4.2.1	Fréquences de collisions	33

II.4.2.2	Fréquence d'ionisation	33
II.4.2.3	Temps de collision.....	33
II.4.2.4	Temps caractéristique d'un processus	34
II.5	Structures atomiques.....	35
II.5.1	Configuration électronique et terme spectroscopique	35
II.5.2	Moment cinétique.....	35
II.5.3	Types de couplages	36
II.5.3.1	Couplage de Russel-Saunders (Couplage LS).....	36
II.5.3.2	Couplage jj	36
II.5.3.3	Niveaux d'énergie des atomes.....	36
II.5.3.4	Transitions électroniques et les règles de sélection	37
Chapitre III.	Modélisation du plasma de pulvérisateur cathodique magnétron.....	38
III.1	Introduction	38
III.2	Préparation du Modèle Collisionnel Radiatif	39
III.2.1	Hypothèses du modèle	39
III.2.2	Processus élémentaires et réactions chimiques associées	40
III.2.3	Modèle Collisionnels Radiatifs simple	41
III.2.4	Modèle CR avec des processus supplémentaires	43
III.2.5	Calcul les coefficients des processus	45
III.3	Système atomique et transitions	46
III.3.1	Structure de l'argon.....	46
III.3.2	Transitions atomiques	48
III.3.2.1	Transitions permises	48
III.3.2.2	Transitions interdites.....	50
III.3.3	Paramètres caractéristiques des collisions.....	51
III.3.3.1	Sections efficaces d'ionisation par impact électronique et recombinaison à trois corps	51
III.3.3.2	Sections efficaces de photo-ionisation et de Recombinaison radiative (photo-recombinaison)	52
III.3.3.3	Sections efficaces d'excitation et de désexcitation par impact électronique....	52
III.3.4	Coefficient de taux de processus	54
III.3.4.1	Coefficient de diffusion	54
III.3.4.2	Coefficient d'ionisation de type Penning.....	55
III.3.4.3	Coefficients de taux des processus supplémentaires.....	55

III.3.4.4	Probabilité de transition	56
III.3.4.5	Facteur d'échappement optique	56
III.3.5	Durée de vie effective	57
III.3.6	Base de données atomiques et les paramètres de transition	58
III.3.7	Paramètres des formules proposées par Drawin	58
III.3.7.1	Paramètres par défaut des formules de Drawin	58
III.3.7.2	Paramètres de la formule de Drawin pour l'ionisation	59
III.3.7.3	Paramètres des transitions interdites	59
III.3.7.4	Paramètres des transitions permises.....	60
III.4	Calcul numérique et modélisation	62
III.4.1.1	Préparations des données d'entrée	62
III.4.1.2	Algorithme général de la modélisation	63
III.4.1.3	Organigramme	64
III.4.2	Application du modèle Collisionnel-Radiatif sur plasma de pulvérisation.....	65
III.4.2.1	Paramètres du pulvérisateur cathodique magnétron RF	65
III.4.2.2	Densités d'électrons et d'ions et température des électrons du plasma d'argon	66
III.4.2.3	Algorithme de la modélisation du pulvérisateur cathodique magnétron	67
Chapitre IV.	Résultats et discussions	67
IV.1	Introduction	67
IV.2	Sections efficaces	68
IV.2.1	Section efficace d'ionisation par impact électronique	68
IV.2.2	Section efficace de recombinaison radiative	70
IV.2.3	Section efficace d'excitation par impact électronique	70
IV.2.4	Sections efficaces d'excitation entre les niveaux $3p^54s$	75
IV.2.5	Sections efficaces de désexcitation par impact électronique	76
IV.3	Coefficients de taux de processus collisionnels	77
IV.3.1	Coefficient de taux d'ionisation par impact électronique	77
IV.3.2	Processus d'excitation par impact électronique	78
IV.3.2.1	Coefficient de taux d'excitation $GS \rightarrow 1s$	78
IV.3.2.2	Coefficient de taux d'excitation par impact électronique $1s \rightarrow 1s$	79
IV.3.3	Phénomènes de diffusion	80
IV.3.4	Ionisation de type Penning	81
IV.3.5	Temps caractéristiques et trie des processus	82

IV.4.1	Equilibre thermodynamique local	83
IV.5	Coefficients de taux de processus selon l'axe de réacteur.....	85
IV.5.1	Coefficients de taux d'ionisation	85
IV.5.2	Coefficient du taux de recombinaison radiative.....	86
IV.5.3	Coefficient de taux d'excitation par impact électronique	87
IV.5.3.1	De l'état fondamental vers les hauts niveaux ($3p^6 (^0S_1) \rightarrow 3p^5 4s, 3p^5 4p$) ..	87
IV.5.3.2	Etats $3p^5 4s$ vers les états $3p^5 4p, 3p^5 5p$	88
IV.5.3.3	Transitions entre les états $3p^5 4s (1s \rightarrow 1s)$	89
IV.5.3.4	Transitions $3p^5 4s(1s) \rightarrow 3p^5 5s (2s), 3p^5 3d$	89
IV.6	Contributions relatives des processus.....	90
IV.6.1	Ionisation par impact électronique et recombinaison radiative.....	90
IV.6.2	Contribution du processus de peuplement et de dépeuplement des états $3p^5 4s$. 91	
IV.6.3	Effet de la diffusion et l'ionisation de type Penning sur la distribution axiale des états d'énergie	93
IV.7	Densités des états excités.....	97
IV.7.1	Profils des populations des états excités au long de l'axe du pulvérisateur	97
IV.7.2	Contribution des états $4s$ en cinétique de plasma.....	97
IV.7.3	Populations de différents niveaux d'énergie	100
	Conclusion générale et perspectives.....	103
	Annexes	107
	Références	111

Liste des figures

Figure I-1 : Structure typique d'un plasma de décharge	10
Figure II-1 : Interactions gaz-récipient : a) Régime de fluide $l \ll h$, b) Régime moléculaire $h \ll l$	19
Figure II-2 : Ionisation directe et ionisation par étape	26
Figure II-3 : Excitation /désexcitation par impact électronique et désexcitation radiative	27
Figure II-4 : Excitation /désexcitation par impact électronique et désexcitation radiative	28
Figure II-5 : Section efficace de réaction	31
Figure III-1 : Organigramme du calcul numérique	64
Figure III-2 : Schéma d'un pulvérisateur cathodique magnétron RF	65
Figure III-3 : Densité ionique et électronique moyenne dans une décharge RF	66
Figure III-4 : Température électronique moyenne dans une décharge RF	66
Figure III-5 : Organigramme de calcul des paramètres de plasma suivant l'axe z	68
Figure IV-1 : Section efficace d'ionisation directe par impact électronique	68
Figure IV-2 : Sections efficaces de l'ionisation des états $3p^6$ (GS) et $3p^54s$ ($1s_x$: $x=2,5$)	69
Figure IV-3 : Sections efficaces de l'ionisation des états $3p^54p$ ($2p_i$: $i=1,10$)	69
Figure IV-4 : Section efficace d'excitations par impact électronique de GS – $1s_2$	71
Figure IV-5 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique de l'état fondamental $3p^6$ (GS) vers les états $3p^54s$ (Dans la NP $1s_x$: $x = 2, 5$)	72
Figure IV-6 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique entre l'état fondamental $3p^6$ (GS) et les niveaux $3p^54p$ ($n=1 \rightarrow n=6, 10, 14$ (Dans la NP $2p_x$: $x=10, 6, 2$)	72
Figure IV-7 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique correspondant aux transitions $n=2 \rightarrow m=6, 7, 8, 9, 10$	74
Figure IV-8 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique correspondant aux transitions $n=2 \rightarrow m=11, 15$	74
Figure IV-9 : Sections efficaces d'excitation entre les niveaux $3p^54s$	75
Figure IV-10 : Section efficace de désexcitation de certains états supérieurs à l'état fondamental	76
Figure IV-11 : Coefficients de taux d'ionisation par impact électronique	77
Figure IV-12 : Coefficients de taux de recombinaison radiative	77
Figure IV-13 : Excitation par impact électronique du niveau fondamental vers les niveaux $3p^54s$	78
Figure IV-14 : Densités des états $1s_3$ et $1s_5$ avec et sans prise en compte de la diffusion	80

Figure IV-15 : Pourcentage de diminution des densités des états $1s_3$ et $1s_5$ entre les deux cas sans et avec prise en compte de la diffusion	80
Figure IV-16 : Densité d'état $1s_i$ et état fondamental de l'argon neutre en fonction des atomes pulvérisés de Zn	81
Figure IV-17 : Densités des niveaux atomiques excités selon la loi d'équilibre de Boltzmann et le modèle CR.....	84
Figure IV-18 : Profils de coefficient de taux d'ionisation, en carré rouge : à partir de l'état fondamental, en cercle marron : à partir de l'état $3p^5 4s$ ($1s_5$), en cercle bleu : le rapport entre les deux.....	85
Figure IV-19 : Profils de coefficient de taux d'ionisation à partir des 4 états $3p^5 4s$	85
Figure IV-20 : Coefficient des taux de recombinaison radiative de l'ion Ar^+ aux états $4s$	86
Figure IV-21 : Coefficients de taux d'excitation de l'état fondamental vers les six premiers états	87
Figure IV-22 : Coefficients de taux d'excitation de $1s_5$ vers les niveaux $3p^5 4p$	88
Figure IV-23 : Coefficients de taux d'excitation par impact électronique entre les états $3p^5 4s$	89
Figure IV-24 : Coefficients de taux d'excitation de $3p^5 4s$ ($1s$) vers les niveaux $3p^5 3d$	90
Figure IV-25 : Coefficients de taux d'excitation de $3p^5 4s$ ($1s$) vers les niveaux $3p^5 5s$	90
Figure IV-26 : Densité d'Ar à l'état fondamental en fonction de z	94
Figure IV-27 : Densités de l'état excité $1s_5$ sans/avec prise en compte des phénomènes de diffusion et d'ionisation de type Penning	95
Figure IV-28 : Densités d'états excités $3p^5 4s$ ($1s_x$: $x=2, 3, 4, 5$) dans les 4 cas calculées au centre de réacteur	96
Figure IV-29 : Densités des états $3p^5 4s$ ($1s_x$, $x=2, 3, 4, 5$).....	98
Figure IV-30 : Densités des états excités $4p$ au centre du réacteur ($H/2$) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$	101
Figure IV-31 : Densités des états excités $3d$ au centre du réacteur ($H/2$) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$	101
Figure IV-32 : Densités des états excités $5s$ au centre du réacteur ($H/2$) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$	101
Figure IV-33 : Densités des états excités $5p$ au centre du réacteur ($H/2$) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$	101

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Poids statistiques g suivant l'état de charge et le cœur atomique ou ionique	47
Tableau III-2 : Données atomiques des 5 premiers niveaux d'énergie d'argon	47
Tableau III-3 : Poids statistiques g_c des configurations s, p, d, f suivant le cœur atomique	48
Tableau III-4 : Transitions électronique entre l'état fondamental et les niveaux $3p^54s, 5s$	48
Tableau III-5 : Transitions électroniques entre $3d_x-3p^6$ avec $x=1, \dots, 12$	49
Tableau III-6 : Transitions électroniques entre les configurations s - p	49
Tableau III-7 : Transitions électroniques entre les niveaux $3p^54p, 3p^55p$ et $3p^53d$	49
Tableau III-8 : Types de transitions	50
Tableau III-9 : Durée de vie de quelques niveaux d'énergie d'argon utilisés dans cette étude	57
Tableau III-10 : Exemple de fichier d'entrée du programme pour les cinq premiers niveaux	59
Tableau III-11 : Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN	60
Tableau III-12 : Paramètres des transitions permises suivant J. Vlcek et Bultel	61
Tableau III-13 : Exemple de fichier d'entrée pour cinq transitions	61
Tableau IV-1 : Sections efficaces de recombinaison radiative vers l'état fondamental (GS) et vers les 4 états $1s_x : x = 2, 3, 4, 5$	70
Tableau IV-2 : Section efficace d'excitations par impact électronique de GS - $1s_2$	71
Tableau IV-3 : Valeurs maximales des sections efficaces d'excitation par impact électronique de l'état fondamental (GS) vers les états $1s_x : x = 2, 3, 4, 5$	73
Tableau IV-4 : Sections efficaces de désexcitation des états $3p^54s (1s_3, 1s_4)$ vers l'état ($1s_5$) et les états $3p^54p (1p_y y=3, 4)$ vers l'état $3p^54s (1s_2)$	77
Tableau IV-5 : Coefficients de taux d'excitation (X_{ij})/désexcitation (X_{ji}) par impact électronique entre les états excités $4s$	79
Tableau IV-6 : Temps caractéristiques pour les quatre premiers états excités	82
Tableau IV-7 : Coefficients de taux d'excitation au centre de réacteur	87
Tableau IV-8 : Coefficients de taux d'excitation $3p^54s - 3p^54p$ au centre de réacteur (10^{-08})	88
Tableau IV-9 : Coefficients de taux d'excitation $3p^54s - 3p^55p$ au centre de réacteur (10^{-11})	88
Tableau IV-10 : Contribution des cinq premiers états excités dans la production des ions pour $N_{ion} = N_e = 3 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ et $T_e = 3 \text{ eV}$	90
Tableau IV-11 : Contribution relative de certains processus dans la production et la perte des états $3p^54s$	92
Tableau IV-12 : Températures électroniques T_e , les densités ioniques N_{ion} et les densités électroniques N_e dans les positions H/10, H/2 et 9H/10	100

ملخص:

تعتبر دراسة حركية البلازما أثناء ترسب الطبقات الرقيقة مهمة بسبب دورها في فهم تكوين الطبقات الرقيقة و خواصها الإلكترونية و الضوئية و البيزومترية؛ هاته الخواص لها العديد من التطبيقات في مختلف المجالات الصناعية. نتم في هذا العمل بدراسة التغيرات في المقاطع الفعالة ومعدلات معاملات العمليات الأولية، وتطور كثافات حالات الطاقة لذرة الأرجون و كذلك المساهمات النسبية للعمليات الأولية في الإسكان و فقد السكان لمختلف حالات الطاقة. لتحقيق هذا الهدف استخدمنا النموذج التصادمي الإشعاعي (CRM) ثم طبقنا نموذجنا على جهاز الرش المهبطي المغنطوي ذو التواتر المذياعي RF .

تظهر النتائج أن العمليات الإسكانية الرئيسية للحالات الذرية $3p^54s$ هي فقد الإثارة الإشعاعية للمستويات العليا حيث تمثل 77.69% و 65.75% و 81.72% و 36.17% للمستويات $1s_5$ و $1s_4$ و $1s_3$ و $1s_2$ على التوالي. مساهمة عملية الإثارة بالتصادم الإلكتروني انطلاقاً من الحالة الأساسية كبيرة، فهي 22.04%، 17.86% للحالات الطاقوية شبه المستقرة $1s_5$ و $1s_3$ و تمثل 31.89%، و 63.36% للحالات الطاقوية الرنانة $1s_4$ ، $1s_2$ على التوالي.

يعد التأين من النوع بينينغ (Ionization de type Penning) مهماً في تناقص كثافة الذرات في الحالات الطاقوية ($1s_3$ ، $1s_5:3p^54s$) الشبه المستقرة حيث يمثل 90% من عمليات الفقد، بينما لا يساهم تأثير الانتشار في التناقص إلا نسبة 5% تقريباً. بالنسبة للحالات الطاقوية الرنانة ($1s_2$ ، $1s_4:3p^54s$) يمثل عملية فقد الإثارة الإشعاعي أكثر من 99% من عمليات الخسارة؛ أما بالنسبة للعمليات الأخرى فتبقى أقل أهمية.

كما تظهر النتائج أن الخصائص المختلفة للبلازما ليست متماثلة فيما يتعلق بمركز المفاعل بسبب وجود المجال المغناطيسي عند الكاتود.

كلمات مفتاحية : النموذج التصادمي الإشعاعي، مستويات الطاقة، كثافة مستويات الطاقة، المقاطع الفعالة، الإنتقالات المشعة، التأين من نوع بينينغ (Penning)، ظواهر الانتشار، رش المغنطوي RF.

Résumé:

L'étude de la cinétique du plasma lors du dépôt de couches minces est importante en raison de son rôle dans la compréhension de la formation des couches minces et leurs propriétés électroniques, optiques et piézométriques ; ces propriétés ont de nombreuses applications dans divers domaines industriels.

Nous nous intéressons dans ce travail à l'étude des variations des sections efficaces et des taux de coefficients des processus élémentaires, à l'évolution des densités d'états excités d'Argon ainsi qu'aux contributions relatives des processus élémentaire dans le peuplement et le dépeuplement des différents états d'énergie. Pour cet objectif, nous avons utilisé un Modèle Collisionnel-Radiatif (CRM) puis nous avons appliqué notre modèle sur un pulvérisateur cathodique magnétron RF.

Les résultats montrent que les processus de peuplement principaux des états $3p^54s$ sont la désexcitation radiative des niveaux supérieures où ils représentent 77.69%, 65.75%, 81.72% et 36.17% pour les niveaux $1s_5$, $1s_4$, $1s_3$ et $1s_2$ respectivement. La contribution de l'excitation par impact électronique via l'état fondamental est importante, elle est 22.04 %, 17.86 % pour les états métastables $1s_5$ et $1s_3$ et elle est 31.89 %, et 63.36 % pour les états résonants $1s_4$, $1s_2$ respectivement.

L'ionisation de type Penning est importante dans le dépeuplement des états métastables $3p^54s$ ($1s_5$, $1s_3$) où elle représente 90% des processus de perte, l'effet de diffusion ne contribue que par environ 5%. Pour les états résonants $3p^54s$ ($1s_4$, $1s_2$), la désexcitation radiative représente plus de 99% des processus de perte. Pour les autres processus, ils sont moins importants.

Les résultats montrent également que les différentes propriétés du plasma ne sont pas symétriques par rapport au centre du réacteur en raison de l'existence du champ magnétique à la cathode.

Mots clés : Modèle Collisionnel-Radiatif, Niveaux d'énergie, Densités de niveaux, Sections efficaces, Transitions radiatives, Ionisation de type Penning, Phénomènes de diffusion, Pulvérisation magnétron RF.

Abstract:

The study of plasma kinetics during the deposition of thin films is important because of its role in understanding the formation of thin films and their electronic, optical and piezometric properties; these properties have many applications in various industrial fields.

In this work, we present a study of the variations of the cross sections and the rates of coefficients of the elementary processes in the evolution of excited state densities of Argon (Ar) as well as the relative contributions of the elementary processes in populating and depopulating of different energy states. For this objective, we used a Collisional-Radiative Model (CRM) and we applied our model on an RF magnetron sputtering.

The results show that the populating processes of the $3p^54s$ states are mainly the radiative de-excitation of the higher levels which represent 77.69%, 65.75%, 81.72% and 36.17% for the $1s_5$, $1s_4$, $1s_3$ and $1s_2$ levels respectively. The contribution of electron impact excitation via the ground state is significant since it represents 22.04% and 17.86% of the metastable states $1s_5$ and $1s_3$. Similarly it represents 31.89% and 63.36% of the resonant states of $1s_4$, $1s_2$ respectively.

Penning ionization is important in the depopulation of metastable $3p^54s$ ($1s_5$, $1s_3$) states, where it accounts for 90% of loss processes; the diffusion effect contributes only of about 5%. For the $3p^54s$ ($1s_4$, $1s_2$) resonant states, the radiative de-excitation represents more than 99% of the loss processes. Other processes are not important thus they are not studied.

The results also show that the various properties of the plasma are not symmetrical in respect to the center of the reactor due to the existence of the magnetic field at the cathode.

Keywords: Collisional-Radiative Model, Energy Levels, Level Densities, Cross Sections, Radiative Transitions, Penning Ionization, Diffusion Phenomena, RF Magnetron Sputtering.

Introduction générale

La vie scientifique actuelle connaît une immense croissance dans tous les domaines scientifiques notamment dans les aspects techniques et les applications technologiques. Les applications techniques admirables reviennent aux nombreuses connaissances scientifiques inventées en vertu du progrès considérable dans les sciences fondamentales et appliquées. La physique des plasmas s'est alors développée en intégrant toutes les avancées de la physique moderne. En termes de la compréhension de sciences de la matière, le plasma est parmi les domaines importants de la recherche scientifique grâce à un vaste champ d'intérêt et d'applications tel que la génération de l'énergie électrique dans les réacteurs de fusion thermonucléaire contrôlée, l'éclairage qui reposent souvent sur les lampes luminescentes, la gravure, l'amélioration des propriétés physiques des surfaces des matériaux et même dans les nanotechnologies. Les chercheurs se sont intéressés à l'étude du plasma : leurs propriétés électriques, radiatives et les effets des facteurs macroscopiques de manière expérimentale ou théorique. Pour les plasmas faiblement ionisés l'attention se focalise sur la description des processus collisionnels et radiatifs et leurs relations avec divers aspects de la physique atomique et rayonnement et les effets de ces processus sur la cinétique de plasma.

Le rayonnement, la physique des plasmas, la physique des surfaces, les procédés de dépôts de couches minces et leurs applications sont parmi les préoccupations de nos laboratoires de recherche LRPPS (Laboratoire de Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces, Université de Ouargla) et MESTEL (Laboratoire des Matériaux, Technologie des Systèmes Energétiques et Environnement, Université de Ghardaïa).

L'une des tendances majeures des sciences et des technologies d'aujourd'hui est la course à la miniaturisation [1]. La miniaturisation des dispositifs électroniques est un but de nombreuses études. Les films minces sont utilisés dans des applications industrielles avancées telles que la microélectronique, les semi-conducteurs, la nano-fabrication, les cellules solaires, les écrans plats.

Les méthodes d'élaboration des couches minces et les techniques correspondantes sont diverses et prometteuses. Ces techniques peuvent être classées en deux familles principales : les méthodes de dépôts par voie chimique (CVD) et les méthodes de dépôts physiques en phase vapeur (PVD), cette dernière était généralement intervenue un plasma hors équilibre dit « plasma froid » dans lequel des réactivités à basses températures sont obtenues. Dans de nombreux laboratoires, les systèmes de pulvérisation magnétron sont utilisés pour le dépôt de

couches minces. Ces couches minces ou nanomatériaux peuvent être synthétisés ou déposés par des techniques physiques comme l'évaporation, la pulvérisation.

La pulvérisation cathodique magnétron RF est parmi ces techniques, elle est utilisée au dépôt de couches minces ; son utilisation est très vaste dans de nombreux laboratoires et industries. Elle a fait l'objet de nombreuses études par des théories analytiques et des modèles numériques et en utilisant des techniques expérimentales [2]-[3]. Le plasma dans ces dispositifs n'est généralement pas à l'équilibre thermodynamique local (LTE) [4] ; en générale, les plasmas de laboratoire ne sont pas en équilibre thermodynamique complet et l'équilibre thermodynamique local est discutable. Dans les procédés de dépôt de couches minces, le degré d'équilibre et d'autres caractéristiques du plasma telles que la nature des espèces, les densités et les températures doivent être identifiés afin de comprendre l'apparition de divers phénomènes.

Le pulvérisateur est généralement constitué de deux électrodes à travers lesquelles une puissance électromagnétique est couplée dans un réacteur ; il est rempli d'un gaz inerte comme l'Argon [2]. Il s'agit de bombarder une ou plusieurs cibles par des ions positifs émanant d'un plasma magnétron, ces cibles composées des matériaux que l'on désire déposer. Les atomes éjectés de la cible sont ensuite transportés dans la phase gazeuse pour finalement se déposer sur un substrat situé à proximité. En plus de ses vitesses de dépôt élevées, de son faible coût de fonctionnement et de sa bonne reproductibilité, la pulvérisation magnétron permet d'obtenir des couches minces formées de plusieurs éléments simultanément. Le dépôt des couches minces est lié aux processus et aux réactions ayant lieu dans le plasma de pulvérisation cathodique magnétron. Il est donc indispensable d'approfondir la compréhension et d'expliquer les phénomènes physiques qui régissent le plasma dans la chambre de traitement. Le plasma dans ces systèmes de pulvérisation est typiquement hors équilibre thermodynamique local (ETL) et l'analyse des plasmas dans le cadre de l'ETL reste très controversée. Les données expérimentales montrent qu'ils ne peuvent être pas en équilibre thermodynamique local et par voie de conséquence un bon diagnostic des paramètres des plasmas tel que la densité et la température des électrons.

L'objectif visé dans ce travail est :

- L'étude des processus élémentaires dans le plasma à basse pression et basse température.
- Une application sur les pulvérisations cathodiques magnétron.
- La modélisation numérique basée sur le modèle CR pour déterminer les densités de différents états énergétiques et la contribution relative des différents processus dans le

peuplement et le dépeuplement des niveaux atomiques et la redistribution spatiale dans le réacteur.

Dans ce but, nous allons élaborer un programme numérique suivant un algorithme multi-pas à la base de la méthode itérative Gauss-Seidel.

La connaissance des propriétés électriques et radiatives du plasma nécessite un calcul préalable de toutes les densités des particules présentes dans le plasma.

Dans ce travail, la condition est amenée en premier lieu, à discuter la validité de l'équilibre thermodynamique local des plasmas de pulvérisation. En second lieu, il est demandé:

- 1- De déterminer les données atomiques nécessaires à notre étude de différentes littératures.
- 2- De mettre au point un modèle CR qui tient en compte les processus radiatifs et collisionnels. Le modèle exige un tri parmi tous les processus et la désignation de ceux qui seraient négligeables suivant l'approximation effectuée.
- 3- De résoudre numériquement les équations couplées des populations des niveaux atomiques présents dans le plasma avec un programme Fortran. Le programme élaboré peut calculer les populations des états atomiques et ioniques dans le cadre du modèle CR mis en point.

Pour mener à bien notre sujet, nous avons divisé le travail en quatre chapitres, premièrement, nous décrivons le plasma des décharges électriques et ses caractéristiques, les techniques de déposition, le système de pulvérisation cathodique et ses différents types et les couches minces et leurs applications.

Tandis que dans le second chapitre nous allons présenter les éléments statistiques de plasmas, le degré d'équilibre thermodynamique, les fondations théorétiques du modèle CR et les processus élémentaires incorporés dans ce modèle.

Troisièmement, nous allons présenter la structure atomique de l'argon, les processus élémentaires et réactions chimiques associées et les paramètres caractéristiques dans le plasma, les collisions et les sections efficaces et les taux de réactions caractéristiques. En outre, nous allons présenter la description du modèle CR et dans le cadre de modélisation numérique nous avons élaboré un programme numérique pour le traitement du système d'équations de la forme matricielle. Le programme numérique lit les données atomiques nécessaires et les conditions initiales et il calcule ou introduit les différentes sections efficaces et les coefficients de taux de réactions associés aux processus considérés dans le pulvérisateur cathodique magnétron.

Le dernier chapitre va être consacré à la présentation des résultats obtenus, la discussion de ces résultats et la compréhension globale des cinétiques des espèces (électrons, ions, métastables...) :

Enfin, une conclusion générale synthétise les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :
Plasmas des décharges
électriques, couches minces
et déposition

Chapitre I. Plasmas des décharges électriques, couches minces et déposition

I.1 Introduction

Les systèmes de pulvérisation magnétron sont actuellement produits pour les dépositions des couches minces dans de nombreux laboratoires et ils sont utilisés dans une grande industrie pratique, par exemple : microélectronique, semi-conducteurs, génie des matériaux. Ces systèmes sont basés sur une cathode à travers laquelle la puissance électromagnétique est couplée dans un réacteur, qui contient un gaz inerte comme l'argon. Le rendement de pulvérisation cathodique a fait l'objet de nombreuses études expérimentales J. Kousal et al. [5], L. Maaloul et al. [6] N. Benchiheb et al. [7], théoriques et avec des modèles numériques P. Sigmund [8], S.A. Schwartz, C.R. Helms [9].

I.2 Plasmas

La matière qui constitue notre environnement proche existe essentiellement sous forme solide, liquide ou gazeuse. Au-delà de ces trois états, à haute et à basse températures, deux nouvelles formes les « gaz quantiques » et les « gaz ionisés », ces formes se distinguent par l'apparition d'une grande diversité de phénomènes physiques :

- à très basse température, les états supraconducteur, superfluide ainsi que les condensats de Bose-Einstein présentent une richesse de comportements associée aux corrélations et aux phénomènes d'échange et de cohérence quantiques ;
- à très haute température, la dissociation puis l'ionisation conduisent à la création de populations d'ions et d'électrons libres et ces charges libres induisent un comportement collectif, non-linéaire, chaotique et turbulent. On appelle « plasma » ou « gaz ionisé » cet état exotique de la matière contenant une fraction significative de charges libres ; l'ensemble des concepts, méthodes et résultats propres à l'étude de cet état de la matière constitue la « physique des plasmas ».

La physique des plasmas intègre les connaissances de nombreux domaines de la physique, tels que la physique statistique, la dynamique hamiltonienne, l'électrodynamique relativiste, les physiques atomique, moléculaire et nucléaire, Rayonnement ; réciproquement, de nombreux concepts et méthodes, issus de recherches fondamentales en physique des plasmas, ont été intégrés par d'autres disciplines, plus particulièrement en physique non-linéaire, chaos et turbulence, interaction champs-particules et théories des instabilités [10].

I.2.1 Types de plasmas et leurs grandeurs caractéristiques

I.2.1.1 Grandeurs caractéristiques des plasmas

Les grandeurs caractéristiques jouent un rôle important en physique des plasmas, en plus, elles peuvent être utilisées comme des unités pour le calcul et pour la présentation des résultats. Elles permettent aussi de donner une idée plus ou moins précise sur le comportement du système physique [11], ainsi de distinguer les différents types de plasma.

Dans nos plasmas réactifs qui sont des milieux faiblement ionisés ou partiellement ionisés dans certains cas, le taux d'ionisation ainsi que les taux d'excitation restent naturellement très inférieurs à 1, généralement de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} .

- Le degré d'ionisation d'un gaz est défini par le rapport :

$$\alpha_{ion} = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad (\text{I-1})$$

où n_i et n_n sont les densités volumiques des particules ionisées et neutres.

- Le taux d'excitation est défini comme le rapport de la densité des particules excitées à la somme de la densité des particules neutres excitées et non excitées.

$$\alpha_{exc} = \frac{n^*}{n^* + n} \quad (\text{I-2})$$

où n^* et n sont les densités volumiques des particules neutres excitées et non excitées.

- La fréquence plasma est une fréquence fondamentale qui intervient à tout instant dans la physique des plasmas. La fréquence plasma électronique ω_{pe} est définie par :

$$\omega_{pe} = \left(\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e} \right)^{1/2} \quad (\text{I-3})$$

Pour un plasma d'une seule espèce d'ion, la fréquence plasma ionique ω_{pi} est définie par :

$$\omega_{pi} = \left(\frac{e^2 n_i}{\epsilon_0 M} \right)^{1/2} \quad (\text{I-4})$$

où n_e et n_i sont les densités des électrons et des ions, m_e et M sont la masse de l'électron et de l'ion, respectivement, e est la charge élémentaire et ϵ_0 est la permittivité du vide [12].

Dans les conditions de pulvérisateur cathodique magnétron RF (13.56 MHz), on a :

$$\omega_{pi}^2 \ll \omega_{rf}^2 \ll \omega_{pe}^2 \quad (\text{I-5})$$

Les électrons répondent instantanément à la tension RF tandis que les ions sont quasiment immobiles. En général, les électrons sont les particules dont les mouvements désordonnés les plus rapides.

- La longueur caractéristique d'écrantage de Debye λ_D est définie :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_e e^2}} \quad (\text{I-6})$$

n_e : la densité électronique.

T : la température de plasma.

En remplaçant les constantes fondamentales par leurs valeurs, on obtient [13] :

$$\lambda_D \approx 6.9 \sqrt{\frac{T}{n_e}} \quad [\text{CGS}] \quad (\text{I-7})$$

pour n_e en cm^{-3} , et T en Kelven.

- La longueur de Landau r_0 est définie par la relation :

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \quad (\text{I-8})$$

C'est la distance pour laquelle l'énergie potentielle d'interaction binaire entre les électrons est égale à leur énergie cinétique moyenne $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température [13]. On calcule la longueur de Landau pour caractériser l'interaction binaire proche.

I.2.1.2 Libre parcours moyen

Le libre parcours d'une particule test, interagissant avec une population de particules cibles, est défini comme la distance parcourue par cette particule test entre deux collisions ou réactions successives. Le libre parcours moyen de la réaction est donc relié à la section efficace et à la densité de particules cibles n_B à travers la relation [10] :

$$l = \frac{1}{\sigma n_B} \quad (\text{I-9})$$

I.2.2 Plasma de décharge

La compréhension et la caractérisation des plasmas de décharge sont actuellement l'un des problèmes les plus pertinents des chercheurs scientifiques. Leur apparition continue dans les applications biomédicales, les lampes lumineuses, l'amélioration des propriétés physiques des surfaces des matériaux et la nanotechnologie.

I.2.2.1 Décharge électrique et ses caractéristiques

Les gaz dans leur état normal sont des isolants électriques. Cela tient au fait qu'ils ne contiennent pas de particules chargées libres mais seulement des particules neutres.

Cependant, si on leur applique des champs électriques assez intenses, ils deviennent conducteurs ; les phénomènes complexes qui se produisent alors portent le nom de décharge dans les gaz : ils sont dus à l'apparition d'électrons et d'ions libres et d'atomes et molécules dans des états excités. Parmi les régimes de décharge on peut citer : Décharges électriques dans les gaz ; Décharge à courant continu (DC) ; Décharge luminescente (Glow Discharges) ; Décharge radio fréquence (RF) ; Décharges micro-ondes. Chaque type de décharge est caractérisé par : la tension appliquée, la puissance appliquée (la puissance fournie par le générateur), les champs électrique et magnétique, le gaz utilisé, la pression...

I.2.2.2 Paramètres de base de plasma

Un milieu plasma est caractérisé par plusieurs paramètres internes parmi lesquels le potentiel plasma, le potentiel flottant, la longueur de Debye, la fréquence plasma, la longueur de Landau, le rayon de la sphère ionique, le paramètre de couplage, le champ électrique, la pression, la température, le flux, la puissance.

Le plasma est aussi caractérisé par les paramètres de base suivants :

- la densité des particules neutres ;
- la densité d'électrons et d'ions, dans l'état quasi-neutre du plasma ces densités sont identiques et appelées la densité du plasma. La densité des plasmas de laboratoire est de l'ordre de $10^3 - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$;
- la distribution des particules neutres, des ions et des électrons ;
- la température plasma, liée à son énergie moyenne [7].

I.2.2.3 Colonne positive

Le champ électrique est constant même s'il a une relativement faible valeur. Typiquement pour un tube de laboratoire, sa valeur est de l'ordre du volt par mètre. Cependant, la valeur du champ est juste suffisante pour maintenir la colonne par des processus que nous allons voir en détail dans les paragraphes suivants. C'est une région non nécessaire à la maintenance de la décharge, mais qui peut occuper une grande partie du tube si la longueur de celui-ci est largement supérieure à ses dimensions latérales. C'est cette région qui fournit une lumière uniforme que l'on exploite dans les lampes à décharge. Les ordres de grandeur des densités

électroniques et de la température électronique sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{16} électrons/m³ et 0.5 à 2 eV, respectivement.

Schottky adopte les hypothèses suivantes pour la colonne positive :

- Le plasma est contenu dans un tube cylindrique de rayon R, de longueur très largement supérieure à R.
- L'énergie cinétique des particules lourdes est constante dans l'espace et dans le temps.
- Un champ électrique stationnaire uniforme **E** parallèle à l'axe du tube règne dans le plasma. Il est imposé par le circuit d'alimentation externe.
- Les propriétés du plasma sont homogènes dans la direction de l'axe du tube et indépendantes du temps.
- La production de particules chargées a lieu par des chocs ionisants électron - neutre à partir du niveau fondamental des neutres.
- La disparition des particules chargées a lieu par diffusion ambipolaire parfaite et recombinaison sur la paroi.

Ce modèle est valable lorsque le libre parcours moyen des particules est petit devant les dimensions de la décharge ainsi que pour une faible densité électronique. Dans ce cas, il y aura interaction entre ces particules, notamment entre les particules chargées qui sont affectées par le phénomène de diffusion ambipolaire. Le modèle de Schottky repose sur la neutralité électrique [14].

I.2.2.4 Gaines ioniques (Critère de BOHM) dans les plasmas faiblement ionisés

Une gaine est une structure non-neutre, à la frontière du plasma, qui permet de préserver la quasi-neutralité à l'intérieur du plasma en réglant les flux à sa périphérie.

La transition plasma-gaine n'est pas brutale mais implique l'existence d'une deuxième structure intermédiaire appelée « la pré-gaine ». Le rôle de cette pré-gaine est d'assurer un transfert d'impulsion, de la population électronique vers la population ionique, afin que la vitesse d'entrée des ions dans la gaine soit de l'ordre de grandeur de la vitesse acoustique ionique.

Au seuil de la gaine la densité chute d'un facteur ~ 2 et le potentiel de la quantité $\sim kT_e/2e$ (Figure I-1). Dans le plasma, la vitesse de l'écoulement ionique devait rester inférieure à la vitesse acoustique ionique et qu'à l'entrée de la gaine, la vitesse ionique doit être supérieure à cette vitesse acoustique ionique ou vitesse de BOHM [10].

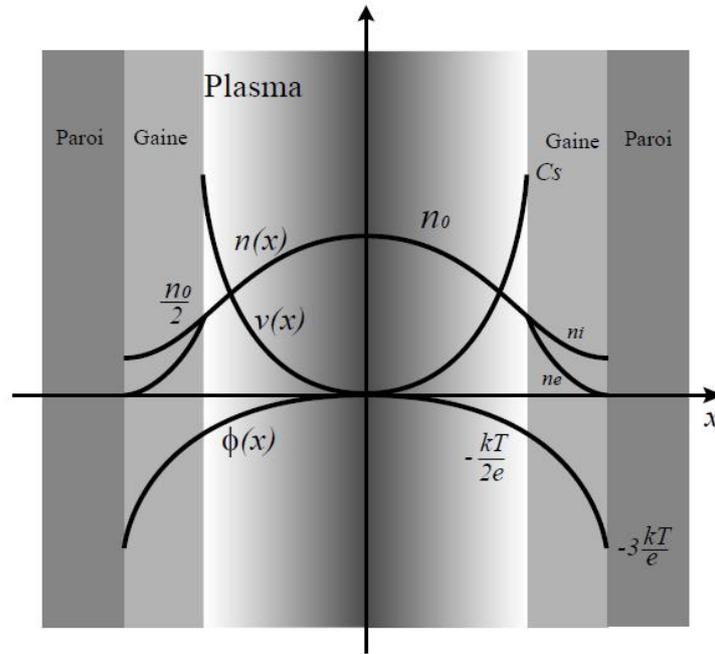


Figure I-1 : Structure typique d'un plasma de décharge [10]

I.2.2.5 Réactions avec la paroi

Les parois et les surfaces peuvent être soumises à un flux de particules et d'espèces chimiques diverses. Dans ce cas, elles sont le siège d'un grand nombre de réactions qui peuvent résulter soit en une modification chimique de la surface (recombinaison, passivation, oxydation, nitruration, ...), soit en une érosion de la paroi (gravure), soit enfin en formation de film mince (dépôt). Dans les plasmas froids hors équilibre à faible pression (de l'ordre du mTorr), les réactions de recombinaison à la surface sont plus importantes que les réactions de recombinaison dans le volume gazeux [15].

I.2.2.6 Émission secondaire

En effet, les électrons et les ions sont perdus à chacune des électrodes et sur toute la surface de l'enceinte. Pour maintenir un état stationnaire de décharge, il faut donc qu'il existe dans la décharge une ionisation permettant de générer des paires électron-ion.

L'explication doit être recherchée vers l'émission électronique secondaire qui peut se produire quand une particule (électron, ion, atome à l'état stable ou métastable) percute une surface, le phénomène de bombardement électronique se produit sur l'anode et les parois de la chambre et non sur la cathode, le phénomène du bombardement ionique se produit sur la cathode.

Quoi qu'il en soit, l'énergie des électrons secondaires émis par bombardement électronique ou ionique ne dépasse pas quelques dizaines d'eV.

Ces phénomènes permettent de fournir à la fois des électrons et de l'énergie, mais l'émission électronique secondaire qui se produit à la cathode est la plus importante pour l'entretien de la décharge. En effet, c'est au sein de l'espace sombre cathodique que les électrons sont suffisamment énergétiques, après accélération sous l'influence du champ électrique, pour ioniser les atomes du gaz présent (argon) et ainsi permettre d'entretenir la décharge par un bombardement ionique et une émission électronique cathodique secondaire continue. Si l'anode est amenée à une distance inférieure à deux fois la longueur de l'espace sombre cathodique, ce dernier est perturbé puis disparaît, la décharge cesse et plus aucun phénomène lumineux n'est observé [16].

I.2.3 Pulvérisation cathodique

I.2.3.1 Pulvérisation cathodique continue

La pulvérisation cathodique diode continue est un procédé de dépôt se déroulant dans un dispositif appelé le pulvérisateur cathodique composé d'une enceinte à vide dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes distantes de quelques centimètres. La cathode sur laquelle le matériau à pulvériser et l'anode sur laquelle se trouve le substrat [17].

Statistiquement, il y a toujours quelques électrons libres présents initialement dans le gaz de la chambre, sous la différence de potentiel appliquée, ils subissent des collisions avec les espèces neutres du gaz, et créent des ions et des électrons et par la suite un plasma par effet d'avalanche. Une fraction des ions qui atteignent la cathode provoque une émission d'électrons secondaires qui à leur tour provoquent une ionisation des espèces neutres. Lorsque la différence de potentiel entre les électrodes permet que le nombre d'électrons secondaires émis soit égal au nombre d'ions produits, la décharge plasma s'entretient. C'est au niveau de la cathode qu'a lieu la pulvérisation, provoquée par les cations attirées électriquement par le pôle négatif [18]. Cette technique permet le dépôt de matériaux conducteurs, simples ou composés, sur tous types de substrats [18].

I.2.3.2 Procédé diode RF

Dans le procédé diode RF, les sources électriques sont périodiques généralement de type radiofréquence (RF) de 100 kHz à 100 MHz de fréquence. La fréquence RF 13.56 MHz est considérée la meilleure fréquence appliquée dans cette gamme où les ions restent quasi-statiques par rapport aux électrons à cause de la différence de la masse entre eux et ils ne répondent qu'au champ moyen. Les électrons se distinguent par leur grande mobilité qui leurs

permet de suivre le signal instantané qui correspond à la somme du potentiel d'auto-polarisation et du signal alternatif.

La pulvérisation cathodique en mode radiofréquence RF à une zone de décharge composée du plasma électriquement neutre (du point de vue macroscopique) et faiblement ionisé dans les gaines ($n_i \neq n_e$).

Pour une décharge radiofréquence avec couplage capacitif, le profil de densité ionique est typiquement constant lors d'un cycle RF, les ions ne peuvent pas répondre à l'oscillation rapide de champ électrique. La fréquence RF appliquée est de l'ordre de 10^7 Hz, la fréquence électronique de plasma $f_{pe} = \omega_{pe}/2\pi$, est de l'ordre de 10^8 Hz et la fréquence ionique de plasma $f_{pi} = \omega_{pi}/2\pi$ est seulement de l'ordre de 10^6 Hz [12].

Les décharges radiofréquence à couplage capacitif sont utilisées comme sources d'espèces réactives neutres (atomes, radicaux, molécules excitées) et ionisées (ions positifs et négatifs) générées à basse pression (entre environ 10^{-1} Pa et 10^3 Pa). Les propriétés chimiques et aussi énergétiques de ces plasmas froids sont utilisées dans des procédés de traitement et/ou de modification de l'état de surface de matériaux et aussi pour le dépôt des couches minces ainsi que la gravure [14].

I.2.3.3 Pulvérisation cathodique magnétron

L'effet magnétron est obtenu par l'implantation de deux aimants permanents de polarité inverse situés derrière la cible, de telle sorte que l'action combinée du champ électrique \mathbf{E} et du champ magnétique \mathbf{B} qui permettent de confiner les électrons au voisinage de la cathode. Les deux champs donnent aux électrons des trajectoires circulaires autour des lignes de champ magnétique [19].

La décharge est maintenue par une alimentation par tension en mode RF. Des études sur la tension de décharge en fonction de la pression de gaz et du champ magnétique pour le même système sont rapportées dans les travaux de Z. Ballah et F. Khelifaoui [20], [21]. La présence d'un volume continu fermé, généralement annulaire ou presque annulaire, parcouru par les lignes de champ magnétique, lignes qui croisent aux deux extrémités la surface de l'électrode qui se trouve au potentiel négatif.

La pulvérisation cathodique magnétron emmène à élaborer les revêtements désirés et réalise des couches minces convenables. La technique de pulvérisation magnétron réactive offre de nombreux avantages tels que : un grand choix de composition des couches minces déposés, une basse température de dépôt [22]. Le fonctionnement de magnétrons en RF est un outil

utilisé pour l'isolation des cibles et pour la pulvérisation des gaz réactifs [23]. Le plasma de pulvérisation cathodique a une haute densité électronique de l'ordre 10^9 - 10^{12} cm^{-3} .

I.3 Couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (l'épaisseur) a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres [18] (de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres). Une couche mince est toujours solidaire à un support sur lequel elle croît, que l'on appelle substrat. Comme celui-ci possède ses propres caractéristiques physico-chimiques, les propriétés finales de la couche mince seront fortement influencées par la nature du substrat et la méthode de dépôt.

Les étapes de formation et croissance des couches minces sont :

- 1- Création de l'espèce à déposer.
- 2- Transfert de l'espèce à déposer.
- 3- Croissance de la couche sur le substrat.

I.3.1 Propriétés des couches minces

Les propriétés des couches minces sont différentes de manière significative de celles des corps massiques. La dimension géométrique réduite de couche mince explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. Quant aux nano-systèmes, on s'aperçoit qu'ils ont des propriétés « intermédiaires » entre celles des atomes et molécules et celles des solides [1]. C'est donc tout un nouveau domaine de recherches qui s'ouvre au monde scientifique et représente un challenge technologique dans lequel de nombreux chercheurs investissent massivement dans la maîtrise de cette technologie. Ces techniques sont prometteuses pour l'utilisation dans différents domaines tels que l'effet photovoltaïque, la piézoélectricité, l'optoélectronique...

I.3.2 Méthodes et techniques de dépôt de couches minces

Les méthodes d'élaboration de couches minces sont très variées. Les principales méthodes utilisées pour élaborer des couches minces sous vide sont les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

I.3.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) est beaucoup utilisé pour élaboration d'une couche mince, dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Dans le dépôt CVD, les différents constituants de la phase gazeuse sont transportés par un courant gazeux et réagissent chimiquement à la surface du substrat sous l'effet d'une source d'énergie sur ce dernier (chauffage, irradiation,...). Cette méthode est largement utilisée pour le dépôt des couches minces isolantes, diélectriques ou semi-conductrices [18].

Afin d'augmenter la vitesse de dépôt et de réduire la température de traitement, plusieurs méthodes importantes existent :

- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD)
- Photo-CVD (Photon-enhanced CVD).
- Une autre technique de dépôt par plasma micro-ondes adaptée aux objectifs de dépôt de couches minces de silicium à grande vitesse sur une grande surface, c'est la technique de plasma matriciel distribué à résonance cyclotronique électronique (MDECR : Matrix Distributed Electron Cyclotron Resonance) [24].

I.3.2.2 Dépôt physique en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) est une technique qui repose sur l'évaporation sous vide des matériaux sources qu'on souhaite utiliser pour le revêtement. L'utilisation de cette technologie devient intéressante à cause d'obtention de revêtements de bonne qualité, de larges gammes de matériaux pouvant être déposés et de larges gammes d'applications (par exemple: résistance à l'usure, résistance à la corrosion, électroniques et optiques). Cependant, un inconvénient est que le dépôt de géométries très complexes ne peuvent pas être recouvertes uniformément [25]. On peut citer : L'Ablation laser pulsé ; Pulvérisation cathodique.

I.3.3 Applications des couches minces

Les couches minces sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines. Parmi ces applications il y a:

I.3.3.1 Photovoltaïque

La deuxième génération des cellules solaires est basée sur les couches minces. Les couches très minces qui constituent les cellules ($\sim 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur) permettent une faible consommation de matière.

Les cellules solaires photovoltaïques à base de couches minces de silicium (amorphe et microcristallin) sont prometteuses. Plusieurs techniques sont utilisées pour le dépôt de la couche active (couche intrinsèque) de ces cellules. La contribution au prix du matériau actif est considérablement réduite, mais il faut obtenir des rendements suffisants ($\sim 10\%$) pour une utilisation industrielle [26].

Il existe plusieurs procédés de fabrication de cellules solaires. Entre ces méthodes, les techniques assistées par plasma sont parmi les plus efficaces dans la fabrication de cellules solaires. Ces procédés de fabrication réduisent considérablement le coût de production et nécessitent très peu d'énergie.

I.3.3.2 Microélectronique

Comme l'industrie de la microélectronique croît de façon exponentielle, la fabrication des processus de couche mince devient un point de préoccupation essentiel [27]. La PVD a eu beaucoup de succès dans les applications de la microélectronique, nous pouvons citer [19]:

- la possibilité de déposer tous les films conducteurs couramment utilisés pour les interconnexions,
- la reproduction aisée de la composition de la cible utilisée dans les films déposés,
- des vitesses de dépôt suffisamment élevées pour les besoins de fabrication en microélectronique,
- les caractéristiques des films obtenus (pureté, microstructure, conductivité électrique, rugosité de surface, adhérence sur les oxydes) qui répondent aux exigences de la microélectronique,
- la bonne uniformité des films déposés.

I.3.3.3 Nano-systèmes et couches nano-structurées

Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre un et quelques centaines de nanomètres. Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nanoscopiques [1]. Plus précisément, la nanoscience est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire. Les propriétés de ces matériaux

significativement différents de celles à plus grande échelle [1]. Les nanotechnologies sont la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique [1].

Dans le domaine des nanotechnologies, la séparation temporelle entre sciences fondamentales et appliquées est très réduite. À cette échelle, il n'est pas possible de distinguer entre les propriétés physiques et chimiques des nano-systèmes, qui dépendent fortement de la manière dont ils sont synthétisés, les arrange et les exploite. L'interaction entre sciences et technologies doit donc être étroite. Recherches fondamentales et appliquées sont menées en parallèle. Cette interaction doit aussi avoir lieu entre tous les acteurs des diverses disciplines impliquées. Il est plus productif de les amener à travailler ensemble, sur des thèmes communs. C'est une des raisons pour lesquelles les équipes travaillant sur ces sujets doivent être pluridisciplinaires [1].

De nombreux matériaux nano-structurés sont actuellement étudiés pour leurs applications potentielles dans les cellules solaires. Les couches nano-structurées dans les cellules solaires en couches minces offrent trois avantages importants. Premièrement, en raison de réflexions multiples, le chemin optique efficace pour l'absorption est beaucoup plus grand que l'épaisseur réelle du film. Deuxièmement, les électrons et les trous générés par la lumière doivent parcourir un chemin beaucoup plus court et les pertes par recombinaison sont donc considérablement réduites. En conséquence, l'épaisseur de la couche absorbante dans les cellules solaires nano-structurées peut être aussi mince que 150 nm au lieu de plusieurs micromètres dans les cellules solaires traditionnelles à couches minces. Troisièmement, la bande interdite d'énergie de différentes couches peut être adaptée à la valeur de conception souhaitée en variant la taille des nanoparticules. Cela permet une plus grande flexibilité de conception dans les couches d'absorbeur et de fenêtre dans les cellules solaires [28].

Chapitre II :
Fondement théorique du
Modèle Collisionnel-Radiatif

Chapitre II. Fondement théorique du Modèle Collisionnel-Radiatif

II.1 Introduction

Le développement d'un modèle étudiant le plasma de décharge de manière plus rigoureuse et réaliste doit tenir compte des multiples collisions se produisant entre ces constituants et doit tenir compte des processus élémentaires (élastiques, inélastiques, réactifs), des réactions associées ainsi que le transport des particules. Les énergies internes sont essentiellement constituées par les énergies internes des particules qui les constituent, ce qui les apparentent aux gaz parfaits. Il existe trois modèles très répandus dans la communauté de la physique des plasmas pour les estimations des paramètres du plasma, à savoir Modèle Coronal (MC), le modèle d'ETL et le modèle CR. Le MC est mieux utilisé pour les régimes des plasmas de faible densité électronique (10^{10} cm^{-3}) et ETL pour les régimes des plasmas élevés de haute densité (10^{15} cm^{-3}).

Le modèle CR est un modèle applicable dans le régime de densité intermédiaire qui fournit une approche systématique pour combler le fossé entre le MC et ETL.

II.2 Eléments statistiques des plasmas

On considère un système de N particules contenues dans un volume V . Au cours du temps, les N particules se déplacent dans l'espace et leurs vitesses peuvent être modifiées en raison des forces extérieures qui leur sont appliquées [29].

II.2.1 Espèces dans un plasma

Un plasma est un système thermodynamique qui comprend des atomes, des molécules électriquement neutres, des particules chargées (électrons, ions positifs, ions négatifs), et des photons. Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques, du fait de leur masse relative très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite que les autres espèces et ils sont par conséquent les premiers à emmagasiner l'énergie du champ électrique qui leur permettra ensuite d'exciter, de dissocier et d'ioniser le milieu gazeux [15]. Les ions positifs résultent d'un processus d'ionisation, les ions négatifs résultent d'un processus de capture d'un électron ; le rayonnement est constitué par un ensemble d'entités élémentaires transportant de l'énergie appelée quanta ou photons. Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des atomes aux états excités, ils sont donc d'énergies ou des spectres de raies bien définies.

II.2.2 Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann fournit l'évolution spatio-temporelle de la fonction de distribution des vitesses des particules « a ». Elle s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} f_a(r, v, t) + (\mathbf{v} \cdot \nabla_r) f_a(r, v, t) + \left[\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v \right] f_a(r, v, t) = \left(\frac{\partial f_a}{\partial t} \right)_{coll} \quad (\text{II-1})$$

$f_a(r, v, t)$ est la fonction de distribution de l'espèce « a » à la position r et la vitesse v à un instant t dans un élément de volume ($d^3r d^3v$) de l'espace des phases. $f_a(r, v, t) d^3r d^3v$ présente le nombre de particules de l'espèce « a » se trouvant autour du point (r, v) au temps t . les espèces « a » peuvent être tout aussi bien des électrons, des atomes ou des ions.

Le premier membre de l'équation (II.1) décrit :

- $\frac{\partial}{\partial t} f_a(r, v, t)$: Terme de variation temporelle,
- $(\mathbf{v} \cdot \nabla_r) f_a(r, v, t)$: Terme de diffusion spatiale qui fait tendre le système vers son état homogène,
- $\left[\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v \right] f_a(r, v, t)$: Terme traduisant l'action des forces extérieures sur les particules,

Le deuxième terme du membre de droite de l'équation $\left(\frac{\partial f_a}{\partial t} \right)_{coll}$ est le terme de collision qui rend compte de la variation de la fonction de distribution sous l'effet des collisions avec les neutres [30]. C'est l'approche la plus précise mais la moins praticable.

Dans les conditions de décharge, le degré d'ionisation est inférieur à 10^{-5} . Pour ces faibles degrés d'ionisation, l'équation de Boltzmann ne prend pas en compte les interactions de longue portée entre les particules chargées, mais elle suppose que les collisions sont ponctuelles et instantanées, représentant une bonne approximation pour décrire le transport des électrons et des ions, et leurs collisions avec les neutres.

On peut citer, les fonctions de distribution de l'énergie électronique dans les cas suivant :

- a- Fonction distribution maxwell-Boltzmann ;
- b- Fonction distribution Druwestien;

II.2.3 Classification des plasmas

Les relations entre processus atomiques dans les milieux plasma sont généralement dictées par la valeur des paramètres plasma (n_e, T_e). La densité des plasmas de décharges appliquées au traitement de surfaces (pulvérisation, gravure, déposition) varie de 10^8 à 10^{12} cm^{-3} (typiquement 10^{10} cm^{-3}) et la température électronique peut varier de 0.1 à 10 eV (typiquement 1 eV) [15]. En général, on peut classer les plasmas à la lumière de ces grandeurs

caractéristiques et les dimensions des récepteurs entourés, ces grandeurs donnent une idée sur le comportement du système physique. Selon l'approche utilisée pour simuler les plasmas de décharges, on peut distinguer le modèle cinétique, le modèle particulaire, le modèle fluide et le modèle hybride.

Le modèle du plasma cinétique classique repose sur la triple inégalité :

$$l \gg \lambda_D \gg \bar{d}_e \gg r_0 \quad (\text{II-2})$$

où : l le libre parcours moyen, λ_D est la longueur de Debye, \bar{d}_e est distance moyenne entre électrons, r_0 est la longueur de Landau [31]. L'inégalité $r_0 \ll \bar{d}_e$ indique que les effets de corrélation sont négligeables et $\bar{d}_e \ll r_0$ signifie qu'il y a un grand nombre d'électrons dans la sphère de Debye [15].

On situe généralement les plasmas cinétiques à l'intérieur du domaine :

$$n_e \leq 10^{25} \text{ cm}^{-3} \quad 4000\text{K} \leq T_e \leq 10000\text{K}$$

Citons, parmi ces plasmas : les arcs et les décharges électriques dans une large gamme de pression, la couronne solaire et certaines couches de l'ionosphère [31].

Les régimes de fluide quasi continu correspondant au cas $l \ll h$ où h est la dimension du récipient; l'allure des trajectoires des molécules est représentée sur la Figure II-1a. On voit que les molécules subissent presque uniquement des collisions entre elles, et très rarement des collisions contre les parois [13]. On peut aussi caractériser le plasma de décharge directement à partir des grandeurs moyennes: densité, vitesse moyenne, énergie moyenne, etc. [15].

Les régimes moléculaires correspondant au cas opposé $h \ll l$; les trajectoires des particules ont l'aspect représenté sur la Figure II-1b. On voit que les collisions entre deux molécules à l'intérieur de l'enceinte sont très rares. Les molécules vont essentiellement d'une paroi à l'autre [13].

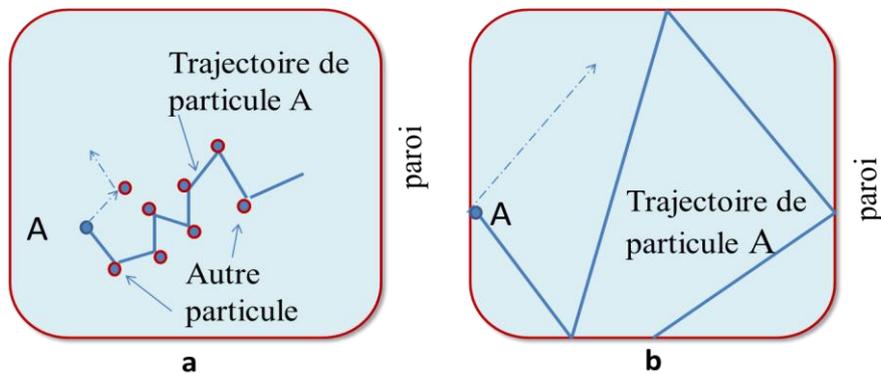


Figure II-1 : Interactions gaz-récipient : a) Régime de fluide $l \ll h$, b) Régime moléculaire $h \ll l$ [13]

Le dernier modèle est le modèle hybride qui est décrit par une combinaison du modèle fluide et du modèle Monte-Carlo. Le premier inclut la majorité des électrons à faible énergie ; le deuxième groupe est composé par les électrons énergétiques accélérés en présence du champ électrique.

II.2.4 Lois d'équilibre

La loi de Maxwell établit la distribution des vitesses $f(v)$ pour chaque espèce de particules :

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^3 e^{-\left(\frac{mv^2}{2T} \right)} \quad (\text{II-3})$$

où v est la vitesse de particule, le paramètre T est la température et m est la masse de la particule.

Elle s'écrit en fonction de l'énergie E [32] :

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{E^{1/2}}{T^{3/2}} e^{-\left(\frac{E}{T} \right)} \quad (\text{II-4})$$

où $E = 1/2 mv^2$

Pour une espèce donnée dans un état d'ionisation donné, la loi de Boltzmann donne la répartition de la densité de population des états excités par rapport à celle de l'état fondamental :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp \left[-\frac{E_j - E_0}{k_B T} \right] \quad (\text{II-5})$$

où N_0 est la densité des atomes à l'état fondamental d'énergie E_0 , et N_j est la densité des atomes à l'état excité d'énergie E_j , avec g_j et g_0 les poids statistiques (ou dégénérescence) correspondants [33].

La loi d'équilibre d'ionisation thermique donne la balance entre l'ionisation par collisions contre la recombinaison entre électrons et ions, les propriétés de cet équilibre sont décrites dans le cas simple d'un gaz monoatomique par une formule établie en 1920 par l'astrophysicien M. N. Saha :

$$\frac{N_{ion} N_e}{N_0} = \frac{g_e g_{ion}}{g_0} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{-E_{ion}}{k_B T} \right] \quad (\text{II-6})$$

où m_e est la masse de l'électron, k_B la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck, g_e , g_{ion} et g_0 sont les poids statistique respectifs de l'électron, de l'ion et de l'atome neutre dans les états fondamentaux ; E_{ion} est l'énergie d'ionisation de l'espèce neutre à partir de l'état fondamental [13].

La loi de Dalton décrit la pression totale du plasma qui est reliée aux températures T_i de chacune des catégories (i) de particules du milieu par l'intermédiaire de la densité n_i de ces particules:

$$p = \sum_i k_B T_i n_i \quad (\text{II-7})$$

Le plasma étant globalement dans un état de neutralité, alors le plasma est électriquement neutre, « la neutralité électrique » s'exprime par la condition :

$$n_e q_e + n_p q_p + n_n q_n = 0 \quad (\text{II-8})$$

« n_e » la densité d'électrons ; « q_e » : la charge d'électrons ; « n_p » la densité des ions positifs ; « q_p » la charge d'ion positif. « n_n » la densité des ions négatifs ; « q_n » la charge d'ion négatif. A noter que les densités citées ici sont les densités moyennes ; les densités locales présentent quelques fluctuations.

II.2.5 États d'équilibre

Une des classifications possibles des divers milieux plasma repose sur leurs états d'équilibre.

On trouve ainsi les plasmas :

- en équilibre thermodynamique total ou complet (ETT ou ETC),
- en équilibre thermodynamique local (ETL),
- en équilibre thermodynamique local partiel (ETLp),
- enfin les plasmas en déséquilibre [26].

II.2.5.1 Équilibre thermodynamique complet

L'équilibre thermodynamique complet est réalisé quand les quatre grandes lois d'équilibre (loi de Planck, loi de Maxwell-Boltzmann, loi de Boltzmann, loi de Guldberg-Waage et Saha-Eggert) sont vérifiées simultanément [33]. Dans un milieu à l'équilibre thermodynamique complet, les phénomènes collisionnels et radiatifs sont micro-réversibles (chaque processus est contrebalancé par son inverse).

Le système atteint un état stationnaire caractérisé par des gradients nuls de température et de densité $\vec{\nabla}T = \vec{0}$, $\vec{\nabla}N = \vec{0}$.

Les multiples collisions entre les différentes espèces de particules formées sont responsables d'un nouvel état d'équilibre stationnaire.

II.2.5.2 Équilibre thermodynamique local (ETL)

L'ETL apparaît dans les plasmas à haute densité ($n_e > 10^{13} \cdot T_e^{1/2} [eV] \cdot \Delta E^3 [eV] \Leftrightarrow n_e > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) où les collisions sont prédominantes. L'ETL stipule que les processus de collision sont beaucoup plus rapides que les processus radiatifs. Dans cet équilibre, la distribution de la

population dans le plasma peut être décrite localement par les distributions de Boltzmann et de Saha-Boltzmann. ETL ne peut emporter qu'à une haute densité électronique de telle sorte que les taux de collision supérieure aux taux radiatifs, disons, d'au moins un ordre de grandeur [34].

II.2.5.3 Équilibre thermodynamique local partiels (ETLp).

Puisque l'ETL peut être vérifié pour les niveaux d'énergie élevés proches du seuil d'ionisation, les plasmas à basse température sont en ETL partiels (ETLp). Même dans le cas des conditions ETL, la température électronique T_e peut être très différente de la température d'excitation T_{exc} estimée, qui ne nous donne que des informations sur la région de basse énergie de la fonction de distribution d'énergie électronique [35]. Pour l'ETLp, seule une partie des niveaux excités sont soumis à l'ETL. L'ETLp exige essentiellement que les processus d'excitation et d'ionisation aient été produits uniquement par impact électronique. Pour satisfaire à cette condition, il est nécessaire que la densité électronique et la température électronique du plasma soient respectivement $n_e \geq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e < 1 \text{ eV}$ [36].

II.2.5.4 Micro réversibilité des processus

La micro réversibilité des processus est due à une des propriétés de l'ETL appelée micro réversibilité, cette propriété stipule que chaque processus compense exactement en importance son processus inverse. Cela se traduit par l'égalité suivante :

$$N_i \cdot k_{i \rightarrow j} = N_j \cdot k_{j \rightarrow i} \quad (\text{II-9})$$

On peut utiliser cette égalité même hors ETL afin d'en déduire le taux inverse.

II.2.5.5 Équilibre et la notion de température

La température cinétique des particules reliée à l'énergie cinétique moyenne par l'équation:

$$\frac{1}{2} m_i \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T_i \quad (\text{II-10})$$

- où k_B : désigne la constante de Boltzmann.
 $\langle v \rangle$: La vitesse moyenne des particules i .
 m_i : La masse de la particule i .

La température à l'échelle macroscopique exprime souvent l'énergie de cinétique moyenne et elle peut exprimer aussi l'énergie potentielle d'excitation ou l'énergie radiative.

Les collisions inélastiques transforment une partie de l'énergie cinétique en énergie potentielle d'excitation : les niveaux d'excitation électronique des neutres et des ions sont peuplés et leur répartition statistique suit la loi de Boltzmann, la température d'excitation T_{exc} devenant alors égale à la température cinétique T_{cin} . Ces niveaux excités émettent des photons

qui sont réabsorbés par d'autres atomes ou ions du plasma, l'enceinte fermée se comportant comme un corps noir dont la densité d'énergie par unité de fréquence suit la loi de Planck : la température de radiation T_{rad} est alors égale à la température d'excitation T_{exc} .

Les collisions réactives engendrent des processus de dissociation et d'ionisation par choc (conversion d'une partie de l'énergie cinétique en énergie potentielle). A l'équilibre, les températures de dissociation et d'ionisation T_{ion} sont égales à la température cinétique T_{cin} : les répartitions de particules par espèce suivent les lois de Guldberg-Waage et Saha-Eggert.

En conséquence, l'ETC se traduit par l'égalité de toutes les températures et l'absence de gradient de température et de densité dans un plasma homogène et stationnaire [37].

Ayant défini tous les modes d'échange de l'énergie, la notion d'équilibre peut donc être approfondie dans le cas particulier des plasmas. L'ETC est caractérisé par la micro-réversibilité de tous les processus collisionnels et radiatifs dans le plasma, quelle que soit l'espèce chimique considérée. Les longueurs caractéristiques des différents processus collisionnels-radiatifs du plasma sont alors très inférieures à la dimension caractéristique du plasma. Ce cas idéal n'est pas validé par les plasmas étudiés en laboratoire, car le rayonnement n'est quasiment jamais à l'équilibre. Les atomes possèdent deux températures : la température de translation et la température d'excitation électronique. La température absolue T est l'un de concept central de la mécanique statistique.

II.2.5.6 Plasmas en déséquilibre.

Dans de nombreux cas, le gaz de décharge (plasma) n'est pas en équilibre thermodynamique, mais il atteindra souvent un état stationnaire qu'on pourra caractériser par plusieurs températures T_e , T_i et T_0 etc. Les températures sont des paramètres physiques importants pour évaluer le degré de déséquilibre, les coefficients de transport et la composition du plasma. Le transfert d'énergie des électrons vers les particules lourdes n'est pas suffisant pour amener la température des ions et des atomes (T_g) à une valeur voisine de celle des électrons T_e , on a alors $T_e \neq T_g$ [38]. L'écart entre T_e , T_i et T_0 peut-être important. Dans un tube à décharge typique, la température électronique peut être de l'ordre de 1 à 10 eV alors que la température des ions et des neutres reste de l'ordre de 0.025 à 0.05 eV.

II.2.5.7 Équilibre Coronal

Ce modèle est développé initialement lors de l'étude de la couronne solaire, ainsi dans les couronnes stellaires où il est applicable à des plasmas stationnaires de densité faible et de température électronique élevée. Dans ces cas, l'équilibre thermodynamique est loin d'être

réalisé et les phénomènes d'ionisation et d'excitation ne peuvent plus être décrits par les lois simples de Saha et de Boltzmann, seuls certains processus atomiques restent prépondérants.

Dans le MC en régime stationnaire tous les processus d'ionisation et de recombinaison d'une part, et les processus d'excitation et de désexcitation d'autre part s'équilibrent respectivement. Dans ces conditions, les populations des niveaux sont déterminées en résolvant le système d'équations couplées suivant :

$$N_i \sum_{j<i} A_{i,j} = N_e N_{gs} k_{gs,i} + \sum_{l>i} N_l A_{l,i} \quad (\text{II-11})$$

où le symbole GS se rapporte au niveau fondamental (GS : ground state) et $A_{i,j}$ désigne la probabilité de transition radiative du niveau i vers j . Notons que dans le second membre de cette équation, $k_{GS,i}$ représentent le coefficient de taux d'excitation par impact électronique à partir du niveau fondamental, et $A_{l,i}$ est la probabilité de transition radiative à partir des niveaux supérieurs l . L'excitation se produit principalement à partir du niveau fondamental qui est pratiquement le seul peuplé. En outre, la désexcitation des niveaux excités se fait essentiellement par émission spontanée.

II.3 Modèle collisionnel-radiatif

II.3.1 État de l'art

Le modèle CR introduit pour la première fois par D. R. Bates, K. Kingston et Mc Whirter pour l'hydrogène et les ions à un seul électron. À haute densité électronique, mais encore supposant un état stationnaire et homogène dans l'espace, il est également applicable de manière auto-cohérente même si la densité est de l'ordre des limites de densité basse et haute mentionnées dans les régimes des MC et ETL ci-dessus [39].

Un certain nombre de modèles CR a été rapporté dans la littérature (A. M. Gomes, J. Vlcek, A. Bogaerts). Ils avaient utilisé le modèle CR pour étudier les propriétés fondamentales des décharges à basse pression. Ferreira [40] a utilisé le modèle pour étudier l'influence de l'ionisation par palier (étape) sur la valeur du champ électrique de la colonne positive. Le modèle CR a été utilisé en vue d'étudier la densité des différents états excités par A. Bogaerts et al. [41]. A. Bogaerts a étudié la population des particules chargées dans la décharge d'argon pure. Palmero et al. [42] ont développé un CRM simple pour un plasma d'argon de pulvérisation magnétron, qui comprenait 12 niveaux d'énergies effectives, et ils ont étudié en détail les comportements des états excités. Zhu et Pu ont proposé un modèle de décharges d'argon à basse pression [43], [44]. Zhu-wencheng et al. (2015) [45] ont mesuré les coefficients du taux d'excitation par impact électronique des états argon 1s vers les états 3p.

II.3.2 Principe

Généralement les plasmas rencontrés au laboratoire ne vérifient pas l'ETL. Nous développons le modèle Collisionnel Radiatif (CR) qui prend en compte les processus élémentaires qui réagissent dans le plasma tels que les processus collisionnels et radiatifs et autres processus supplémentaires. Ces processus doivent être pris en compte dans les mécanismes du peuplement et du dépeuplement des niveaux excités.

La relation entre la relaxation temporelle et spatiale de la densité du niveau i et la production et la destruction due aux processus collisionnels / radiatifs est donnée par [46] :

$$\frac{\partial N(i)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (N(i)\vec{\omega}(i)) = \left(\frac{\partial N(i)}{\partial t} \right)_{CR} \quad (\text{II-12})$$

où $\vec{\omega}(i)$, $N(i)$ sont respectivement la vitesse moyenne et la densité de population de la particule pour l'état i .

Pour la plupart des niveaux considérés, on peut supposer que le changement de densité est entièrement dominé par les processus collisionnels et radiatifs [46].

II.3.3 Phénomènes processus collisionnels

Dans le milieu plasma des multiples collisions se produisent entre ses constituants, permettant des transferts de quantité de mouvement et des échanges d'énergie cinétique, interne et chimique entre les particules. Lorsque cette situation est réalisée, elle peut être décrite par la cinétique des processus élémentaires (élastique, inélastique, réactif) en introduisant des coefficients moyens traduisant l'efficacité des processus envisagés.

II.3.3.1 Collision élastique

Si l'énergie cinétique totale est conservée lors d'une collision entre deux particules, la collision est dite élastique. Ces collisions ne nécessitent pas de seuil d'énergie, elles représentent donc le processus collisionnel le plus fréquent [47].

II.3.3.2 Collision inélastique

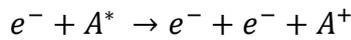
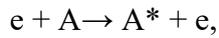
Au cours d'une collision entre deux particules, si l'énergie cinétique n'est pas conservée, l'état d'énergie interne d'un atome (molécule) est changé. Ces collisions nécessitent, par conséquent, des seuils d'énergie et sont moins fréquentes que les collisions élastiques [47].

II.3.3.3 Ionisation par impact électronique / Recombinaison à trois corps

Les collisions électroniques avec les atomes neutres sont des processus permettent d'ioniser des atomes neutres selon l'équation : $e^- + A \rightarrow e^- + e^- + A^+$

Lorsque la densité électronique est suffisamment élevée, l'ionisation directe n'est plus la seule voie d'ionisation possible. L'ionisation peut alors avoir lieu, par étapes, en utilisant comme

relais des états excités de l'atome ; l'intérêt de ce processus d'ionisation est qu'il peut se faire avec des électrons de moindre énergie que pour l'ionisation directe. Un cas fréquent d'ionisation en deux étapes est l'ionisation électronique de métastable :



où l'état excité A^* est un état métastable [33].

Le processus inverse est la recombinaison à trois corps ; le troisième corps est un électron :

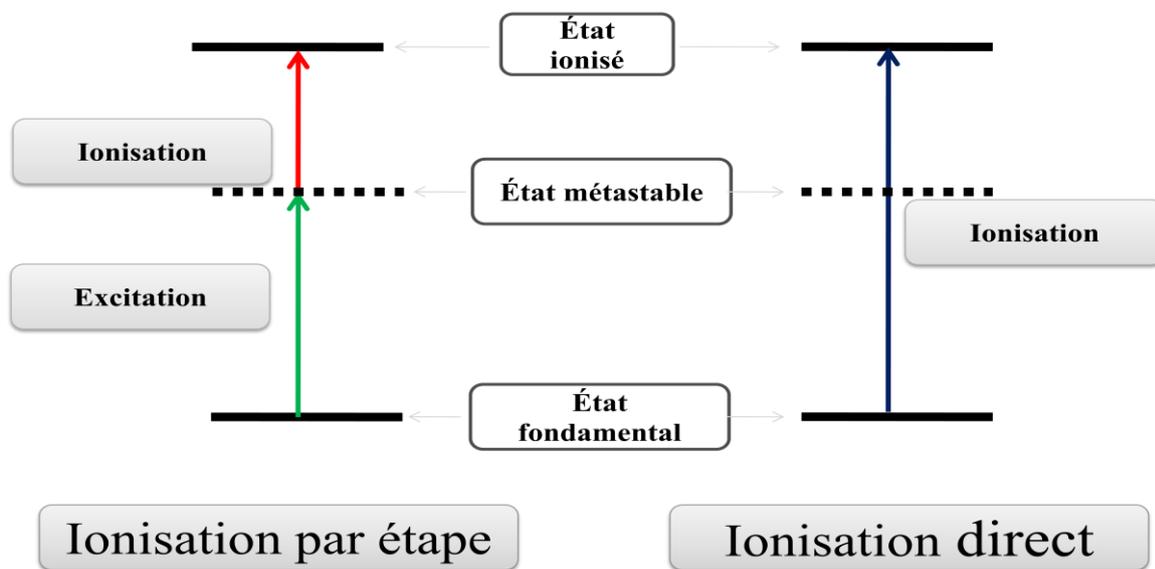
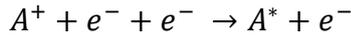


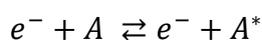
Figure II-2 : Ionisation directe et ionisation par étape

II.3.3.4 Excitation / Désexcitation par impact électronique

Les collisions électroniques sont des processus permettant de porter les atomes dans les états excités d'où ils réémettent spontanément de la lumière.

Ces processus complexes dépendent de nombreux paramètres et ils ont les probabilités d'exciter des atomes dans tel ou tel niveau d'énergie.

Ce phénomène correspond à la collision d'un électron libre appartenant au plasma environnant avec un atome de sorte que l'électron lié fait la transition de d'une orbitale à l'autre de l'atome.



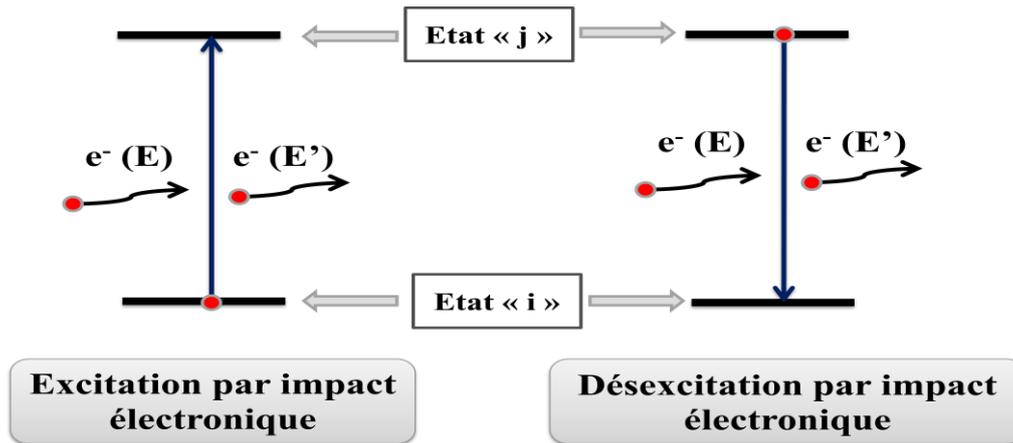


Figure II-3 : Excitation /désexcitation par impact électronique et désexcitation radiative

II.3.4 Phénomènes radiatifs dans le plasma

Les rayonnements sont soumis à des phénomènes complexes et ils jouent un rôle important dans la cinétique du plasma de décharge. Les photons émis par le plasma peuvent subir plusieurs phénomènes comme l'absorption dans les couches externes de la décharge qui peut la modifier lorsqu'ils sortent du plasma. D'autre part, il peut modifier la composition physico-chimique du plasma lui-même. Nous présentons les différents processus utilisés dans ce travail ; ces processus sont appelés phénomènes radiatifs. Nous insisterons surtout sur les phénomènes excitation / désexcitation radiative, ionisation Recombinaison radiative et photo-ionisation qui réagissent dans les plasmas à basse pression et à basse température.

II.3.4.1 Excitation / Désexcitation radiative :

Nous apercevons aux hypothèses introduites par Einstein en 1917 représenté dans le cadre des idées quantiques pour expliquer l'interaction entre les ondes et les atomes ; cette interaction résulte d'un échange d'énergie parfaitement réversible entre les atomes et l'onde qui se produit suivant trois processus : émission spontanées (Désexcitation radiative), émission stimulées et absorption du rayonnement (Excitation radiative). Les phénomènes Excitation / Désexcitation radiative sont le plus commun dans tout système radiatif. Un électron présent sur une couche interne d'un atome dans le milieu effectue une transition entre son niveau de départ i et un niveau supérieur en énergie j (dit excité), sous l'effet d'un photon issu du rayonnement incident. Le phénomène opposé à l'excitation radiative, se nomme simplement désexcitation radiative.

$$A^* \rightleftharpoons A + h\nu$$

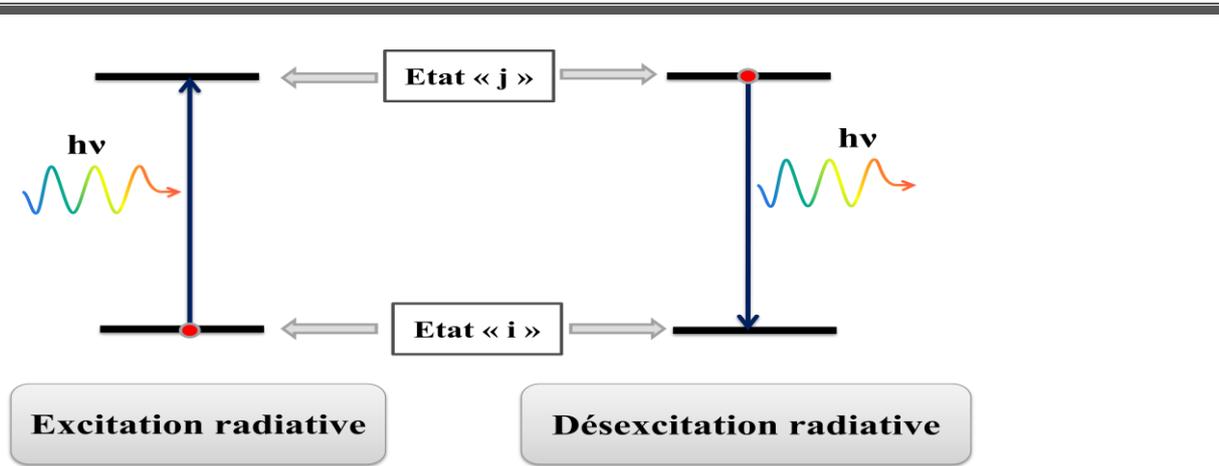


Figure II-4 : Excitation /désexcitation par impact électronique et désexcitation radiative

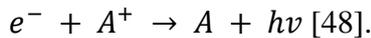
II.3.4.2 Ionisation radiative (photo-ionisation)

Après le processus d'ionisation, les électrons ne sont plus liés, ils sont donc dans des niveaux non quantifiés.

Plusieurs transitions, soit libre-libre ou lié- libre peuvent se produire.

La recombinaison radiative est un processus physique mettant en jeu un ion et un électron libre, lequel va être attiré dans le champ localement créé par l'ion puis intégré dans le cortège des électrons liés de l'atome (ou ion de charge diminuée d'une unité) ainsi produit.

Dans la plupart des plasmas, la recombinaison radiative est le processus dominant :



- Recombinaison radiative (photo ionisation est l'inverse de recombinaison radiative)

La recombinaison radiative avec le coefficient de processus β_p affecté par le facteur de réduction Λ_p , qui explique le processus inverse de photo-ionisation, est également prise en compte [49]. La recombinaison radiative est un processus de perte important et joue un rôle important dans le refroidissement radiatif.

II.3.5 Processus de transport

II.3.5.1 Diffusion

Nous avons supposé que les phénomènes de transport de matière ne se font que via les phénomènes de diffusion (ordinaire pour les particules neutres, ambipolaire pour les particules chargées).

La diffusion ordinaire est un processus de transfert des particules où elles diffusent à travers le plasma et ensuite elles se désexcitent (recombinaient) sur les parois. Les collisions inélastiques de l'atome excité avec les parois de la chambre peuvent conduire à une désexcitation de ces états excités. La diffusion est un processus de perte, cette perte dépend

largement des dimensions et de la géométrie du plasma impliqué [42]. La diffusion est donnée par la quantité $D_j \nabla^2 n_j$ où n_j désigne la densité de population des atomes d'argon métastable excités au niveau j et D_j est le coefficient de diffusion.

Dans le cas de la « basse pression » :

- Le taux de production des particules chargées par collisions avec les atomes neutres doit être égal au taux de pertes de ces mêmes particules par diffusion, suivie par une recombinaison sur la paroi [14].

II.3.5.2 Ionisation de type Penning

Le processus d'ionisation de type Penning est un mécanisme de transfert de l'énergie d'excitation suffisamment élevée. Dans ce mécanisme, un atome (molécule) métastable A^* entre en collision avec un autre atome (molécule) B , permettant la désexcitation de l'atome (molécule) A et l'ionisation de l'atome (molécule) B , selon l'équation suivante $A^* + B \rightarrow A + B^+ + e^-$

Le processus d'ionisation est un processus de conversion d'énergie irréversibles dans lesquels l'irréversibilité est due à la perte d'un électron dans son continuum [50]. L'importance de la réaction de Penning est particulièrement significative lorsque l'excitation d'une espèce A excède le seuil d'une espèce B [10].

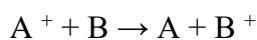
II.3.6 Quelques processus négligés dans cette étude

L'introduction d'un ensemble de processus atomiques dans les modèles des plasmas exige un tri parmi tous les processus de ceux qui seraient négligeables suivant l'approximation effectuée.

II.3.6.1 Transfert de charge

La population électronique ne possède pas le monopole de la réactivité dans un plasma ; les ions et les espèces neutres excitées sont aussi impliqués dans de nombreuses réactions dont l'étude relève de la physico-chimie des plasmas. Ils participent au transport des ions de façon significative et parfois ils dominent le transport par échange d'impulsion ; ils créent aussi des neutres rapides et des ions lents à partir d'ions rapides et de neutres lents [10].

Lors d'une collision d'un atome neutre B avec un ion A^+ , il y a une probabilité que le neutre cède un électron à l'ion qui alors se neutralise :



Ainsi, un ion A^+ préalablement accéléré dans un champ électrique intense pourra être converti en un neutre de forte énergie, insensible aux effets d'un champ magnétique ou électrique [33].

Dans ce type de collision la section efficace de collision est supposée constante $\sigma_{tran-charge} = 10^{-15} \text{cm}^2$ [13].

Dans les plasmas froids non thermiques, le transfert de charge joue un rôle important sur la redistribution de l'énergie moyenne des ions dans le plasma [15]. Ce processus résulte des neutres rapides et il ne change pas la densité totale des ions dans le plasma. Les neutres rapides, lorsqu'ils sont créés en grand nombre dans la gaine, seront à l'origine du chauffage du gaz. Ces processus ne sont généralement pas pris en compte lors de la modélisation des décharges luminescentes [51].

Le processus de recombinaison à trois corps

Le processus de recombinaison à trois corps n'est pas important dans les décharges avec $T_e \geq 1 \text{ eV}$ et $n_e \leq 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [43]. La recombinaison à trois-corps n'est importante que dans le cas de plasmas denses (densité des électrons $n_e > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) puisque la probabilité pour que deux électrons s'approchent en même temps à un ion ne peut être significative que si la densité des électrons est grande. Notre étude est limitée aux processus élémentaires à deux corps en supposant que le milieu ionisé est suffisamment dilué (faible pression) pour négliger les collisions d'ordre supérieur [29].

La formation des molécules

À basses pressions et suffisamment énergétiques, la formation des molécules et tous les processus impliquant des couches internes sont négligeables [52].

L'ionisation double

Le taux du processus de l'ionisation double depuis le niveau fondamental est négligé par rapport à celui de l'ionisation simple.

Les collisions impliquant les particules lourdes

Par ailleurs, étant donné une vitesse faible des particules lourdes devant celle des électrons, les collisions impliquant les atomes (et ions) ont été négligées.

La recombinaison diélectrique, recombinaison induit la photo-ionisation

La photoionisation est un processus d'ionisation des atomes ou des molécules d'un gaz sous l'effet d'un rayonnement.

II.4 Caractéristiques des collisions

II.4.1 Section efficace

Les interactions particule-particule élastiques ou réactives sont caractérisées par des grandeurs de dimension des surfaces, appelées les sections efficaces d'interaction ou de collision.

Analysons maintenant un modèle projectile-cible ; soit une réaction : $A + B \rightarrow C + D$, les produits de réaction C et D peuvent être les espèces A et B après un simple échange d'énergie/impulsion.

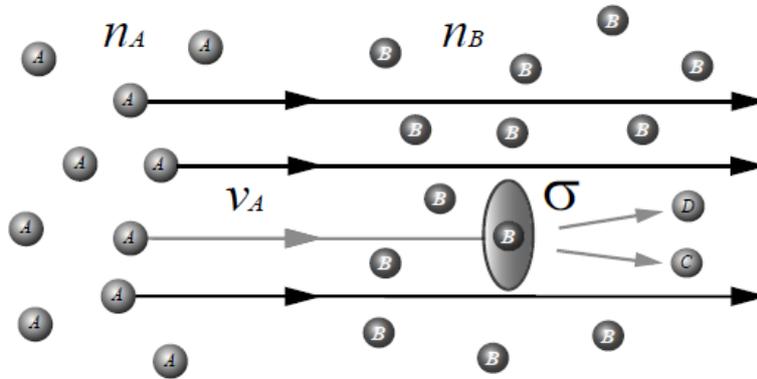


Figure II-5 : Section efficace de réaction [53]

Considérons une cible au repos constituée de particules B et un flux d'espèces A , de vitesse v_A et densité n_A , donc de flux $n_A v_A$. Le nombre de réactions par unité de temps et unité de volume, $dn_A/dx dy dz dt = dn_A/dt$, dans une telle configuration projectile-cible (Figure II-5), permet de définir la section efficace σ de réaction comme le coefficient de proportionnalité entre : le nombre de réactions par unité de temps et de volume (dn_A/dt), la densité de l'espèce cibles n_B que multiplie le flux d'espèces projectile $n_A v_A$.

$$\frac{dn_A}{dt} = -n_A v_A n_B \sigma \quad (\text{II-13})$$

Donc, la section efficace σ peut s'interpréter comme la surface effective d'interaction $A + B \rightarrow C + D$. Le signe moins « - » signifie que toute réaction est comptabilisée comme une perte de l'espèce réactive incidente A (ou B),

$$\frac{dn_C}{dt} = +n_A v_A n_B \sigma \quad (\text{II-14})$$

Le signe plus « + » signifie que toute réaction est comptabilisée comme un gain de l'espèce produit C (ou D).

La section efficace de la réaction $A + B \rightarrow C + D$ est donc donnée par le rapport d'un nombre de particules réagissant sur un flux incident lorsque la densité de particules cible B est réduite à l'unité.

$$\sigma \equiv \frac{\left[\frac{\text{nombre de particules A tel que } A+B \rightarrow C+D}{\text{par unité de temps } dt} \right]}{\left[\frac{\text{nombre de particules A incidentes}}{\text{par unité de surface } dS \text{ et unité de temps } dt} \right]} \quad (\text{II-15})$$

Dans les collisions inélastiques, il y a un changement d'état interne au moins à une des particules (excitation, désexcitation) et même éventuellement création ou destruction de particule (ionisation, dissociation, recombinaison...). Dans les collisions inélastiques (qui s'apparentent aux réactions chimiques), il y a non seulement un échange de quantité de mouvement et d'énergie cinétique, mais aussi transformation d'énergie cinétique en énergie chimique et vice versa [13]. Chaque processus inélastique est associé à une section efficace.

II.4.1.1 Sections efficaces des collisions par impact électronique

La collision (atome – électron) est caractérisée, comme tout phénomène d'interaction corpuscule/corpuscule, par une section efficace σ (en cm^2) dont la moyenne $\langle \sigma v \rangle$ sur la vitesse $v(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ de l'électron incident dépend fortement de la densité électronique (n_e), et de la température électronique (T_e).

Cette collision est dite inélastique, donc elle s'effectue avec échange d'énergie entre les corpuscules mis en jeu (atome et électron). Si on note ΔE l'énergie échangée (en eV généralement) et que l'on se place du point de vue de la configuration électronique de l'atome, on a deux cas : si $\Delta E > 0$ il y a excitation collisionnelle ; si $\Delta E < 0$ l'atome subit une désexcitation collisionnelle. Ce dernier cas n'est bien entendu probable que si celui-ci se trouve dans un état excité [54].

II.4.2 Coefficients de taux de processus

Un plasma est une phase de la matière constitué de plusieurs espèces et contenant un grand nombre de particules. La probabilité de réalisation de différentes collisions peut se caractériser par un coefficient noté X_R . Nous verrons que ce coefficient est égal à :

$$X_R = \langle \sigma_R v \rangle \quad (\text{II-16})$$

où σ_R est la section efficace de la réaction considérée, v le module de la vitesse relative des particules A et B en interaction ; le symbole $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne prise sur la fonction de distribution de vitesse (ou d'énergie) des particules [33].

On peut noter que la section efficace est une grandeur caractéristique primaire, c'est-à-dire issue de l'analyse microscopique de l'interaction ; au contraire, le libre parcours moyen, la

fréquence de collision et le taux de réaction (processus) sont des grandeurs secondaires permettant d'établir des bilans macroscopiques d'espèces [10].

La formule intégrale suivante a été utilisée pour ces coefficients de taux [55], [56] :

$$X_R = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \sigma_R(E) f(E) dE \quad (\text{II-17})$$

où les indices «*R*» désignent les processus considérés, *E* est l'énergie des électrons incidents, *m_e* est la masse d'un électron, *f(E)* est la fonction de distribution d'énergie électronique (EEDF). Les coefficients de taux *X_R* de chaque processus d'impact d'électrons sont calculés avec un programme numérique, la fonction EEDF est supposée Maxwellienne.

II.4.2.1 Fréquences de collisions

La fréquence de collisions entre deux particules *A* et *B* est notée par *f_{AB}*, elle est définie par :

$$f_{AB} = n_B \sigma_{AB} v_{AB} \quad (\text{II-18})$$

où *n_B* est la densité de l'espèce *B*, *v_{AB}* est la vitesse de *A* par rapport à *B* et *σ_{AB}* la section efficace de collision de *A* avec *B*.

II.4.2.2 Fréquence d'ionisation

La fréquence d'ionisation est le nombre d'ions créés par seconde et par électron. Lorsqu'il y a ionisation directe à la suite d'une collision électronique, la fréquence d'ionisation correspondante, *f_{ion}* s'écrit :

$$f_{ion} = n_e \langle \sigma_{ion} v \rangle \quad (\text{II-19})$$

Où *σ_{ion}* la section efficace correspondant à l'ionisation directe, et *n_e* la densité électronique.

II.4.2.3 Temps de collision

Le temps de collision moyen *τ_c* est la durée pendant laquelle il y a une collision entre l'émetteur et une particule chargée. Il est défini comme le rapport entre le paramètre d'impact *b* de la collision et la vitesse thermique la plus probable du perturbateur.

$$v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (\text{II-20})$$

$$\tau_c = \frac{b}{v} \quad (\text{II-21})$$

Cette notion n'aura de sens que si nous avons des plasmas cinétiques avec des collisions binaires [11].

II.4.2.4 Temps caractéristique d'un processus

Dans le cas des plasmas que nous étudions, on considère usuellement les temps caractéristiques de quelques processus ayant lieu dans le plasma :

- Le temps τ_i^{ion} qui correspond au délai requis pour atteindre l'équilibre d'ionisation (équilibre de Saha). On peut évaluer celui-ci à en réalisant le calcul suivant [34] :

$$\tau_i^{ion} = (n_e k_{ion})^{-1} \quad (\text{II-22})$$

- La durée de vie naturelle du niveau i est donnée par :

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^m A_{ij}} \quad (\text{II-23})$$

où $\sum_{j=1}^m A_{ij}$ est la somme des probabilité des transitions (coefficients d'Einstein) du niveau i vers tous les niveaux inférieures j .

La plupart des états excités ont une durée de vie très courte, de l'ordre de 10^{-8} secondes ; ce sont les états *radiatifs*. On appelle souvent niveau de *résonance* celui des états radiatifs qui a la plus basse énergie : il se désexcite et revient au niveau fondamental.

Certains états excités n'ont qu'une faible probabilité de désexcitation par émission de photon (transitions interdites) ; ils se désexcitent en général lors d'une collision avec une autre particule; il en résulte une durée de vie relativement longue, d'autant plus que la pression est plus basse ; un tel état est appelé *métastable* [13].

La durée de vie des électrons dans les états d'énergie excitée résonnante, métastable est déterminée par plusieurs facteurs qui pourraient être très différents selon les valeurs théoriques [57].

De façon analogue à précédemment, on peut déduire ce temps caractéristique à partir de formules relatifs aux certains processus microscopiques au sein du milieu plasma :

$$\tau_i^{col} = \left(n_e \sum_{j=1, N_{tot}(i \neq j)} k_{ij} \right)^{-1} : \text{Le temps caractéristique dépend des excitations/ désexcitations par}$$

impact électronique de l'état i vers tous les autres états j .

$$\tau_i^{rad} = \left(\sum_{transitions} A_{ij}^{eff} \right)^{-1} : \text{Le temps caractéristique dépend des désexcitations radiatives de l'état } i$$

vers tous les états inférieurs.

$\tau_i^{ion} = (n_e k_{ion})^{-1}$: Le temps caractéristique dépend des ionisations par impact électronique de l'état i .

$\tau_i^{Is-Is} = (k_{Is-i} N_i)^{-1}$: Le temps caractéristique dépend des ionisations collisionnels (métastable-Métastable; Métastable - Résonnant; Résonnant - Résonnant) de l'état i . où N_i : la densité des états Is (i : métastable ou résonnant).

$\tau_i^P = (k_P N_M)^{-1}$: Le temps caractéristique dépend de l'ionisation collisionnels par collision des atomes d'argon neutre avec des atomes pulvérisés M (Ionisation de type Penning).

$\tau_i^d \approx \left(\frac{D_i}{\Lambda^2}\right)^{-1}$: Le temps caractéristique de diffusion de métastable [58].

II.5 Structures atomiques

II.5.1 Configuration électronique et terme spectroscopique

On peut récrire l'équation de Schrödinger sous la forme

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-24})$$

où H est l'hamiltonien et E est l'énergie correspondante [59].

Les différents atomes sont caractérisés par un certain nombre d'électrons Z . L'état fondamental de l'atome est décrit par une configuration, telle que l'énergie totale des électrons soit minimum. Chaque électron appartient à une sous couche ou orbitale atomique : 1s; 2s; 2p; 3s; 3p... L'indiscernabilité des électrons et le principe de Pauli ont pour conséquence l'existence d'un nombre maximum des électrons appartenant à chaque sous couche. Ces trois propriétés permettent de déterminer la configuration fondamentale d'un atome connaissent le nombre total Z de ses électrons [53].

II.5.2 Moment cinétique

Les moments cinétiques jouent un rôle important en mécanique classique et aussi dans la mécanique quantique [60]. Un atome auquel est associé un état énergétique déterminé possède une configuration électronique caractérisée par un moment cinétique orbitale \vec{L} et un moment cinétique du spin \vec{S} résultant de l'addition des moments cinétiques des électrons individuels, on sait que le moment cinétique quantique du spin n'ont pas d'équivalent classique. Dans un système complexe, les moments cinétiques orbitaux \vec{l}_i , des diverses particules se combinent entre eux et avec les moments cinétiques du spin \vec{s}_i , pour former le moment cinétique total \vec{J} du système [60].

II.5.3 Types de couplages

II.5.3.1 Couplage de Russel-Saunders (Couplage LS)

Nous avons vu qu'un terme spectral est défini à partir du couplage des moments cinétiques orbitaux et des moments du spin différents électrons individuels. Ce schéma de couplage est rencontré dans la plupart des éléments légers. On peut le représenter symboliquement sous la forme [60]:

$$(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3, \dots) \vec{L} (\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots) \vec{S} = (\vec{L}, \vec{S}) \quad (\text{II-25})$$

$$\vec{L} + \vec{S} = \vec{J} \quad (\text{II-26})$$

Dans les cas du couplage L - S les symboles des différents termes doivent être indexés par le nombre quantique de moment cinétique total J .

La notation consacrée est $^{2S+1}L_J$, où $|L - S| \leq J \leq L + S$.

II.5.3.2 Couplage jj

Il est possible, lorsque l'interaction de spin-orbite est prépondérante par rapport à l'interaction électrostatique, que les moments \vec{l}_i soient davantage couplés aux moments \vec{s}_i correspondants qu'aux autres \vec{l}_i . Dans ce cas, fréquemment rencontré dans les éléments lourds et qui correspond au couplage jj , on aura le schéma symbolique suivant [60]:

$$(\vec{l}_1, \vec{s}_1)(\vec{l}_2, \vec{s}_2)(\vec{l}_3, \vec{s}_3) = (\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{j}_3, \dots) = \vec{J} \quad (\text{II-27})$$

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \vec{j}_3 + \dots = \vec{J} \quad (\text{II-28})$$

La notation consacrée est $(j_1, j_2)_J$.

II.5.3.3 Niveaux d'énergie des atomes

Un gaz ionisé peut a priori contenir les diverses espèces de particules suivantes : électrons, atomes, molécules diatomiques ou polyatomiques, ions positifs, ions négatifs atomiques ou moléculaires. Chacune de ces particules (sauf les électrons) peut s'exister dans l'état fondamental ou dans une série d'états excités. Les effets relativistes et principalement l'interaction spin orbite conduisent à la séparation des niveaux d'un terme LS suivant différentes valeurs du moment total angulaire J [52]. L'état fondamental est obtenu en occupant les orbitales de plus basse énergie. On construit les états excités en dépeuplant les orbitales au profit d'orbitales d'énergie supérieure. En règle générale, le remplissage des orbitales atomiques, symbolisé au moyen de cases quantiques, respecte trois règles : principe d'exclusion de Pauli, la règle de Klechkowski et les règles de Hund : le maximum de cases quantiques est utilisé avec une répartition optimisée de spins parallèles [61].

II.5.3.4 Transitions électroniques et les règles de sélection

Dans des spectres atomiques relativement simples, les règles de sélection conditionnent la formation de raies en plusieurs séries distinctes.

L'observation des raies spectrales est régie par différentes règles de sélection, strictes ou approximatives. Certaines règles relatives aux opérateurs de moment dipolaire et quadripolaire électrique résultent directement du théorème Wigner-Eckart [60].

Transitions permise

Dans le cadre du couplage $L S$, les règles de sélection dans l'approximation dipolaire électrique sont :

Les transitions permises optiquement correspondent aux règles de sélection:

$$\begin{aligned} \Delta n & \text{ quelconque} \\ \Delta l & = \pm 1, & \text{(II-29)} \\ \Delta J & = 0 \pm 1 \text{ mais } (J = 0 \rightarrow J = 0) \text{ est interdite} \end{aligned}$$

Ces règles de sélection peuvent être généralisées aux atomes à plusieurs électrons avec des nombres quantiques $(L S J)$ comme suit:

En LS :

$$\begin{aligned} \Delta L & = 0, \pm 1, \text{ mais } L = 0 \rightarrow 0 \text{ est interdite} \\ \Delta S & = 0 \end{aligned} \quad \text{(II-30)}$$

Les transitions optiquement interdites, pour les transitions interdites à cause de parité correspondent à la règle de sélection:

$$\Delta l \neq \pm 1; \quad \text{(II-31)}$$

Pour les transitions interdites à cause du spin correspondent à la règle de sélection:

$$\Delta l = \pm 1; \Delta J \neq 0, \pm 1 \text{ incluant } (J = 0 \rightarrow J = 0). \quad \text{(II-32)}$$

Chapitre III :
Modélisation du plasma de
pulvérisateur cathodique
magnétron

Chapitre III. Modélisation du plasma de pulvérisateur cathodique magnétron

III.1 Introduction

La modélisation numérique du plasma de décharge est relativement complexe du fait des nombreux phénomènes agissant sur le milieu plasma, étant donné que la décharge électrique est généralement hors-équilibre thermodynamique.

Au début, nous avons essayé d'utiliser le modèle coronelle (MC) pour la modélisation de plasma, mais nous avons aperçu qu'il y a des processus supplémentaires qui exigent l'utilisation d'un modèle plus général. Pour cela, nous utilisons le modèle Collisionnels Radiatifs.

Un travail préparatoire nécessaire est à réaliser, c'est:

- La collecte des données atomiques nécessaires à notre étude de différentes littératures.
- La mise au point un modèle CR tient en compte les processus radiatifs et collisionnels qui exigent un tri parmi tous les processus et la désignation de ceux qui seraient négligeables suivant l'approximation effectuée.

L'argon comme un gaz rare est fréquemment utilisé dans les dépôts de couches minces assistés par plasma parce qu'il est un gaz moins cher avec une masse relativement élevée et une énergie d'ionisation faible. La compréhension de la cinétique du plasma nécessite une estimation des particules primitives et un calcul préalable de ses densités.

Le travail présenté dans ce chapitre aborde les points suivants :

- L'étude des principaux processus dans le plasma à basse pression et température.
- La description du modèle Collisionnels Radiatifs.
- Le calcul des sections efficaces et les coefficients de taux associés.
- L'étude des structures atomiques de l'argon et ses caractéristiques spéciales.
- L'étude des principales transitions atomiques d'Argon.
- La présentation de l'algorithme général de la modélisation et les étapes conformément suivies.

L'application du modèle nécessite l'existence des données liées aux conditions de la pulvérisation cathodique magnétron RF tel que les densités électroniques N_e , les densités ioniques N_{ion} et les températures électroniques T_e . Nous nous sommes donc appuyés sur les données contenues dans les travaux soumis par nos collègues de recherche Z. Ballah et F. Khelfaoui [20], [21].

III.2 Préparation du Modèle Collisionnel Radiatif

III.2.1 Hypothèses du modèle

Pour simplifier la modélisation, nous avons considéré que :

Le gaz de décharge est à la température ambiante.

Le plasma résultant est constitué de cinq espèces des particules :

- les atomes neutres (Ar) à l'état fondamental,
- les atomes neutres (Ar*) aux états excités,
- les ions positifs (Ar⁺) à l'état fondamental,
- les électrons (e⁻),
- les atomes pulvérisés à l'état fondamental (atomes pulvérisés à partir des cibles Zn par exemple).

Le système atomique utilisé dans notre modèle numérique est formé de 41 états d'énergie de l'atome d'argon comprenant l'état fondamental. Seuls les niveaux excités à un électron sont incorporés dans le modèle (4s, 4p, 3d ...). L'état fondamental et tous les états excités sont considérés séparés, c.à.d. chaque état est caractérisé par quatre nombres quantiques (n, l, j, s) différents.

Les plasmas se rapprochent de l'état des gaz parfaits, $n_A = p/k_B T_0$ où n_{Ar} la densité d'argon totale, p la pression totale où on néglige la pression due aux électrons libres et T_0 la température du gaz. On considère que la densité de l'état fondamental de l'argon neutre est égale la densité de gaz plasmagène $N_1 \approx N_0$, cette approximation est adéquate car la densité de l'état fondamental est beaucoup plus élevée que la densité totale de tous les états excités.

La température du gaz est égale à la température de la paroi.

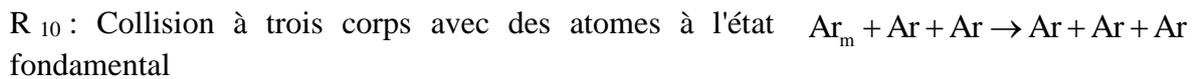
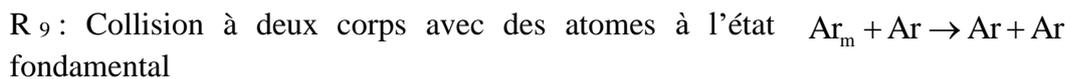
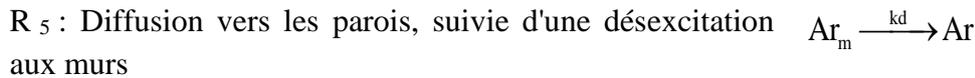
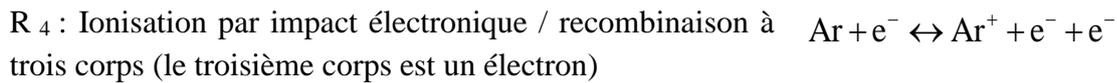
La fonction de distribution de l'énergie électronique est Maxwellienne.

III.2.2 Processus élémentaires et réactions chimiques associées

- **Réactions chimiques associées aux processus radiatifs**



- **Réactions chimiques associées aux processus collisionnels**



On récapitule les principaux processus réagissant dans le plasma tel que :

1 : Désexcitation radiative (émission spontanée).

2 : Recombinaison Radiative (Processus inverse de la photo-ionisation).

3 : Excitation et désexcitation par impact électronique.

4 : Ionisation par impact électronique et recombinaison à trois corps à tous les niveaux (la recombinaison à trois corps est négligée).

5 : Ionisation par collisions à deux et à trois corps avec des atomes d'état fondamental thermique pour des niveaux métastables. (La densité des autres niveaux rend ces types de collisions négligeables).

6 : Les atomes aux états $3p^5 4s$ ($1s_x$ $x=2, 3, 4, 5$) vont subir à des collisions entre eux. Ce phénomène influence le peuplement des atomes à l'état $1s_x$. Les collisions entre les atomes aux états $3p^5 4s$: métastables-métastables, métastables-résonants et résonants-résonants conduisant à l'ionisation de l'un des atomes ; les densités des autres niveaux rendent ces types de collisions négligeables.

7 : Ionisation de type Penning des atomes pulvérisés (transfert d'une énergie d'excitation suffisamment élevée).

III.2.3 Modèle Collisionnels Radiatifs simple

Pour tout niveau d'énergie d'un élément chimique présent à l'intérieur du plasma, H.R. Griem [34] a proposé une formule semi-empirique pour les taux d'états d'énergie atomique en fonction de la densité électronique n_e et la température électronique T_e , et il l'a examiné et l'a résolu pour des centaines niveaux [34], [62].

Dans un modèle CR, un état (ou un niveau) est désigné par un vecteur de population N . Une équation de l'équilibre collisionnels radiatifs pour l'état « i », où $i=2, \dots, N_t$, est donnée par :

$$\frac{dN_i}{dt} = R_{prod,i} - R_{loss,i}, \quad (III-1)$$

où N_t est le nombre d'états d'énergie considéré dans cette étude ($N_t=41$), $R_{prod,i}$ et $R_{loss,i}$ sont les taux de peuplement et de dépeuplement de l'état excité « i », respectivement.

Premièrement, on suppose que le plasma est à l'état stationnaire et les dérivées totales de N_i par rapport au temps sont nulles ($dN_i/dt = 0$). Seulement les processus collisionnels par impact électronique et les processus radiatif sont prises en compte, donc, l'équation de taux d'un état « i » peut s'écrire [58] :

$$R_{prod,i} - R_{loss,i} = 0 \quad (III-2)$$

où :

$$R_{prod,i} = \left(n_e \sum_j X_{ji} + \sum_{j>i} A_{ji}^{eff} \right) N_j + n_e R_{rad,i}^+ N^+ \quad (III-3)$$

$$R_{loss,i} = \left(n_e \sum_j X_{ij} + \sum_{j<i} A_{ij}^{eff} + n_e S_i \right) N_i \quad (III-4)$$

Avec $j=1, \dots, N_t$

A priori, on suppose que $N_1 = N_0$ (la densité initiale des atomes neutres).

Le calcul suivant montre plus en détail les équations III-2, donc, pour

$i=2$:

$$n_e X_{1,2} N_1 - \left(n_e \left(\sum_{j \neq 2} X_{2,j} + S_2 \right) + A_{2,1}^{eff} \right) N_2 + \dots + (n_e X_{N_t,2} + A_{N_t,2}^{eff}) N_{N_t} + n_e R_{rad,2}^+ N^+ = 0$$

$i=3$:

$$n_e X_{1,3} N_1 + n_e X_{2,3} N_2 - \left(n_e \left(\sum_{j \neq 3} X_{3,j} + S_3 \right) + A_{3,1}^{eff} + A_{3,2}^{eff} \right) N_3 + \dots + (n_e X_{N_t,3} + A_{N_t,3}^{eff}) N_{N_t} + n_e R_{rad,3}^+ N^+ = 0 \quad \vdots$$

i quelconque

$$n_e X_{1,i} N_1 + n_e X_{2,3} N_2 + \dots - \left(n_e \left(\sum_{j \neq i} X_{i,j} + S_i \right) + \sum_{j<i} A_{i,j}^{eff} \right) N_i + \dots + (n_e X_{N_t,i} + A_{N_t,i}^{eff}) N_{N_t} + n_e R_{rad,i}^+ N^+ = 0 \quad \vdots$$

$i=N_t$:

$$n_e X_{1,N_t} N_1 + n_e X_{2,N_t} N_2 + \dots - \left(n_e \left(\sum_{j \neq N_t} X_{N_t,j} + S_{N_t} \right) + \sum_{j<N_t} A_{N_t,j}^{eff} \right) N_{N_t} + n_e R_{rad,N_t}^+ N^+ = 0$$

Pour simplifier, on peut écrire le système d'équations sous la forme suivante :

$$i=2: C_{2,2}N_2 + \dots + (n_e X_{Nt,2} + A_{Nt,2}^{eff})N_{Nt} = -n_e (X_{1,2}N_1 + R_{rad,2}N^+)$$

$$i=3: n_e X_{2,3}N_2 + C_{3,3}N_3 + \dots + (n_e X_{Nt,3} + A_{Nt,3}^{eff})N_{Nt} = -n_e (X_{1,3}N_1 + R_{rad,3}N^+)$$

⋮

$$i: n_e X_{2,i}N_2 + \dots + C_{i,i}N_i + \dots + (n_e X_{Nt,i} + A_{Nt,i}^{eff})N_{Nt} = -n_e (X_{1,i}N_1 + R_{rad,i}N^+)$$

⋮

$$i=Nt: n_e X_{2,Nt}N_2 + \dots + C_{Nt,Nt}N_{Nt} = -n_e (X_{1,Nt}N_1 + R_{rad,Nt}N^+)$$

C'est un système d'équations linéaires à $(Nt-1)$ équations et à $(Nt-1)$ inconnues ($Nt-1$ densités d'états excités). Les paramètres : la densité électronique n_e , la pression de plasma p , la température de gaz plasmagène T_g et la température électronique T_e sont supposés indépendants entre eux.

Le système d'équations résultant peut être écrit sous la forme matricielle $\mathbf{C} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{B}$ [58] :

$$\begin{pmatrix} C_{2,2} & n_e X_{2,3} + A_{2,3}^{eff} & \dots & n_e X_{2,Nt} + A_{2,Nt}^{eff} \\ n_e X_{3,2} & C_{3,3} & \dots & n_e X_{3,Nt} + A_{3,Nt}^{eff} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ n_e X_{Nt,2} & n_e X_{Nt,3} & \dots & C_{Nt,Nt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_2 \\ N_3 \\ \vdots \\ N_{Nt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_2 \\ B_3 \\ \vdots \\ B_{Nt} \end{pmatrix} \quad (\text{III-5})$$

Où \mathbf{C} est une matrice carrée de dimensions $(Nt-1) \times (Nt-1)$; \mathbf{N} et \mathbf{B} sont des vecteurs de $(Nt-1)$ composantes.

Le système d'équations (III-3) pourrait être facilement résolu en utilisant un algorithme basé sur la méthode itérative de Gauss-Seidel. Pour $i=2, 3, \dots, Nt$, C_{ii} sont les éléments de la diagonale principale de la matrice \mathbf{C} , ils prennent l'expression suivante :

$$C_{i,i} = -n_e \left(\sum_{j \neq i} X_{i,j} + S_i \right) - \sum_{j=1}^{i-1} A_{i,j}^{eff} \quad (\text{III-6})$$

Ainsi le vecteur \mathbf{B} s'écrit :

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} B_2 \\ B_3 \\ \vdots \\ B_{Nt} \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

Les coefficients B_i sont définis par la forme suivante :

$$B_i = -n_e (R_{rad,i}N^+ + X_{1,i}N_1) \quad (\text{III-8})$$

n_e : est la densité électronique (cm^{-3}).

N_i : est la densité de l'état excité i (cm^{-3}).

X_{ij} : est le coefficient d'excitation par impact électronique du niveau i vers le niveau j (ou la désexcitation suivant la hiérarchie entre i et j), son unité est ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

S_i : est le coefficient d'ionisation par impact électronique du niveau i vers l'état ionisé supérieur, son unité est ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

$R_{rad,i}^+$: est le coefficient de recombinaison radiative des particules dans l'état ionisé Ar^+ , son unité est ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

A_{ji} : est le taux de désexcitation radiative ou le coefficient de désexcitation spontanée, son unité est (s^{-1}).

III.2.4 Modèle CR avec des processus supplémentaires

Dans le cas général, le plasma n'est pas à l'état stationnaire, donc les dérivées totales de N_i par rapport au temps (dN_i/dt) peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\partial N_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} \cdot N_i) \quad \text{(III-9)}$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{\partial N_i}{\partial t} - D_i \cdot \vec{\nabla}^2 N_i \quad \text{(III-10)}$$

où N_i est la densité des atomes métastables ($1s_5$ ou $1s_3$) et D_i est le coefficient de diffusion des atomes métastables, qui dépend de la pression du gaz. Nous supposons que la variation spatiale de D_i est lente.

L'équation de balance peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} - D_i \cdot \vec{\nabla}^2 N_i = R_{prod,i} - R_{loss,i}, \quad \text{(III-11)}$$

De plus, les pertes diffusives des niveaux métastables $3p^54s$ sont données par la quantité $D_i \vec{\nabla}^2 N_i$.

En coordonnées cylindriques, le terme $\vec{\nabla}^2 N_i$ s'écrit:

$$\vec{\nabla}^2 N_i = \frac{\partial^2 N_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 N_i}{\partial z^2} \quad \text{(III-12)}$$

Lorsque $R \gg H$, la perte de diffusion dans la direction radiale (r) est négligeable par rapport à celle dans la direction axiale (z), donc :

$$\vec{\nabla}^2 N_i = \frac{\partial^2 N_i}{\partial z^2} \quad \text{(III-13)}$$

Donc, l'équation (III.9) peut être simplifiée sous la forme :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 N_i}{\partial z^2} = R_{prod,i} - R_{loss,i}, \quad \text{(III-14)}$$

Le terme $D_i \partial^2 N_i / \partial z^2$ peut s'écrire comme suit:

$$D_i \frac{\partial^2 N_i}{\partial z^2} = -\frac{D_i}{\Lambda^2} N_i \quad \text{(III-15)}$$

Avec $\Lambda = \pi/H$ dans une géométrie plane ($R \gg H$), et H est la distance entre les deux électrodes [63]. La diffusion des métastables vers les murs a été traitée par le mode fondamental, le coefficient de taux correspondant est $v_i^d = (\tau_i^d)^{-1}$ où τ_i^d et le temps caractéristique de diffusion.

Le terme de divergence de flux $-\frac{D_i}{\Lambda^2}$ est remplacé par v_i^d , donc l'équation (III-12) peuvent s'écrire :

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + v_i^d N_i = R_{prod,i} - R_{loss,i} \quad \text{(III-16)}$$

L'équation de balance pour les populations de niveaux métastables contient les processus supplémentaire suivants;

- k_{2bi}, k_{3bi} taux de réactions à 2 et à 3 corps (les collisions avec les particules lourdes).
- k_{m-m} taux de collision métastable-métastable
- P_i taux de réaction entre les atomes pulvérisés (Zn) et les espèces dans le plasma peuvent se produire pendant la décharge.

Tenant compte des différents processus mentionnés ci-dessus, l'équation de taux peut s'écrire:

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + v_i^d N_i = R_{prod,i} - R_{loss,i} \quad \text{(III-17)}$$

où : $R_{prod,i} = (n_e \sum_j X_{ij} + \sum_{j>i} A_{ji}^{eff}) N_j + n_e (R_{rad,i}^+ + n_e R_{3bod,i}^+) N^+$ et

$R_{loss,i} = (n_e \sum_j X_{ji} + \sum_{j<i} A_{ji}^{eff} + n_e S)_i N_i + (k_{2bi} N_0 + k_{3bi} N_0^2 + k_{m-m} (N_2 + N_4) + k_{r-m} (N_3 + N_3) + P_i N_{Zn}) N_i \delta_{im} + (k_{m-r} (N_2 + N_4) + k_{r-r} (N_3 + N_5)) N_i \delta_{ir}$

Parfois, Il n'est pas utile de disposer un code instationnaire, donc, la dérivée partielle par rapport au temps dans le traitement quasi stationnaire, est nulle ($\partial N(i)/\partial t = 0$) :

$$v_i^d N_i = R_{prod,i} - R_{loss,i} \quad \text{(III-18)}$$

Donc, on peut écrire le nouveau système d'équations résultant sous la forme $C' \cdot N = B$, l'expression des nouveaux éléments C'_{ii} correspondant à la nouvelle forme matricielle est [58] :

$$\begin{aligned}
 C'_{i,i} = & -n_e \left(\sum_{j \neq i} X_{i,j} + S_i \right) - \sum_{j=1}^{i-1} A_{i,j}^{\text{eff}} \\
 & - \left(k_{2bi} N_0 + k_{3bi} N_0^2 + k_{m-m} (N_2 + N_4) + k_{r-m} (N_3 + N_5) + P_i N_{Zn} + v_i^d \right) N_i \delta_{im} \\
 & - \left(k_{m-r} (N_2 + N_4) + k_{r-r} (N_3 + N_5) \right) N_i \delta_{ir}
 \end{aligned} \tag{III-19}$$

où δ_{im} (δ_{ir}) est le symbole de la fonction de Kronecker et $m=2$ ou 4 , $r=3$ ou 5 .

Le modèle CR prédit les populations des états excités des atomes étudiés, ces populations correspondent aux paramètres de plasma étudié tel que la température électronique T_e , la densité électronique n_e et la densité des atomes d'argon dans le plasma n_{Ar} (pression p_g et température T_g du gaz neutre).

Il existe $Nt-1$ quantités inconnues ($Nt-1$ densités de niveaux inconnues) dans le nouveau système d'équations. Lorsque n_e et T_e sont données, il devient un système linéaire d'équations couplées qui pourrait être facilement résolu.

III.2.5 Calcul les coefficients des processus

Le coefficient de taux d'excitation par impact électronique X_{ij} pour une transition directe de niveau i au niveau j où $E_j > E_i$, peut être obtenu à partir de la section efficace associée σ_{ij} et la fonction EEDF ; il est calculé via l'expression

$$X_{ij} = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_{\Delta \varepsilon_{ij}}^{\infty} \sigma_{ij}(E) E^{1/2} f(E) dE \tag{III-20}$$

$$X_{ij} = \int_{\Delta \varepsilon_{ij}}^{\infty} g(E) dE \tag{III-21}$$

où $g(E) = \sqrt{\frac{2}{m}} \sigma_{exc}(E) E^{1/2} f(E)$ et $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$

Ainsi, le coefficient d'ionisation par impact électronique est :

$$S_{ion} = \int_0^{\infty} g(E) dE \tag{III-22}$$

$$g(E) = \sqrt{\frac{2}{m}} \sigma_{ion}(E) E^{1/2} f(E) \tag{III-23}$$

Les coefficients de taux des processus sont calculés numériquement selon les étapes suivant :

- calcul des valeurs de la fonction $g(E)$, où l'on peut l'évaluer en n'importe quel point de diagramme $(g(E), E)$. Comme nous allons le voir, on suppose que l'on dispose de $N+1$ abscisses E_0, \dots, E_N et de $N+1$ ordonnées $g(E_0), \dots, g(E_n)$.

- L'idée de calculer l'intégrale est basée sur la somme des aires de rectangles des intervalles $[E_i, E_{i+1}]$ et de hauteur $g(E_i)$ ou bien $g(E_{i+1})$: c'est l'intégration avec la méthode des rectangles.

- Les coefficients de taux des processus inverses sont obtenus par application du principe du bilan détaillé (ou micro-réversibilité). Si une transition particulière ne peut pas se produire pour des raisons d'énergie ou de symétrie, le taux correspondant est égal à zéro.

III.3 Système atomique et transitions

La détermination de la structure atomique nécessite les résolutions des équations fondamentales qui régissent la physique atomique. De telles équations sont souvent utilisées pour déterminer les niveaux atomiques : l'équation de Schrödinger qui a été mise en avant comme postulat, basé sur l'analogie entre la nature ondulatoire de la lumière et de l'électron ; la deuxième équation est l'équation de Dirac qui associe à la Mécanique Quantique et les postulats de la Relativité Restreinte. Les deux équations ont été justifiées par les remarquables succès de leurs applications.

III.3.1 Structure de l'argon

L'Argon est un élément chimique de symbole Ar, de numéro atomique $Z=18$, de masse atomique $M= 39.95$ g/mol, de diamètre atomique 2.623 Å, dont la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ([Mg]3p⁶).

Nous allons décrire la structure atomique de l'argon à partir des 41 états d'énergie pris en compte dans cette étude. L'atome Ar suit essentiellement le couplage (j,l) , chaque électron est caractérisé par le nombre quantique principal n , le nombre quantique orbital l et du nombre quantique de spin s .

Les électrons du cœur atomique sont indépendants de l'état de l'électron externe responsable de l'excitation de l'atome. La structure du cœur atomique est [Mg]3p⁵; son moment cinétique dépend de la configuration du dernier électron 3p, tous les autres étant compensés. Puisque $l=1$ et $s=1/2$ pour cet électron, le moment cinétique du cœur peut avoir deux valeurs possibles : $j_c=l+s=3/2$ et $j_c=l-s=1/2$. Cette particularité conduit à deux limites d'ionisation avec des énergies légèrement différentes. La première configuration de cœur correspondant à $j_c=3/2$, appelée sous-système " triplet", a une limite d'ionisation $E_{ion}=15.760$ eV et la seconde configuration correspondant à $j_c=1/2$, appelée sous-système " singulet", $E_{ion} = 15.937$ eV [64]. Plusieurs notations sont utilisées dans la littérature pour illustrer les différents états excités, parmi lesquelles, la notation de Paschen, la notation de Racah, la notation de couplage spin-orbite. La notation adoptée ici est la notation de Paschen (NP).

Modélisation du plasma de pulvérisateur cathodique magnétron

La configuration électronique de l'ion d'argon à son état fondamental est $[Mg]3p^5$ (en abrégé $3p^5$). L'état fondamental de l'argon ionisé une fois possède deux moments cinétiques total $j=1/2$ et $j=3/2$. Dans ce cas, la densité de l'ion d'argon prend la forme :

$$n_{Ar^+} = n_{Ar^+}(j=3/2) + n_{Ar^+}(j=1/2) \quad \text{(III-24)}$$

Tableau III-1 : Poids statistiques g suivant l'état de charge et le cœur atomique ou ionique [52]

configuration	Ar : $3s^23p^6$	Ar ⁺ : $3s^23p^5$	
Etat de charge	0	+1	
Cœurs atomique ou ionique	¹ S	² P	² P
Moment cinétique de cœurs j_c	0	1/2	3/2
Poids statistique de cœur g	1	2	4
g total	1	6	
$E_{ion}(j_c)$ eV	15.760	15.937	

L'argon neutre est naturellement complexe, il possède dans la configuration $3p^54s$ deux niveaux métastables ($1s_3$, $1s_5$) et deux niveaux résonants ($1s_2$, $1s_4$). Ces niveaux jouent un rôle important dans la cinétique de plasma à cause de ses caractéristiques spéciales.

Le tableau III-2 contient des données atomiques des 5 premiers états atomiques de l'argon. Les données présentées sont : l'ordre de l'état d'énergie atomique, la configuration électronique, la notation de Paschen, l'énergie atomique, la dégénérescence et le terme spectroscopique pour chaque état.

Tableau III-2 : Données atomiques des 5 premiers niveaux d'énergie d'argon [65]

i	configuration	NP	E_{exc} (eV)	g_i	Terme spectroscopique	
1	$3s^23p^6$	$1p_0$ (GS)	0.000	1	¹ S ₀	¹ S ₀
2	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s$	$1s_5$	11.548	5.	³ P ₂	³ P ₂
3	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s$	$1s_4$	11.624	3.	³ P ₁	83% ³ P ₁ /17% ¹ P ₁
4	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$	$1s_3$	11.723	1.	³ P ₀	³ P ₀
5	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$	$1s_2$	11.828	3.	¹ P ₁	83% ¹ P ₁ /17% ³ P ₁

Pour calculer l'énergie d'ionisation d'un niveau d'énergie i , nous utilisons la relation:

$$E_{ion}(i) = E_{ion}(j_c) - E_{exc}(i).$$

Tableau III-3 : Poids statistiques g_c des configurations s, p, d, f suivant le cœur atomique [52]

Terme spectroscopique de Cœur	Poids statistique des configurations $g_c=(2j_c+1)(2s+1)(2l+1)$			
	ns	np	nd	nf
$^2P_{3/2}$	8	24	40	56
$^2P_{1/2}$	4	12	20	28

III.3.2 Transitions atomiques

Les règles de sélection peuvent être appliquées sur l'argon atomique.

III.3.2.1 Transitions permises

Les principales transitions permises de l'Ar considérées dans cette étude sont:

$$3d, 5s, 4s \leftrightarrow 3p^6,$$

$$4p, 5p \leftrightarrow 4s,$$

$$5s \leftrightarrow 4p,$$

$$5p, 4p \leftrightarrow 3d.$$

Ces transitions respectent les règles de sélection des transitions permises. Dans les paragraphes suivants nous allons présenter quelque exemple de ce type de transition.

- Transitions $3p^5ns \leftrightarrow 3p^6$

Le nombre de transitions entre $3p^54s (1s_x) \leftrightarrow 3p^6 (1p_0)$ est quatre, deux transitions permises et deux transitions interdites, de même pour les niveaux $3p^55s$. Ces transitions sont illustrées dans le tableau III-4 suivant :

Tableau III-4 : Transitions électronique entre l'état fondamental et les niveaux $3p^54s$ et $3p^55s$

		$3p^6$ (GS) J=0				$3p^6$ (GS) J=0	
$j_c=1/2$	$3p^54s$	$1s_2$ J=1	$\Delta J=1$ Transition permise	$j_c=1/2$	$3p^55s$	$2s_2$ J=1	$\Delta J=1$ Transition permise
		$1s_3$ J=0	$\Delta J=0$ Transition interdite			$2s_3$ J=0	$\Delta J=0$ Transition interdite
$1s_4$ J=1		$\Delta J=1$ Transition permise	$j_c=3/2$	$2s_4$ J=1		$\Delta J=1$ Transition permise	
$1s_5$ J=2		$\Delta J=2$ Transition interdite		$2s_5$ J=2		$\Delta J=2$ Transition interdite	

- Transitions $3p^53d \leftrightarrow 3p^6$

Le nombre de transitions permises entre $3p^53d \leftrightarrow 3p^6 (1p_0)$ est trois (3) transitions.

Modélisation du plasma de pulvérisateur cathodique magnétron

Tableau III-5 : Transitions électroniques entre $3d_x-3p^6$ avec $x=1, \dots, 12$

	$(j_c=1/2)$				$(j_c=3/2)$							
	$3d_1$ J=1	$3d_2$ J=3	$3d_3$ J=2	$3d_4$ J=2	$3d_5$ J=1	$3d_6$ J=3	$3d_7$ J=2	$3d_8$ J=3	$3d_9$ J=4	$3d_{10}$ J=2	$3d_{11}$ J=1	$3d_{12}$ J=0
$3p^5 3d$												
$3p^6$ (GS) J=0	X				X						X	

- Transitions $3p^5 4s, 3p^5 5s \leftrightarrow 3p^5 4p, 3p^5 5p$
- Le nombre de transitions permises entre $4s \leftrightarrow 4p$ est seize transitions et aussi pour les transitions entre $4s \leftrightarrow 5p$, de même pour les transitions $5s \leftrightarrow 4p$ et $5s \leftrightarrow 5p$.

Tableau III-6 : Transitions électroniques entre les configurations s - p

		$(j_c=1/2)$				$(j_c=3/2)$						GS
		np_1	np_2	np_3	np_4	np_5	np_6	np_7	np_8	np_9	np_{10}	
	$n=1, 2$ $m=1, 2$	J=0	J=1	J=2	J=1	J=0	J=2	J=1	J=2	J=3	J=1	
$j_c=1/2$	ms_2 J=1	X	X	X	X	/	/	/	/		/	/
	ms_3 J=0		X		X			/			/	
$j_c=3/2$	ms_4 J=1	/	/	/	/	X	X	X	X		X	X
	ms_5 J=2		/	/	/		X	X	X	X	X	

ms_x : ($1s_x, 2s_x$ avec $x=2,5$) et (np_y : $1p_y, 2p_y$ avec $y=1, 10$) selon la notation de Paschen.

- Transition $3p^5 np \leftrightarrow 3p^5 3d$ où $n=4, 5$

Le nombre de transitions permises $3p^5 4p \leftrightarrow 3p^5 3d$ est 42 transitions ; c'est le même nombre pour les transitions $3p^5 5p \leftrightarrow 3p^5 3d$.

Tableau III-7 : Transitions électroniques entre les niveaux $3p^5 4p, 3p^5 5p$ et $3p^5 3d$

		$j_c=3/2$								$j_c=1/2$			
		J=0	J=1	J=2	J=4	J=3	J=2	J=1	J=1	J=2	J=2	J=3	J=1
	$n=2, 3$	$3d_1$	$3d_2$	$3d_3$	$3d_4$	$3d_5$	$3d_6$	$3d_7$	$3d_8$	$3d_9$	$3d_{10}$	$3d_{11}$	$3d_{12}$
$j_c=1/2$	J=0	np_1	/					/	/				X
	J=1	np_2	/	/	/		/	/	/	X	X		X
	J=2	np_3		/	/		/	/	/	X	X	X	X
	J=1	np_4	/	/	/		/	/	/	X	X		X
$j_c=3/2$	J=0	np_5	X					X	X				/
	J=2	np_6		X	X		X	X	X	/	/	/	/
	J=1	np_7	X	X	X		X	X	X	/	/		/
	J=2	np_8		X	X		X	X	X	/	/	/	/
	J=3	np_9			X	X	X			/	/	/	
	J=1	np_{10}	X	X	X			X	X	X	/	/	
	J=0	GS	X					X	X				X

Les transitions mentionnées par les symboles (X ou /) sont des transitions qui respectent les règles de sélection indiquées dans les relations II-29 et II-30 :

- Les cases (cellules) mentionnées par le symbole (X) correspondant à $\Delta j_c=0$
- Les cases (cellules) mentionnées par le symbole (/) correspondant à $\Delta j_c \neq 0$

Toutes les transitions mentionnées par les symboles (X, /) dans les tableaux III.6 et III.7 (c.à.d. $\Delta j_c=0$ et $\Delta j_c \neq 0$) sont permises dans le cas de transitions radiatives.

En ce qui concerne les transitions dues aux processus collisionnels, seules les transitions correspondant à $\Delta j_c=0$ sont autorisées.

III.3.2.2 Transitions interdites

Un autre type de transition considérée dans cette étude est les transitions optiquement interdites, selon l'approximation dipolaire électrique, elles sont divisées en deux catégories, certaines transitions sont interdites à cause de la parité et l'autre sont interdites à cause de changement du spin. Nous supposons que les transitions entre les états de deux sous-systèmes $j_c=3/2$ et $j_c=1/2$ c.à.d. ($\Delta j_c \neq 0$) ne sont pas permises dans le cas des transitions collisionnelles par impact électronique.

Les transitions interdites à cause de parité respectent la règle $\Delta l \neq \pm 1$.

On peut citer dans ce type de transitions, les transitions suivantes:

- les transitions entre $3p^5 4s (1s_x) - 3p^5 4s (1s_x)$, $3p^5 4s (1s_x) - 3p^5 5s (2s_x)$,
- les transitions entre les niveaux $3p^5 4p$, $3p^5 5p$ vers l'état fondamental $3p^6$,
- Les transitions entre les blocs $3p^5 4p - 3p^5 5p$,
- les transitions entre les blocs $3p^5 3d - 3p^5 4s$, $3p^5 3d - 3p^5 5s$...

Les transitions interdites à cause du spin respectent les règles $\Delta l = \pm 1$, $\Delta J \neq 0, \pm 1$ incluant ($J = 0 \rightarrow J = 0$), on peut citer dans ce type de transitions :

- Les transitions entre les états $3p^5 4s (1s_5, 1s_3)$ vers l'état fondamental.
- Les transitions entre les états $3p^5 5s (2s_5, 2s_3)$ vers l'état fondamental.

Le tableau III-8 illustre des exemples sur les trois types de transition.

Tableau III-8 : Types de transitions

i	j	Configuration	Configuration	Δl	Δj	Type de transition	Symbole
1	2	$3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4s$	1	2	Interdite à cause du spin	S
1	3	$3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4s$	1	1	permise	A
1	4	$3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}) 4s$	1	0	Interdite à cause du spin	S
1	5	$3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{1/2}) 4s$	1	1	permise	A
1	6	$3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 4p$	0	1	Interdite à cause de parité	P

Nous avons supposé que les transitions interdites sont uniquement entre les cinq premiers états d'énergie et entre les cinq premiers états d'énergie et les autres états plus élevés.

III.3.3 Paramètres caractéristiques des collisions

III.3.3.1 Sections efficaces d'ionisation par impact électronique et recombinaison à trois corps

L'ionisation par impact électronique se produit lorsque l'énergie apportée lors de la collision est suffisante pour arracher un électron lié à l'atome. Cependant, les atomes neutres dans le plasma ne sont pas tous au même niveau d'énergie, de sorte que les électrons liés sont extraits selon l'atome entrant en collision. Donc, il y a deux types d'ionisation :

- Ionisation directe correspondant à l'ionisation d'un atome à l'état fondamental ;
- Ionisation par étape correspondant à l'ionisation d'un atome se trouve à un état excité.

Pour calculer la section efficace de l'ionisation directe, A. Bogaerts et al. [41] ont utilisé l'expression choisie à partir des J. Bretagne et al. [66] et R. J. Carman et al. [67] ; l'expression choisie est donnée dans la formule suivante :

$$\sigma(I, E) = 10^{-16} \frac{23,9}{E} \ln \left(\frac{E + \frac{150}{E}}{E_{ion}(I)} \right) 4,6 \left(\operatorname{Atan} \left(\frac{a - \varepsilon}{4,6} \right) - \operatorname{Atan} \left(\frac{-\varepsilon}{4,6} \right) \right) \quad \text{(III-25)}$$

où E est l'énergie d'électron incident, $E_{ion}(I)$ est l'énergie d'ionisation directe, $a = (E - E_{ion}(I))/2.0$ et $\varepsilon = 1.2 \cdot 250.0 / (E + 2E_{ion}(I))$.

Pour les états excités, les sections efficaces d'ionisation par impact électronique peuvent être calculées à partir de la formule semi-empirique proposée par Drawin (1967) :

$$\sigma(n, E) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{E_{ion}(n)} \right)^2 \xi_n \alpha_n \left(\frac{E}{E_{ion}(n)} \right)^{-2} \left(\frac{E}{E_{ion}(n)} - 1 \right) \ln \left(1.25 \beta_n \frac{E}{E_{ion}(n)} \right) \quad \text{(III-26)}$$

où ξ_n est le nombre d'électrons équivalents énergétiquement dans la couche externe n , pour $n=1$ $\xi_1=6$ et pour $n>1$ $\xi_n=1$, α_n et β_n sont des paramètres du niveau n (paramètre de la formule semi empirique de Drawin). Ils sont en général proches de l'unité [68].

La recombinaison à trois corps est un processus correspondant aux collisions entre deux électrons libres et un ion formant un atome neutre et un électron libre.

La section efficace de la recombinaison à trois corps peut être calculée à partir de la section efficace de l'ionisation par impacte électronique (processus inverse correspondant) en utilisant le principe du bilan détaillé:

$$\sigma_{3b-recomb}(n, E') = n_e \frac{g_n}{2g_1^+} \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e} \right)^{3/2} \frac{E}{E'} \sigma_{ion}(n, E) \quad \text{(III-27)}$$

où $E' = E - E_{ion}(n)$, n_e , m_e , et T_e sont la densité électronique, la masse d'électron et la température électronique respectivement.

III.3.3.2 Sections efficaces de photo-ionisation et de Recombinaison radiative (photo-recombinaison)

La photo-ionisation est un processus d'ionisation des atomes ou des molécules sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. La section efficace de la photo-ionisation est calculée par les formules suivantes [69], [70] :

$$\sigma_{photoioniz} \text{ (i, hv)} = \begin{cases} 3.5 \times 10^{-17} & i=1, \varepsilon_1 \leq hv \leq 2\varepsilon_1^H \\ 2.8 \times 10^{-16} \left(\frac{\varepsilon_1^H}{hv} \right)^3 & i=1 \quad hv > 2\varepsilon_1^H \\ \gamma_i \times 2 \times 10^{-18} & 2 \leq i \leq 5, \bar{\varepsilon}_{4s} \leq hv \leq 0.59\varepsilon_1^H \\ \gamma_i \times 7.91 \times 10^{-18} & 2 \leq i \leq 5, hv > 0.59\varepsilon_1^H \\ \gamma_i \times 7.91 \times 10^{-18} \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_1^H} \right)^{2.5} \left(\frac{\varepsilon_1^H}{hv} \right)^3 & i \geq 6 \end{cases} \quad \text{(III-28)}$$

où, les paramètres γ_i prennent les valeurs 0.0763, 0.0458, 0.0305 et 0.0915 pour $i = 2, 3, 4$ et 5, respectivement. Les grandeurs ε_1^H et hv sont respectivement le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène et l'énergie des photons.

Les sections efficaces des recombinaisons radiatives sont obtenues à partir des sections efficaces de la photo-ionisation correspondantes en utilisant le principe du bilan détaillé :

$$\sigma_{rad,recomb}(n, E) = \frac{g_i}{g_\ell g_1^+} \frac{(hv)^2}{m_e c^2} \frac{1}{E} \sigma_{photoioniz}(n, hv) \quad \text{(III-29)}$$

III.3.3.3 Sections efficaces d'excitation et de désexcitation par impact électronique

Après avoir présenté les différents types des transitions électroniques permises ou interdites, nous nous intéressons aux sections efficaces d'excitation par impact électronique selon le type de transition ; elles sont calculées par l'expression globale suivante :

$$\sigma_{excit,e}(i, j, E) = \sigma^A(i, j, E) + \sigma^P(i, j, E) + \sigma^S(i, j, E) \quad \text{(III-30)}$$

où i et j désignent les niveaux d'énergie inférieur et supérieur, respectivement, E est l'énergie de l'électron incident. Les sections efficaces d'excitation sont nulles dans le cas où les

électrons incidents possèdent des énergies cinétiques inférieures la différence d'énergie entre les deux niveaux i et j ($E_{ji}=E_j-E_i$).

- σ^A symbolise les sections efficaces pour les transitions optiquement permises selon l'approximation de dipôle électronique ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, mais pas $J = 0 \rightarrow J = 0$),

$$\sigma^A(i, j, E) = 4\pi a_0^2 \left(\frac{\varepsilon_1^H}{E_{ji}} \right)^2 f_{ji} \alpha_{ji}^A \left(\frac{E}{E_{ji}} \right)^{-2} \left(\frac{E}{E_{ji}} - 1 \right) \ln \left(1.25 \beta_{ji} \frac{E}{E_{ji}} \right) \quad \text{(III-31)}$$

- σ^P symbolise les sections efficaces pour les transitions optiquement interdites à cause de parité :

$$\sigma^P(i, j, E) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ji}^P \left(\frac{E}{E_{ji}} \right)^{-1} \left(1 - \left(\frac{E}{E_{ji}} \right)^{-1} \right) \quad \text{(III-32)}$$

- σ^S symbolise les sections efficaces pour les transitions optiquement interdites à cause de changement du spin :

$$\sigma^S(i, j, E) = 4\pi a_0^2 \alpha_{ji}^S \left(\frac{E}{E_{ji}} \right)^{-3} \left(1 - \left(\frac{E}{E_{ji}} \right)^{-2} \right) \quad \text{(III-33)}$$

où f_{ji} est la force d'oscillateur de la transition, α_{ji} et β_{ji} sont des paramètres de la transition entre les niveaux i, j . Ils ont, en général, des valeurs proches de l'unité.

Les valeurs de force d'oscillation f_{ij} sont calculées par la relation :

$$f_{ij} = \frac{g_j}{g_i} \frac{1.5 \cdot A_{ji}}{\left((E_{exc}(j) - E_{exc}(i)) \times 8065.54 \right)^2} \quad \text{(III-34)}$$

Les transitions permises respectent les règles de sélection ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, mais pas $J = 0 \rightarrow J = 0$). Les formules semi-empiriques (III.32), (III.33), (III.34) sont proposées d'origine par Drawin et discutées par J. Vlcek [69], A. Bogaerts et al. [41].

Les formules des sections efficaces ci-dessus ont été utilisées pour toutes les transitions, à l'exception des transitions optiquement interdites entre les quatre premiers états excités (les états $3p^5 4s$) où nous avons utilisé les formules suivantes:

$$\sigma(i, j, E) = \frac{g_j}{g_i} \frac{E - E_{ji}}{E} 5.797 \times 10^{-15} \times Q_{ij} (E - E_{ji})^{-0.54} \quad \text{(III-35)}$$

où

$$Q_{23} = 1, Q_{24} = Q_{25} = Q_{34} = Q_{35} = 0.1,$$

Et pour $n=4, m=5$;

$$\sigma(i, j, E) = \frac{g_j}{g_i} \frac{E - E_{ji}}{E} 8.111 \times 10^{-16} (E - E_{ji})^{-1.04} \quad \text{(III-36)}$$

On sait que la désexcitation par impact électronique est le processus inverse de l'excitation par impact électronique. $Ar_i + e^-(E) \xrightleftharpoons[\text{Désexcitation}]{\text{Excitation}} Ar_j + e(E')$

Sous l'hypothèse maxwellienne, on peut appliquer le principe du bilan détaillé pour calculer les sections efficaces de désexcitation $\sigma_{de-excit}(j, i, E')$

$$\sigma_{de-excit}(j, i, E') = \frac{g_i}{g_j} \frac{E}{E'} \sigma_{excit}(i, j, E), \quad \text{(III-37)}$$

où $E' = E - E_{ji}$, et g_i, g_j sont les dégénérescences des niveaux inférieur et supérieur, respectivement.

III.3.4 Coefficient de taux de processus

III.3.4.1 Coefficient de diffusion

L'effet de diffusion sur la densité de certain niveau excité ne peut être significatif que si la densité de ce niveau est suffisamment élevée. Dans le cas des décharges de gaz rare, le gradient de densité existe pour les atomes aux états métastables qui vont diffuser à travers le plasma. Les coefficients de diffusion de l'argon métastable pourraient être obtenus à partir du travail de K. E. Evdokimov et al. [71].

En général, nous introduisons la probabilité de désexcitation par unité de temps de la manière suivante.

$$V_i^d = \begin{cases} (\tau_i^d)^{-1}, & \text{quand } i = 2 (1s_5) \text{ ou } i = 4 (1s_3); \\ 0, & \text{pour les autres états.} \end{cases} \quad \text{(III-38)}$$

où :

$\tau_i^d = \Lambda^2 / D_i$ est le temps caractéristique de diffusion de l'atome excité, D_i est le coefficient de diffusion, Λ est la longueur caractéristique de diffusion.

Dans le cas d'un enceinte cylindrique, Λ est donné par

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\pi}{H}\right)^2 + \left(\frac{2.405}{R}\right)^2 \quad \text{(III-39)}$$

R et H sont le rayon et la longueur de cylindre respectivement.

L'effet de la diffusion pour les atomes aux états métastables est identifié par le coefficient de diffusion D_i . En prenant en compte la dépendance de D_i du coefficient de diffusion par unité de volume Dn_i , la température et la densité de gaz, donc, le coefficient de diffusion peut être exprimé comme suit :

$$D_i = \frac{Dn_i}{n_g} \sqrt{\frac{T_g}{T_0}} \quad \text{(III-40)}$$

Le taux de perte correspondant au mode de diffusion fondamental est [71]:

$$v_i^d = \left(\frac{Dn_i}{n_g} \sqrt{\frac{T_g}{T_0}} \right) / \Lambda^2 \quad \text{(III-41)}$$

Les coefficients de diffusion par unité de volume des atomes métastables dans les conditions standard ($T_0 = 300$ K) sont donnés par:

Pour le niveau d'énergie $1s_5$ est : $Dn_{1s5} = 1.8 \times 10^{20} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

Pour le niveau d'énergie $1s_3$ est : $Dn_{1s3} = 1.9 \times 10^{20} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

où Dn_i est le coefficient de diffusion multiplié par la densité de gaz et l'indice désigne l'état de l'atome. Pour les autres états excités le phénomène de diffusion est négligeable par rapport aux processus collisionnels et radiatifs.

III.3.4.2 Coefficient d'ionisation de type Penning

Ce processus est important pour les atomes aux états métastables. Nous nous intéressons aux collisions entre les atomes d'argon dans les états métastables ($1s_5$, $1s_3$) et les atomes pulvérisés Zn . Le coefficient de taux d'ionisation de type Penning est donné par [3] :

$$P_i = 1.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad \text{(III-42)}$$

III.3.4.3 Coefficients de taux des processus supplémentaires

Évidemment, les collisions entre les différentes constitutions de plasma (atomes, ions, molécules et radicaux moléculaires) avec les électrons représentent la source principale d'ionisation. Cependant, si deux atomes d'argon excités entrent en collision, la somme de leurs énergies d'excitation est suffisante pour ioniser l'un de ces deux atomes, tandis que l'autre se désexcite à l'état fondamental.

Nous allons présenter maintenant quelques processus d'ionisation dues à la collision d'atomes excités entre eux et nous allons présenter les coefficients de taux correspondant:

- Collision métastable-métastable (réaction R_6):

$$k_{mm} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad \text{(III-43)}$$

- Collision métastable-résonante (réaction R_7):

$$k_{mr} = 2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad \text{(III-44)}$$

- Collision résonante-résonnante (réaction R_8) :

$$k_{rr} = 1.14 \times 10^{-14} \sqrt{16k_B T_g / (\pi m_{Ar})} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad * \quad \text{(III-45)}$$

* T_g est la température du gaz en Kelvin et m_{Ar} est la masse de l'atome d'argon en kg .

Il y a autres processus correspondant aux collisions avec les particules lourdes à l'état fondamental:

- Collision à deux corps (avec $1s_5$) (réaction R_9):

$$k_{2b} = 2.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad \text{(III-46)}$$

- Collision à deux corps (avec $1s_3$) (réaction R_9) :

$$k_{2b} = 4.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 / \text{s} \quad \text{(III-47)}$$

- Collision à trois corps (avec $1s_5$) (réaction R_{10}):

$$k_{3b} = 1.4 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 / \text{s} \quad \text{(III-48)}$$

- Collision à trois corps (avec $1s_3$) (réaction R_{10}) :

$$k_{3b} = 1.5 \times 10^{-32} \text{ cm}^6 / \text{s}. \quad \text{(III-49)}$$

III.3.4.4 Probabilité de transition

La notion de probabilité de transition a été introduite par A. Einstein et elle est relative à l'émission spontanée, définie comme la probabilité totale, par unité de temps, qu'un atome dans un état i effectue une transition vers n'importe lequel g_j états inférieurs. La probabilité de transition peut être reliée directement à d'autres paramètres, à savoir la force d'oscillation, la durée de vie radiative [60]. Les probabilités des transitions radiatives de l'argon dans cette étude sont obtenues principalement de NIST [65].

III.3.4.5 Facteur d'échappement optique

La probabilité de transition efficace A_{ji}^{eff} , est donnée par la relation :

$$A_{ji}^{eff} = A_{ji} \Lambda_{ji} \quad \text{(III-50)}$$

où A_{ji} est le coefficient d'Einstein pour la transition entre l'état i à l'état j et Λ_{ji} est le facteur d'échappement pour la transition [42].

Le facteur d'échappement Λ_{ji} pour une distribution uniforme d'atomes émetteurs et absorbeurs du rayonnement peut-être calculé par la relation de Mewe qui s'écrit comme suit :

$$\Lambda_{ij} = \frac{2 - e^{-\rho \kappa_{ij} / 1000}}{1 + \rho \kappa_{ij}} \quad \text{(III-51)}$$

où ρ est la longueur caractéristique du plasma et κ_{ij} est le coefficient de réabsorption pour la transition $i \rightarrow j$. En cas de plasma à basse température, le coefficient de réabsorption peut être exprimé comme suit:

$$\kappa_{ij} = \frac{g_i}{g_j} \frac{\lambda_{ij}^3}{8\pi^{3/2}} n_j A_{ij} \sqrt{\frac{M}{2RT_g}} \quad \text{(III-52)}$$

où λ_{ij} est la longueur d'onde correspondant à la transition optique $i \rightarrow j$, M est la masse molaire et R est la constante du gaz parfait [71].

Cet effet est important uniquement lorsque le niveau inférieur est l'état fondamental de l'atome, car la densité de l'état fondamental est supérieure de plusieurs ordres des densités des niveaux excités. Lorsque le niveau inférieur $j=1$, le facteur d'échappement (fuite) A_{i1} est de l'ordre de 10^{-3} , alors que pour $j \neq 1$, A_{ij} peut être pris égal à 1. La majorité des rayonnements émis lors des transitions vers l'état fondamental sont réabsorbés et seulement une petite fraction peut s'échapper [41].

III.3.5 Durée de vie effective

La nature interdite des transitions entre les états $1s_5$ et $1s_3$ et l'état fondamental ($3p^5 4s (1s_5 \text{ et } 1s_3) \leftrightarrow 3p^6$) révèle la caractéristique métastable des états $1s_5$ et $1s_3$. Comme la durée de vie de niveaux métastables est beaucoup plus grande que le temps caractéristique des collisions, ce qui provoque facilement une excitation vers les niveaux d'énergie élevés [45]. Cependant, les transitions entre les résonants et l'état fondamental ($3p^5 4s \leftrightarrow 3p^6$) est permise, donc les durées de vie radiatives des états résonants $1s_4$ et $1s_2$ étant plus courtes.

Tableau III-9 : Durée de vie de quelques niveaux d'énergie d'argon utilisés dans cette étude

niveaux	$1s_5$	$1s_4$	$1s_3$	$1s_2$	$2p_9$	$2p_8$	$2p_6$	$2p_3$	$2p_1$
Durée de vie	40 s	8.4 ns	50 s	2.0 ns	30 ns	108 ns	41 ns	25 ns	22 ns

L'emprisonnement des raies de résonance joue un rôle important sur le rayonnement émis, son effet se traduit par l'introduction d'un facteur d'échappement. Cependant, pour tenir compte de l'emprisonnement des raies, nous utilisons le formalisme proposé par Lawler et Curry.

$$A_{jk}^* = A_{jk} / \tau_{jk} \quad \text{(III-53)}$$

Cette probabilité est le rapport du facteur d'échappement sur la durée de vie du niveau considéré [14].

On parlera alors plutôt de durée de vie effective, cette grandeur est définie par la relation suivante :

$$\tau_{jk}^* = \tau_{jk} / \Lambda_{jk} \quad \text{(III-54)}$$

où Λ est le facteur d'échappement.

III.3.6 Base de données atomiques et les paramètres de transition

Un travail préliminaire doit être fait ; c'est la préparation des données atomiques, des paramètres locaux du plasma.

III.3.7 Paramètres des formules proposées par Drawin

III.3.7.1 Paramètres par défaut des formules de Drawin

Les paramètres α , β du niveau sont des paramètres d'ajustations des sections efficaces d'ionisation par impact électronique.

Pour calculer les sections efficaces d'excitation par impact électronique avec les formules proposées par Drawin, il est nécessaire de sélectionner les états d'énergie atomique concernés par ces transitions et les types de ces transitions. Drawin a associé chaque type de transition par des paramètres d'ajustations ; pour les transitions permises il existe deux paramètres α et β dépendant de chaque transition ; pour les transitions interdites il y a un paramètre α de chaque transition. Drawin a suggéré que les paramètres α et β ont les valeurs par défaut $\alpha = 1$ et $\beta = 1$ [52].

Pour insérer les transitions qui respectent les règles de sélection dans notre calcul, nous avons défini les paramètres α selon le type de transition.

A priori, les paramètres α_A pour les transitions permises prennent les valeurs :

$$\begin{cases} \alpha_A = 1 & \text{si la transition est permise} \\ \alpha_A = 0 & \text{si la transition est interdite} \end{cases}$$

Les paramètres α_P pour les transitions interdites à cause de la parité prennent les valeurs :

$$\begin{cases} \alpha_P = 1 & \text{si la transition est interdite à cause de la parité} \\ \alpha_P = 0 & \text{si la transition n'est pas interdite à cause de la parité} \end{cases}$$

Les paramètres α_S pour les transitions interdites à cause de la parité prennent les valeurs :

$$\begin{cases} \alpha_S = 1 & \text{si la transition est interdite à cause de spin} \\ \alpha_S = 0 & \text{si la transition n'est pas interdite à cause de spin} \end{cases}$$

Selon cette description, seuls les paramètres respectant les règles de sélection (optiquement permise, interdite à cause de changement du spin ou interdite à cause de parité) sont non nuls.

III.3.7.2 Paramètres de la formule de Drawin pour l'ionisation

Les paramètres α_i, β_i de niveau i sont des paramètres d'ajustations des sections efficaces d'ionisation par impact électronique. Les valeurs utilisées dans notre calcul se basent sur le travail de J. Vlcek [69].

Dans le tableau III-10, un exemple de fichier d'entrée de notre programme de calcul pour les cinq premiers niveaux d'énergie.

Tableau III-10 : Exemple de fichier d'entrée de notre programme pour les cinq premiers niveaux

i	$E_{ion}(i)$	$E_{exc}(i)$	g(i)	j_c	$g_{ion}(i)$	α_i	β_i
1	15.76	0	1	1.5 ou 0.5	6	0.51	0.447
2	4.20665	11.54835	5	1.5	4	0.35	0.0763
3	4.13141	11.62359	3	1.5	4	0.35	0.0458
4	4.20884	11.72316	1	0.5	2	0.35	0.0305
5	4.10393	11.82807	3	0.5	2	0.35	0.0915

NB : Les tableaux complets sont dans l'annexe.

III.3.7.3 Paramètres des transitions interdites

En général, les paramètres α, β ont des valeurs voisines de l'unité ($0.8 \leq \alpha \leq 1.2$), ($1.0 \leq \beta \leq 1.5$) [29], ils permettent de modifier légèrement la forme des courbes de section efficace dans les petites valeurs de U_{ij} ($U_{ij} = E/E_{ij}$) et notamment dans la valeur de U_{ij} correspondante au maximum de cette courbe [68].

Dans cette étude, les paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN pour l'excitation sont choisis en accord avec les valeurs des travaux de J. Vlcek et al. [69] et de A. Bultel et al. [64]. Nous avons supposé que les paramètres des transitions entre les niveaux réels prennent la même valeur des paramètres des transitions entre les niveaux effectifs (regroupés des niveaux réels) trouvés dans les travaux de J. Vlcek et A. Bultel.

$$\alpha_{nm} = \alpha_{ij} = \alpha_{ik} = \alpha_{il}$$

où j, k, l sont les niveaux réels consistent le niveau effectif m .

On peut noter que le niveau effectif de départ n dans toutes les cas traité ici est le même niveau réel de départ i

Les transitions entre l'état fondamental et les niveaux $i=22$ ($3p^55s : 2s_5$), $i=29$ ($3p^55s : 2s_2$), $i=21$ ($3p^53d : 3d_7$), $i=24$ ($3p^53d : 3d_6$) sont des transitions interdites à cause du spin, mais J. Vlcek [69] et A. Bultel [64] ont pris les transitions entre l'état fondamentale et les niveaux effectifs ($m=12$ et $m=14$ chez A. Bultel) qui contiennent ces niveaux comme des transitions permises. Nous supposons que les paramètres de ces transitions prennent des valeurs semblables à ceux qui ont un moment angulaire de corps j_c et un moment cinétique total J identique. Nous supposons aussi que le niveau $i=22$ ($3p^55s : 2s_5$) prend la même valeur de $i=2$ ($3p^54s : 1s_5$), le niveau $i=29$ ($3p^55s : 2s_3$) prend la même valeur de $i=4$ ($3p^54s : 1s_3$), le niveau $i=21$ ($3p^53d : 3d_7$) prend la même valeur de niveau $i=18$ ($3p^53d : 3d_{10}$) et de même pour les niveaux $i=24$ ($3p^53d : 3d_6$) et $i=20$ ($3p^53d : 3d_8$).

Le tableau III-11 donne des exemples sur les valeurs de α_P et α_S pour les transitions entre l'état fondamental et quelque état excité considéré dans notre calcul.

Tableau III-11 : Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN

N_{Bultel}	N_{NIST}	Configuration	Δl	Δj	α_P	α_S	α_P ou α_S
7	7	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p$	0	3	1	0	0.493
	8	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p$	0	2	1	0	0.493
	9	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p$	0	1	1	0	0.493
	10	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p$	0	2	1	0	0.493
12	16	$3s^23p^5(^2P_{3/2})3d$	1	0	0	1	0.15
	18	$3s^23p^5(^2P_{3/2})3d$	1	2	0	1	0.15

N_{Bultel} , N_{NIST} : l'ordre de croissance de niveaux selon Bultel et NIST

Les valeurs retenues concernant les transitions interdites à cause de la parité qui respectent la règle de sélection ($\Delta l \neq \pm 1$) et non pas marqué dans le tableau A3 de l'annexe prennent la valeur 5×10^{-2} comme dans le travail de Kimura et al. [72].

Dans le cas des transitions d'inter-combinaison ($\Delta j_c \neq 0$), les paramètres des transitions (transition optiquement permises, interdites à cause de parité ou à cause du spin) sont supposés nuls $\alpha_A=0$, $\alpha_P=0$ et $\alpha_S=0$.

III.3.7.4 Paramètres des transitions permises

Comme les valeurs de α_{ji} sont proches de l'unité, ce qui permet d'estimer les sections efficaces à partir des forces d'oscillateur f_{ji} , alors on peut définir le paramètre α'_A par la relation suivante :

$$\alpha'_A = \begin{cases} \alpha_A f_{ij} & \text{si } \Delta J_c = 0 \\ 0 & \text{si } \Delta J_c \neq 0 \end{cases} \quad \text{(III-55)}$$

Donc, nous pouvons traiter les paramètres α'_A de la même façon de traitement des paramètres α_P et α_S dans les paragraphes précédents.

Tableau III-12 : Paramètres des transitions permises suivant J. Vlcek [69] et A. Bultel [64]

k	l	NP	A_{ij}	f_{ij}	$\alpha'_A = \alpha_A \times f_{ij}$ (Bultel)	$\alpha_A * f_{ij}$ (Vlcek)
1	3	1s ₄	1.19×10^8	0.06093	1.43×10^{-1}	1.92×10^{-2}
1	5	1s ₂	5.10×10^8	0.25217	0.0813	4.62×10^{-2}
1	25	3d ₅	2.70×10^8	0.09325	0.0333	0.0333
1	30	2s ₂	3.50×10^7	0.01191	3.71×10^{-3}	0.00371

La transition entre l'état fondamental et l'état $i=17$ ($3p^5 3d : 3d_{11}$) est une transition permise, mais J. Vlcek et A. Bultel ont pris la transition entre l'état fondamental et le niveau effectif ($m=12$) qui contient cet état ($3d_{11}$) comme une transition interdite à cause du spin. Plus de détail est présenté dans le tableau A3 et A4 de l'annexe. Pour les transitions permises qui ne sont pas dans le tableau A3, nous avons donné des valeurs aux paramètres α toutes égales à l'unité.

Il est important de noter que les valeurs β_{ij} sont choisies en soin pour le souci de la forme logarithmique dans l'expression de section efficace. Pour toutes les transitions permises entre l'état fondamental et les niveaux excités 4s, 3d, 5s, on prend le paramètre $\beta=4$, comme il est trouvé dans les travaux de J. Vlcek et A. Bultel.

Dans le tableau III-13, on présente un exemple de fichier d'entrée de notre programme de calcul pour les cinq premiers niveaux.

Tableau III-13 : Exemple de fichier d'entrée pour cinq transitions

paramètres par défaut					paramètres ajusté				
Transition		Type de transition			Transition		Type de transition		
i	j	α_A	α_P	α_S	i	j	α_A	α_P	α_S
1	2	0	0	1	1	2	0	0	0.111
1	3	1	0	0	1	3	2.35	0	0
1	4	0	0	1	1	4	0	0	0.0177
1	5	1	0	0	1	5	0.32	0	0
1	6	0	1	0	1	6	0	0.174	0

III.4 Calcul numérique et modélisation

Pour caractériser le milieu plasma étudié, il est nécessaire d'anticiper les éléments responsables des comportements et des fluctuations de ce milieu. Nous avons utilisé dans notre étude de magister un modèle numérique basé sur le modèle d'ETLp pour le calcul des profils de raies. Les résultats trouvés montrent que le plasma est hors équilibre thermodynamique [73]. Dans ce contexte, et après la présentation des différents types d'équilibre et le traitement des phénomènes qui régissent le plasma à basse pression et à basse température, et la description du modèle CR et les principaux processus qui gouvernent la cinétique de plasma, nous allons adopter un algorithme multi-pas à la base de la méthode de Gauss Seidel et nous incorporons le schéma du modèle numérique dans le traitement du système d'équations de la forme $\mathbf{C}\cdot\mathbf{N}=\mathbf{B}$.

Ainsi nous allons préparer un programme de calcul essentiellement orienté à l'étude du comportement du plasma à basse pression et température et ses caractéristiques.

III.4.1.1 Préparations des données d'entrée

Nous avons préparé les données d'entrée nécessaire pour la caractérisation de plasma qui sont résumé dans les points suivantes :

- Conditions de plasma : pression, température de neutre, densité ionique, densité électronique et températures électronique.
- Données atomiques nécessaires : numéro correspondant au niveau, $E_{ion}(i)$: énergie d'ionisation de niveau i , $E_{exc}(i)$: énergie d'excitation niveau i , g_i : le poids statistique de niveau d'énergie i , α_i et β_i : les paramètres du niveau i (paramètre de la formule semi empirique de Drawin pour l'ionisation) et g_{ion} : le poids statistique de l'ion $Ar^+(g_{ion}=2j_c+1)$.
- Types des transitions : qui sélectionne la transition étudiée suivant les paramètres α_A , α_P et α_S .
- Données correspondant aux transitions permises: Longueur d'onde λ_{ij} de transition, probabilité des transitions A_{ij} .

Les bases de données utilisées dans notre programme de calcul acquis principalement des sites web NIST [65], et de façons secondaires des références [74], [75]. Ces bases des données doivent être préparées sur un format lisible par le programme de calcul.

III.4.1.2 Algorithme général de la modélisation

Le programme de calcul élaboré est structuré conformément aux étapes suivantes :

- Importation des données atomiques nécessaires et les conditions initiales ;
- Calcul de la fonction de distribution d'énergie électronique (Distribution maxwellien) ;
- Sélection des processus collisionnels et radiatifs inclus dans cette étude et celles négligés en lisant les paramètres α_A , α_P et α_S ;
- Calcul des sections efficaces et des coefficients de taux de réactions (rate coefficient) pour les processus inclus ;
- Initialisation des densités des états N_i pour tous les états atomiques i ;
- Résolution de système d'équations couplées ($\mathbf{C N}=\mathbf{B}$) avec la méthode itérative de Gauss-Seidel.
- Test de la convergence de la solution pour chaque état i ;
- Fin du calcul des densités s'il y'a convergence ; sinon retour à l'étape de résolution du système d'équations ;
- Exportation des sections efficaces et les coefficients de taux de différents processus ;
- Exportation des populations de différents niveaux d'énergies ;
- Exportation des contributions des différents processus dans le peuplement et le dépeuplement de différents niveaux d'énergies.

Nous utilisons un programme de calcul élaboré en langage FORTRAN.

III.4.1.3 Organigramme

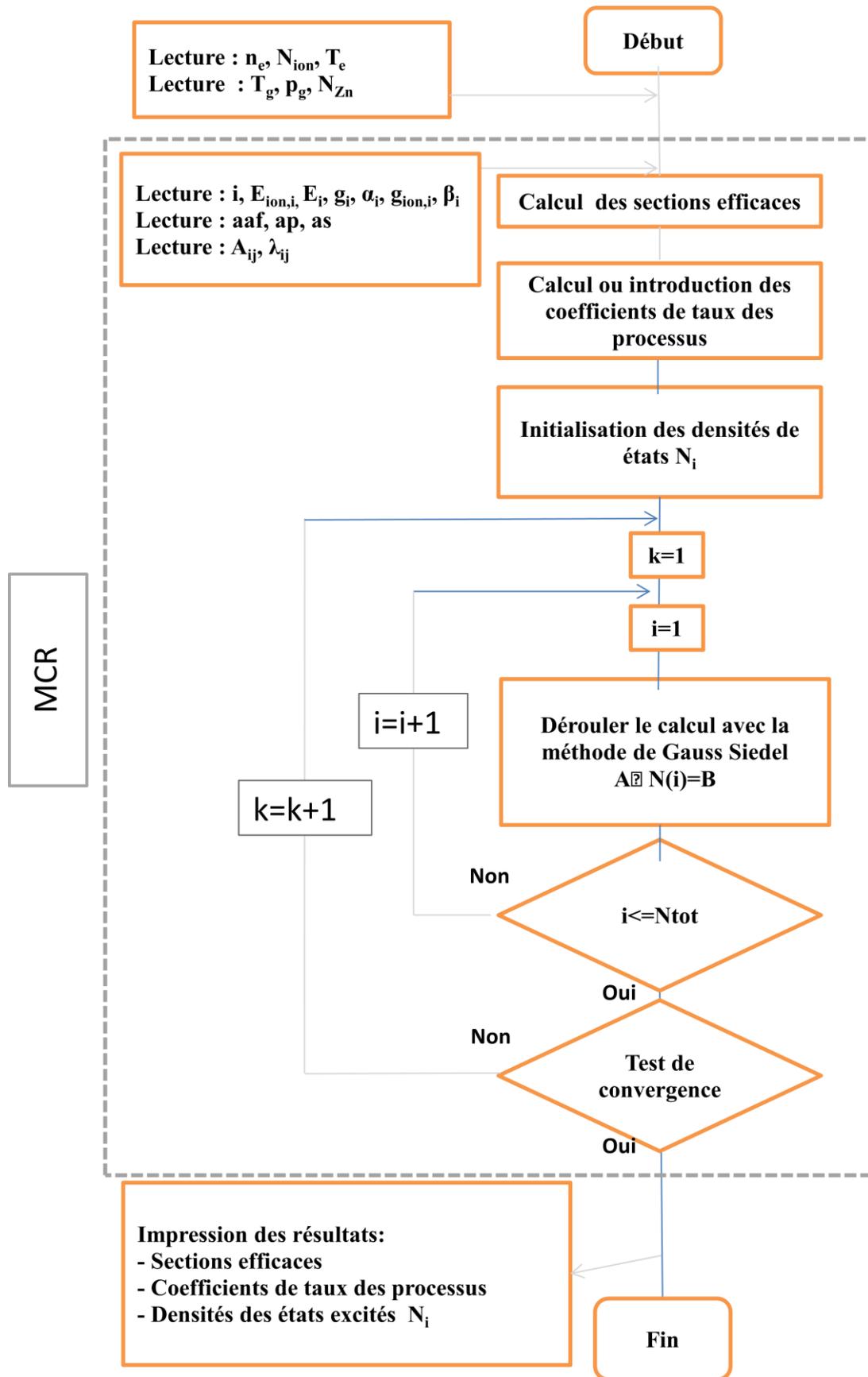


Figure III-1 : Organigramme du calcul numérique

III.4.2 Application du modèle Collisionnel-Radiatif sur plasma de pulvérisation

III.4.2.1 Paramètres du pulvérisateur cathodique magnétron RF

Dans une chambre cylindrique de rayon R et de longueur H , pour deux électrodes circulaires, le champ électrique est orthogonal au deux électrodes et le champ magnétique est radial. On suppose que R est beaucoup plus grand que la distance inter-électrode H ($R \gg H$); nous pouvons donc prendre tous les paramètres de plasma variant selon l'axe z .

L'anode est située à $z = 0$ cm et la cathode est située à $z = H = 3$ cm. La Figure III-2 présente un schéma simplifié du pulvérisateur cathodique magnétron RF.

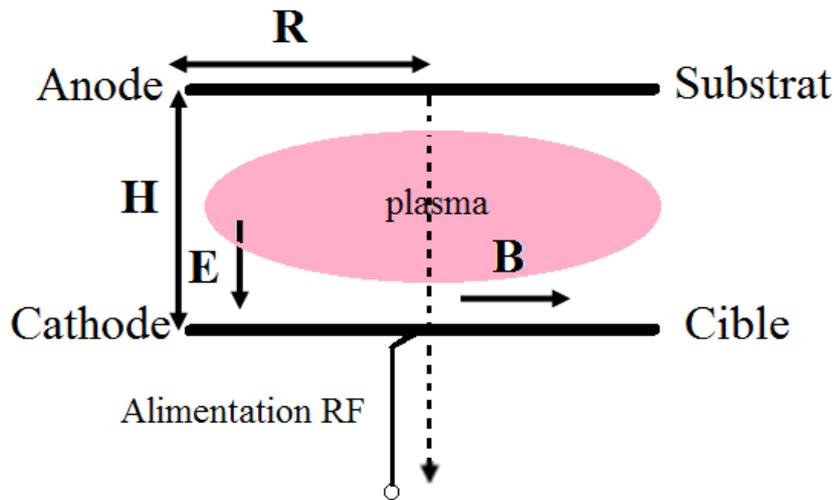


Figure III-2 : Schéma d'un pulvérisateur cathodique magnétron RF

L'effet magnétron est obtenu par l'implantation de deux aimants permanents de polarité inverse situés derrière la cible. La combinaison du champ électrique \mathbf{E} et du champ magnétique \mathbf{B} donne aux électrons des trajectoires cycloïdes, c.à.d. une superposition d'une trajectoire circulaire autour des lignes de champ magnétique [19] qui permet de confiner les électrons au voisinage de la cible.

On peut remarquer que $\omega_{pi}^2 \ll \omega_{rf}^2 \ll \omega_{pe}^2$, où $\omega_{p\alpha}$ est la pulsation des oscillations de plasma de l'espèce α , qui est donnée par $\omega_{p\alpha} = \sqrt{e^2 n_\alpha / \epsilon_0 m_\alpha}$, α peut être électron ou ion. Les électrons répondent instantanément à la tension RF tandis que les ions sont quasiment immobiles. Comme la fréquence de collision est plus grande que la fréquence RF, une approximation quasi-stationnaire est prise.

III.4.2.2 Densités d'électrons et d'ions et température des électrons du plasma d'argon

Z. Ballah et F. Khelifaoui [20] ont calculé les densités électroniques n_e , les densités ioniques n_{ion} , les températures électronique T_e , en présence de champ électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{B} en fonction des positions z et du temps t dans un plasma de pulvérisation cathodique magnétron RF. Leur calcul se base sur le modèle fluide, les équations couplées considérées dans leur modèle sont : l'équation de continuité, l'énergie des électrons pour l'équation de la température électronique et l'équation de Poisson.

Dans les conditions de pulvérisateur cathodique magnétron RF (La fréquence $f_{RF} = 13.56$ MHz), les électrons répondent instantanément à la tension RF tandis que les ions sont quasiment immobiles.

Les valeurs moyennes des paramètres (N_e, N_{ion}, T_e) résultantes sont illustrées dans les figures III-3, III-4. Ces valeurs moyennes sont calculées en utilisant les relations suivant :

La densité électronique moyenne :
$$n_{em}(z) = \frac{1}{T} \int n_e(t, z) dt = \frac{\sum_{i=1}^N n_e(t_i, z)}{N}$$

La température électronique moyenne :
$$T_{em}(z) = \frac{\sum_{i=1}^N n_e(z, t_i) \times T_e(z, t_i)}{N \times n_{em}(z)}$$

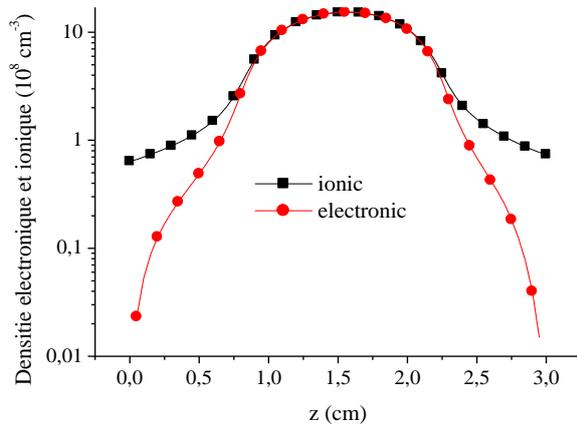


Figure III-3 : Densité ionique et électronique moyenne dans une décharge RF [20]

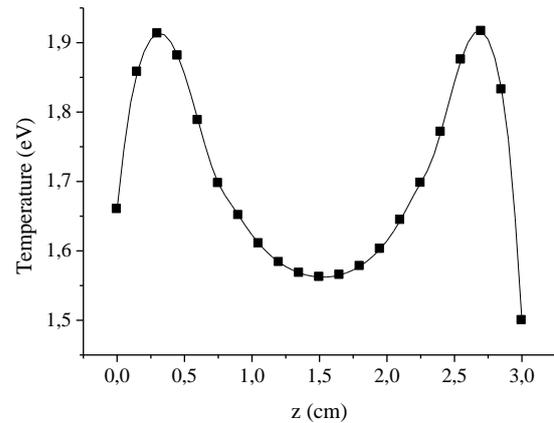


Figure III-4 :Température électronique moyenne dans une décharge RF [20]

Les distributions spatiales de la densité électronique, la densité ionique et la température électronique suivant l'axe z ne sont pas symétriques par rapport au centre du réacteur, en raison de la présence du champ magnétique B à la cathode.

Pratiquement, le plasma est électriquement neutre au centre du réacteur ($N_{ion} = n_e$), cette neutralité électrique est faiblement violée aux bords de réacteur où le plasma n'est pas localement neutre ($N_{ion} \neq n_e$).

Le degré d'ionisation α dans la zone anodique est de l'ordre de 10^{-8} , il est au centre du réacteur de l'ordre 10^{-6} et diminue à moins de 10^{-10} au voisinage de la cathode.

III.4.2.3 Algorithme de la modélisation du pulvérisateur cathodique magnétron

Dans les conditions de notre travail, la géométrie cylindrique se réduit à une seule dimension ($R \gg H$). Les paramètres p , T_g , ρ , T_e et n_e sont des paramètres d'entrée peuvent être connus (à partir des travaux théoriques ou expérimentaux) dans les différentes positions z , le système peut être résolu numériquement pour trouver les densités de population des états excités N_i .

Les densités de tous les états excités aux bouts de réacteur supposées nulles, c.-à-d. $n_{Ar^*} = 0$ à $z = 0$ et $z = H$, on considère que les densités atomiques varient lentement près des surfaces.

La discrétisation sur l'axe du pulvérisateur est traitée comme suit :

- Le pas de la discrétisation de l'espace est : $\Delta z = H / (kz_{\max} - 1)$, et $kz = 1, 2 \dots kz_{\max}$.
- La position au long de l'axe z : $z(kz) = z(1) + (kz-1) \times \Delta z$; et $kz = 1, \dots, kz_{\max}$.
- Les positions aux deux électrodes : $z(1) = 0$ et $z(kz_{\max}) = H$.

Le schéma général de calcul des densités d'états est le suivant :

- Etape 1 : Lecture et calcul des données nécessaires au modèle ;
- Etape 2 : Initialisation des densités de tous les états excités N_i et dans toutes les positions d'espace le long de l'axe z du cylindre ;
- Etape 3 : Exécution du calcul du système d'équation (III-5) pour chaque valeur de z avec la méthode itérative de Gauss-Seidel.
- Etape 4 : Test de convergence de la solution pour tous les états i et pour toutes les positions z .
- Etape 5 : Fin du calcul si la solution de densité est convergente ; sinon, retour à l'étape 3 et re-calculation des grandeurs.

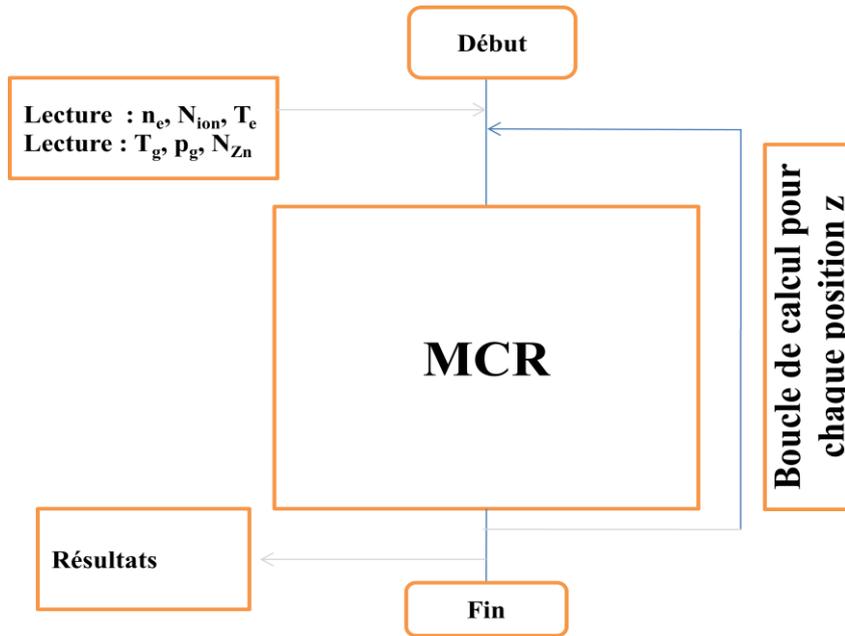


Figure III-5 : Organigramme de calcul des paramètres de plasma suivant l'axe z

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats relatifs aux propriétés du plasma et aux processus qui gouvernent la cinétique d'un plasma. Nous calculons les densités d'états excités en fonction de quelques paramètres du plasma et nous étudions les mécanismes de peuplement et dépeuplement de ces états.

Pour atteindre à cet objectif :

- 1- Nous calculons les sections efficaces d'ionisation par impact électronique de différents niveaux (directe et par étape), les sections efficaces de recombinaison radiative.
- 2- Nous calculons les sections efficaces d'excitation et de désexcitation de différentes transitions entre les niveaux d'énergie.
- 3- Nous calculons les coefficients de taux de différents processus en fonction de la densité électronique et de la température électronique.
- 4- Nous établissons le modèle CR et nous appliquons le modèle dans les conditions de pulvérisation cathodique magnétron.
- 5- Nous calculons les coefficients de taux de différents processus au long de l'axe du réacteur en fonction de z .
- 6- Nous résolvons numériquement les équations couplées des populations des niveaux atomiques présentes dans le plasma avec un programme Fortran élaboré dans le cadre du modèle CR.
- 7- Nous estimons les contributions relatives des différents processus dans le peuplement et le dépeuplement des niveaux atomiques et la redistribution spatiale dans le réacteur.

La solution à l'état stationnaire est définie en imposant un critère de convergence sur la variation spatiale des principaux paramètres du plasma.

Nous allons présenter systématiquement les principaux résultats de calcul comme :

- Les temps caractéristiques des différents processus collisionnels et radiatifs.
- Les coefficients des processus collisionnels par impact électronique et les coefficients des processus radiatifs.
- La diffusion des atomes métastables.
- Les collisions des atomes métastables avec les atomes pulvérisés (ionisation de type Penning).

- La contribution des processus dans les gains (productions) et les pertes (destruction) estimées pour chaque niveau.
- Les distributions de densités (population) des états d'énergie excités prédissent par le modèle CR dans les différentes positions du plasma.

IV.2 Sections efficaces

IV.2.1 Section efficace d'ionisation par impact électronique

Sur la Figure IV-1, nous représentons les sections efficaces d'ionisation directe par impact électronique calculées en utilisant la formule extraite du travail de J. Bretagne et al. [66], R. J. Carman et al. [67], et celles calculées par la formule semi empirique de Drawin puis nous comparons les résultats avec celles trouvées dans le travail de W. Lotz et al. [76].

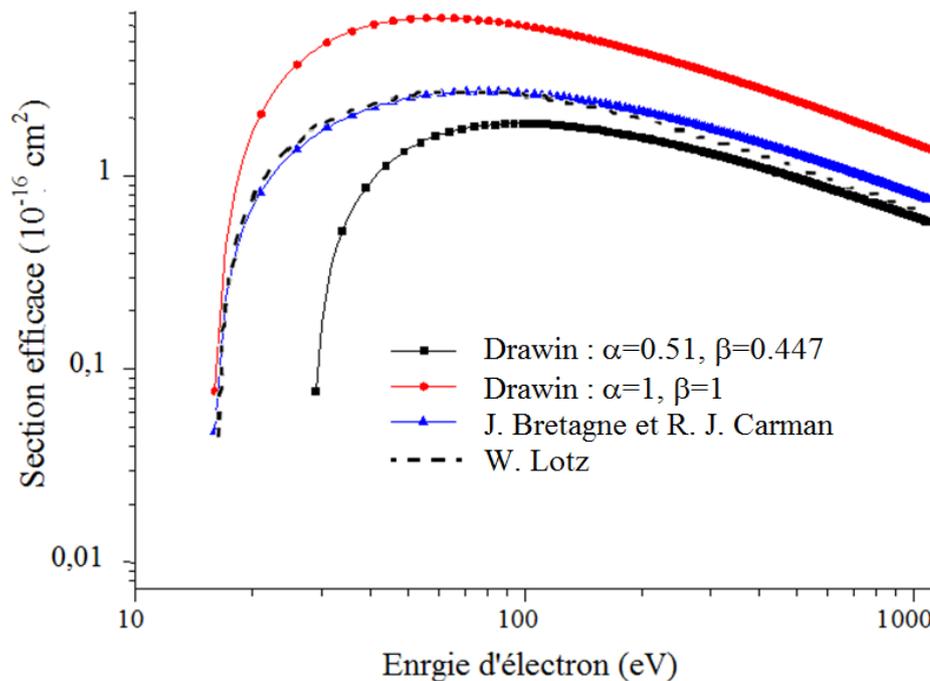


Figure IV-1 : Section efficace d'ionisation directe par impact électronique

- Résultats de notre calcul : Formule semi empirique Drawin (équation III-25) : (les paramètres par défaut $\alpha=1$ et $\beta=1$, les paramètres $\alpha=0.51$ et $\beta=0.447$ selon J. Vlcek),
- Formule extrait de travail des J. Bretagne et al. [66], R. J. Carman et al. [67] (équation III-24).
- Résultats théoriques de W. Lotz al. [76].

Pour la section efficace d'ionisation directe par impact électronique, nous avons comparé les résultats de notre calcul avec les résultats théoriques de W. Lotz et al. [76]. La section efficace calculée d'après la formule de Drawin avec les paramètres α et β choisis, on remarque que la

section efficace n'est pas en accord avec celle trouvée dans le travail de W. Lotz. La section efficace calculée d'après la formule extraite de travail J. Bretagne et al. [66] et R. J. Carman et al. [67] présente un bon accord, à l'exception du domaine de haute énergie des électrons incidents, ce que nous confirme le choix de A. Bogaerts et al. [41] que nous avons utilisé.

A. Bogaerts et al. [41] ont utilisé la formule de Drawin pour calculer les sections efficaces d'ionisation par étape. Nous calculons les sections efficaces d'ionisation par impact électronique par étape en utilisant la formule de Drawin (équation III-25) à partir des états excités. Les résultats sont représentés sur les Figures IV-2, IV -3. Les paramètres d'état i (α_i et β_i) utilisés sont rassemblés dans le tableau III-9.

La Figure IV-2 présente les sections efficaces d'ionisation par étape due à l'impact électronique à partir des niveaux excités ($3p^54s$) et la Figure IV-3 présente les sections efficaces d'ionisation à partir des niveaux excités ($3p^54p$).

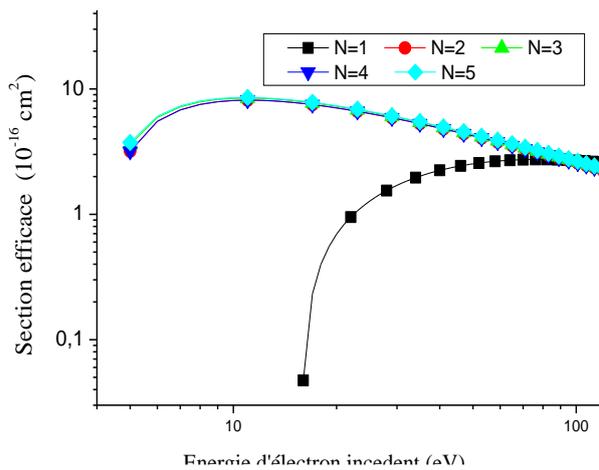


Figure IV-2 : Sections efficaces de l'ionisation des états $3p^6$ (GS) et $3p^54s$ ($1s_x$: $x=2,5$)

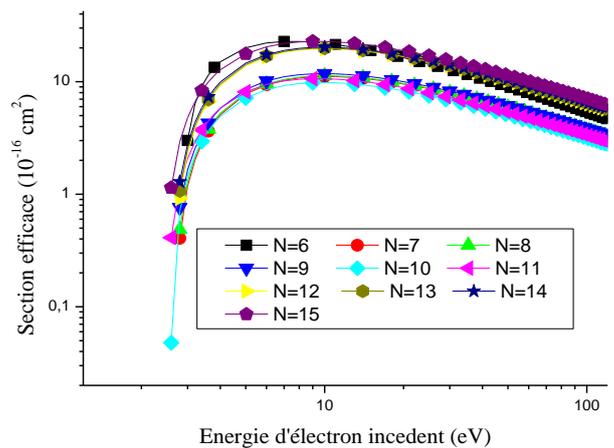


Figure IV-3 : Sections efficaces de l'ionisation des états $3p^54p$ ($2p_i$: $i=1,10$)

Les sections efficaces d'ionisation correspondant aux niveaux excités ($3p^54p$) augmentent jusqu'à une valeur maximale adjacente à l'énergie (9 eV) et diminuent ensuite dans les énergies élevées des électrons incidents. Les sections efficaces d'ionisation du niveau fondamental sont inférieures aux sections efficaces d'ionisation des niveaux excités.

IV.2.2 Section efficace de recombinaison radiative

Les processus de recombinaison à trois corps et photo-ionisation sont négligeables dans les conditions de cette étude, alors l'ionisation par impact électronique est le processus concurrent de la recombinaison radiative.

Nous avons classé les valeurs de sections efficaces de recombinaison radiative calculées en fonction des énergies d'électrons incidents E dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Sections efficaces de recombinaison radiative vers l'état fondamental (GS) et vers les 4 états $1s_x$: $x = 2, 3, 4, 5$

i	$E_{ion}(i)$	$\sigma(0.01 \text{ eV})$	$\sigma(0.1 \text{ eV})$	$\sigma(1 \text{ eV})$	$\sigma(10 \text{ eV})$	$\sigma(100 \text{ eV})$
1	15.755	1.42×10^{-19}	1.43×10^{-20}	1.60×10^{-21}	3.78×10^{-22}	1.05×10^{-23}
2	4.20665	3.31×10^{-22}	3.46×10^{-23}	5.05×10^{-24}	7.02×10^{-25}	9.57×10^{-27}
3	4.13141	1.15×10^{-22}	1.20×10^{-23}	1.77×10^{-24}	2.43×10^{-25}	3.30×10^{-27}
4	4.20884	5.30×10^{-23}	5.53×10^{-24}	8.09×10^{-25}	1.12×10^{-25}	1.53×10^{-27}
5	4.10393	4.54×10^{-22}	4.74×10^{-23}	6.99×10^{-24}	9.56×10^{-25}	1.30×10^{-26}

Les valeurs de sections efficaces de recombinaison radiative diminuent dans le sens de l'accroissement des énergies d'électron incident. On constate que la section efficace correspondant au niveau fondamental est supérieure de 3 ordres de grandeur si l'on compare à celles correspondant aux autres niveaux excités ($\sigma_{rad}(GS)/\sigma_{rad}(1s_5)=429$ à 0.1 eV). D'autre part, les sections efficaces de la recombinaison radiative correspondant aux niveaux excités ont le même ordre de grandeur ($\sigma_{rad}(1s_5)/\sigma_{rad}(1s_4)=2.88$, $\sigma_{rad}(1s_5)/\sigma_{rad}(1s_3)=6.24$, $\sigma_{rad}(1s_5)/\sigma_{rad}(1s_2)=0.72$ à 0.1 eV)

IV.2.3 Section efficace d'excitation par impact électronique

Les transitions d'excitation par impact électronique sont classées en trois catégories : transition permise, transition interdite à cause de parité et transition interdite à cause du spin.

- **Excitation $3p^6 \rightarrow 3p^5 4s$**

Nous avons calculé les sections efficaces d'excitation de l'argon par les formules de Drawin discuté par J. Vleck [69] et A. Bogaerts [41].

Nous calculons la section efficace d'excitations par impact électronique de l'état fondamental vers l'état excité ($1s_2$) en utilisant les paramètres α , β par défaut puis en utilisant les paramètres trouvés dans les travaux de A. Bultel [64] et J. Vleck [69]. Nous présentons le résultat dans la Figure IV-4.

Kats : Formule Q-C $\alpha=1$ et $\beta=1$ Calculée dans Katsonis et al. [77] où Q-C : formule Quasi-classique proposée par Drawin.

Les résultats de notre calcul en utilisant la formule Quasi-classique proposée par Drawin sont pour :

- Défaut : α, β par défaut ($\alpha=1 \beta=1$)
- Vleck : α, β selon Vleck
- Bultel : α, β selon Bultel

On remarque que les sections efficaces calculées sont dans le même ordre de grandeur que celles trouvées dans le travail de K. Katsonis et al. [77].

Nous choisissons dans notre travail les paramètres α et β illustrés dans le travail de A. Bultel [64] parce que leurs résultats sont convenables avec les résultats expérimentaux trouvés dans le travail de K. Katsonis et al. [77].

Les figures IV-5, IV-6 illustrent quelques courbes de sections efficaces d'excitation par impact électronique calculées dans notre travail ; elles sont calculées par les équations III.7 – III.10.

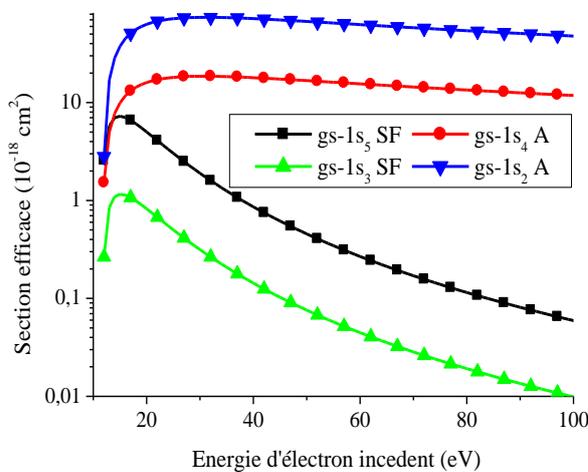


Figure IV-5 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique de l'état fondamental $3p^6$ (GS) vers les états $3p^54s$ (Dans la NP $1s_x$: $x = 2, 5$) [58]

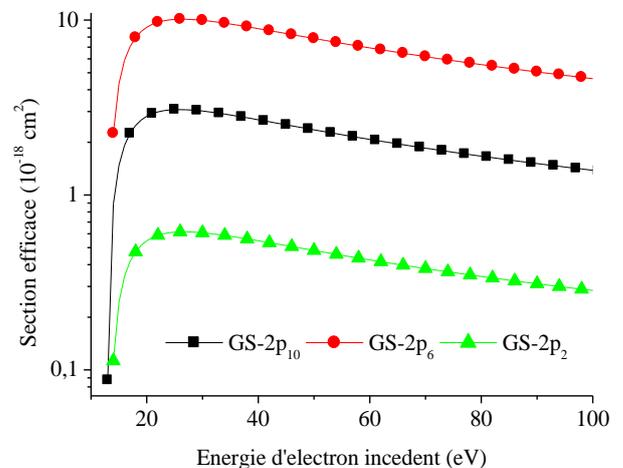


Figure IV-6 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique entre l'état fondamental $3p^6$ (GS) et les niveaux $3p^54p$ ($n=1 \rightarrow n=6, 10, 14$ (Dans la NP $2p_x$: $x=10, 6, 2$))

Les variations des valeurs des sections efficaces d'excitation par impact électronique de l'état fondamental $3p^6$ vers les états $3p^54s$ en fonction de l'énergie d'électron incident sont montrées dans la Figure IV-5. On peut voir que les sections efficaces de différentes transitions

permises ou interdites augmentent rapidement dans les petites énergies d'électron incident ($E_{\text{incident}} \lesssim 15 \text{ eV}$). Pour les transitions interdites vers les états métastables $3p^5 4s$ ($1s_5, 1s_3$), les courbes des sections efficaces possèdent des sommets étroits aux énergies ($E_{\text{incident}} \gtrsim 15 \text{ eV}$) suivi par décroissement rapide dans les énergies des électrons incidents supérieurs, toutes les transitions de ce type ont des comportements semblables. Pour les transitions permises de $3p^5 5p$ vers les états résonants $3p^5 4s$ ($1s_4, 1s_2$), chaque courbe de section efficace continue sa croissance après 15 eV de façon moins intense jusqu'à une valeur maximale autour de 30 eV, le sommet des sections efficaces est large autour de sa valeur maximale, cette valeur maximale est suivie par une petite diminution dans les hautes énergies des électrons incidents. Les valeurs d'énergie d'électron incident $E_{e\text{-max}}$ correspondant aux sections efficaces maximales sont proportionnelles à la différence d'énergie ($\Delta E = E_j - E_i$) et les paramètres des transitions α_{ij} et β_{ij} . Les valeurs des sections efficaces maximales des quatre niveaux $3p^5 4s$ et les énergies des électrons incidents correspondantes sont rassemblées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Valeurs maximales des sections efficaces d'excitation par impact électronique de l'état fondamental (GS) vers les états $1s_x$: $x = 2, 3, 4, 5$

Transition $1 \rightarrow N$	N= 2	N= 3	N= 4	N= 5
Energie d'état n : E_n (eV)	11.548	11.624	11.723	11.828
Section efficace σ_{max} (10^{-18} cm^2)	7.26	18.57	1.16	74.2
Energie d'électron incident : $E_{e\text{-max}}$ (eV)	~15	~31	~15	~31

Nous pouvons noter que les sections efficaces d'excitation vers les niveaux $3p^5 4s$ résonants possèdent des valeurs toutes aussi élevées que les sections efficaces de transition vers les niveaux $3p^5 4s$ métastables.

- **Excitation $3p^6 \rightarrow 3p^5 4p$**

La Figure IV-6 donne les valeurs des sections efficaces d'excitation par impact électronique de l'état fondamental vers les états $3p^5 4p$ ($2p_x$: $x=1, \dots, 10$) en fonction des énergies des électrons incidents.

Les valeurs maximales des sections efficaces sont de l'ordre 10^{-19} cm^2 pour les niveaux $2p_2$ et de l'ordre de 10^{-18} cm^2 pour les niveaux $2p_{10}$ et l'ordre 10^{-17} cm^2 pour les niveaux $2p_6$, les énergies correspondantes sont de l'ordre 26 -27 eV ; après ces valeurs les sections efficaces vont diminuer. On sait que ces transitions sont des transitions interdites à cause de la parité.

- **Excitation $3p^5 4s \rightarrow 3p^5 4p$**

Le nombre de transitions permises entre les niveaux $3p^5 4s$ et les niveaux $3p^5 4p$ sont seize transitions. Les figures IV-7, IV-8 montrent les sections efficaces d'excitation par impact électronique des états $3p^5 4s$ vers les états $3p^5 4p$.

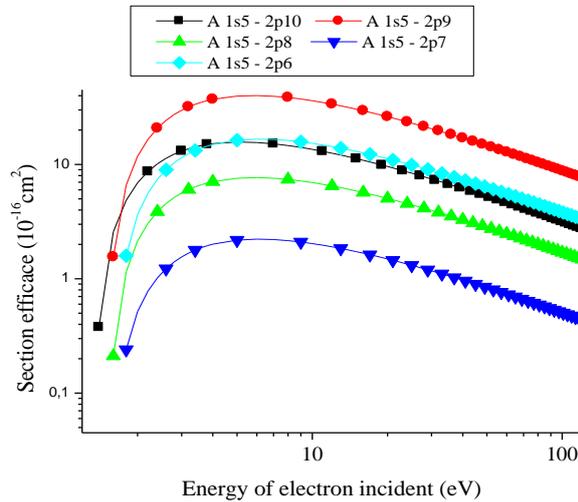


Figure IV-7 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique correspondant aux transitions $n=2 \rightarrow m=6, 7, 8, 9, 10$

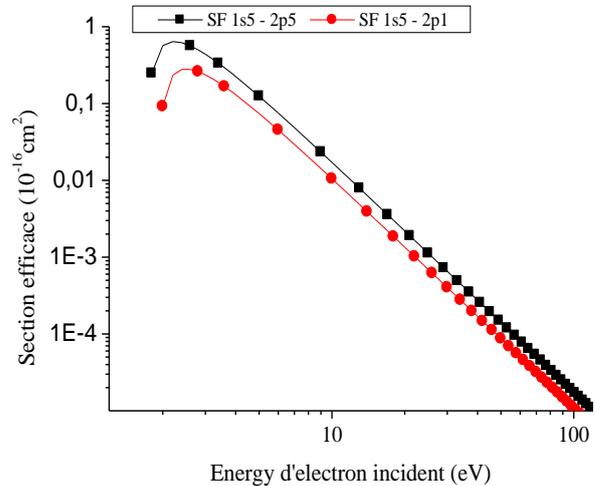


Figure IV-8 : Sections efficaces d'excitation par impact électronique correspondant aux transitions $n=2 \rightarrow m=11, 15$

On peut voir que les sections efficaces de différentes transitions augmentent rapidement dans les faibles énergies d'électron incident moins de 2.5 eV. Les valeurs de sections efficaces sont de l'ordre de 10^{-16} cm^2 à 10^{-15} cm^2 .

Chaque section efficace de transition permise continue sa croissance de façon moins intense jusqu'à une valeur maximale autour de (6 eV), le sommet des sections efficaces est vaste, après les sections efficaces maximales, les valeurs commencent à diminuer de façon faible dans les hautes énergies des électrons incidents.

Les sections efficaces correspondant aux transitions interdites à cause du spin ont des pics étroits à la valeur maximale autour de 2.5 eV, suivis par une diminution rapide dans les hautes énergies des électrons incidents. Les valeurs de sections efficaces maximales sont de l'ordre de 10^{-17} cm^2 .

On peut noter que les courbes des sections efficaces des transitions optiquement permises arrivent à ses valeurs maximales près du seuil puis diminuent lentement aux énergies élevées des électrons incidents où elles sont proportionnelles à $(E/E_{ji})^{-1} \ln(bE/E_{ji})$ selon l'approximation de Born. Pour les transitions optiquement interdites à cause de la parité, elles

arrivent à ses valeurs maximales près du seuil puis, elles diminuent aux énergies élevées des électrons incidents où elles sont proportionnelles au terme $(E / E_{ji})^{-1}$.

Pour les transitions optiquement interdites à cause du spin, les sections efficaces forment, près du seuil, des pics étroits puis diminuent rapidement aux énergies élevées des électrons incidents où elles sont proportionnelles au terme $(E / E_{ji})^{-3}$.

IV.2.4 Sections efficaces d'excitation entre les niveaux $3p^54s$

La Figure IV-9 montre les variations des sections efficaces d'excitation entre les niveaux $3p^54s$ en fonction de l'énergie des électrons incidents.

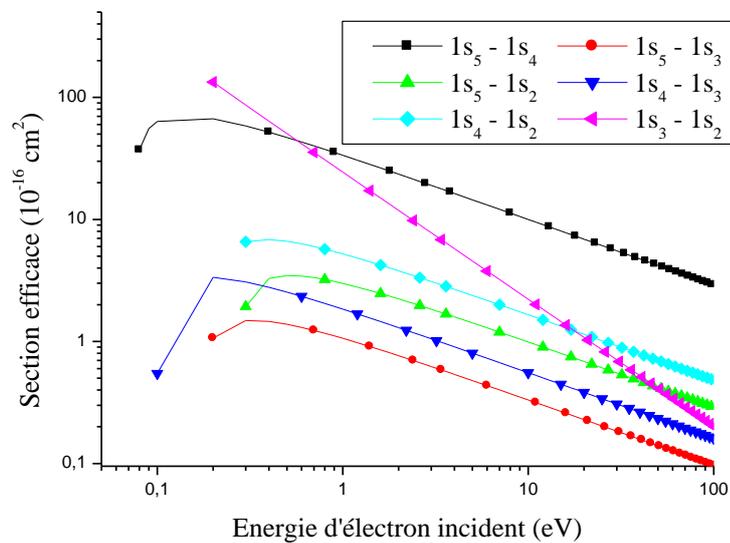


Figure IV-9 : Sections efficaces d'excitation entre les niveaux $3p^54s$

Ce type de transitions sont interdites à cause de la parité ; la section efficace de la transition du niveau métastable ($1s_5$) vers le deuxième métastable ($1s_3$) est la plus faible ($\sigma_{\max(1s_5-1s_3)}=1.48 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$).

Les sections efficaces des transitions entre les niveaux métastables vers les niveaux résonants voisins sont les plus fortes ($\sigma_{\max(1s_5-1s_4)}=6.67 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, $\sigma_{\max(1s_3-1s_2)}=1.33 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$) par rapport aux autres sections efficaces ($1s-1s$), mais la section efficace de la transition $1s_3 - 1s_2$ dans les énergies des électrons incidents plus de 10 eV diminue et devient la plus faible dans les hautes énergies (plus de 100 eV).

IV.2.5 Sections efficaces de désexcitation par impact électronique

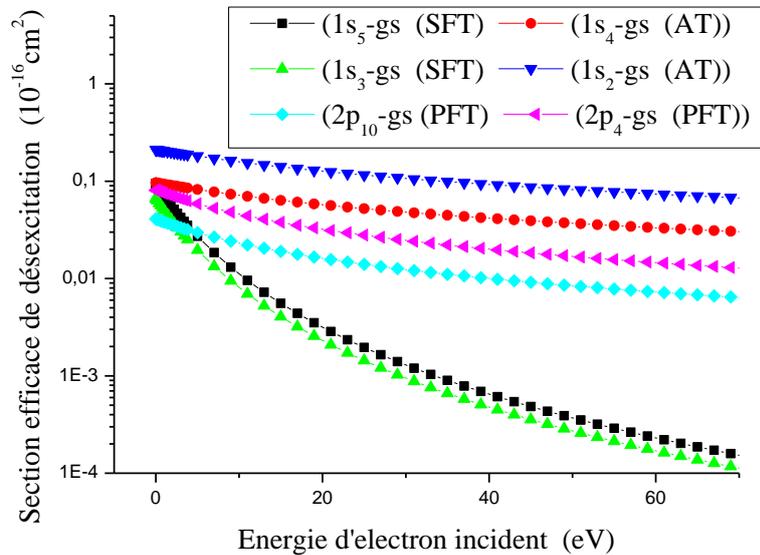


Figure IV-10 : Section efficace de désexcitation de certains états supérieurs à l'état fondamental (AT : transition permise ; PFT : transition interdite à cause de parité, SFT : transition interdite à cause du spin) [58]

Nous remarquons, sur la Figure IV-10, que les sections efficaces de la désexcitation par impact électronique diminuent dans le sens de l'ordre de croissances des énergies des électrons incidents. Le tableau IV-3 montre les valeurs de sections efficaces pour les états $3p^54s(1s_2, 1s_3, 1s_4)$ vers l'état $3p^54s(1s_5)$ et les états $3p^54p(1p_y, y=1, 2, 3, 4)$ vers l'état $3p^54s(1s_2)$ dans l'énergie d'électron incident de 0.01 eV à 100 eV. On remarque que les sections efficaces diminuent dans l'ordre croissant de l'énergie d'électron incident.

On constate que les valeurs de sections efficaces correspondant aux transitions permises sont plus grandes que celles des transitions interdites et on constate aussi que les sections efficaces des transitions interdites à cause de la parité sont plus grandes que les sections efficaces des transitions interdites à cause du spin.

Tableau IV-4 : Sections efficaces de désexcitation des états $3p^54s$ ($1s_3, 1s_4$) vers l'état ($1s_5$) et les états $3p^54p$ ($1p_y, y=3, 4$) vers l'état $3p^54s$ ($1s_2$)

E(eV)	Section efficace en 10^{-16} cm^2			
	$\sigma_{1s_4-1s_5}$	$\sigma_{1s_3-1s_5}$	$\sigma_{1p_4-1s_2}$	$\sigma_{1p_3-1s_2}$
0.01	139	69.7	78.0	119
0.1	40.2	20.1	76.2	116
1	11.6	5.80	61.4	93.6
10	3.34	1.67	22.7	34.7
100	0.964	0.482	4.08	6.27

IV.3 Coefficients de taux de processus collisionnels

Tous les coefficients de taux dépendent de la différence d'énergies E_{ji} entre les états i et j , la température électronique T_e , la densité de l'électron incident n_e et la fonction de distribution $f(E)$.

IV.3.1 Coefficient de taux d'ionisation par impact électronique

Nous présentons sur la Figure IV-11 les coefficients de taux d'ionisation par impact électronique de l'état fondamental et de l'état excité $1s_5$ d'argon et nous présentons sur la Figure IV-12 les coefficients de taux de recombinaison radiative des cinq premiers états d'argon.

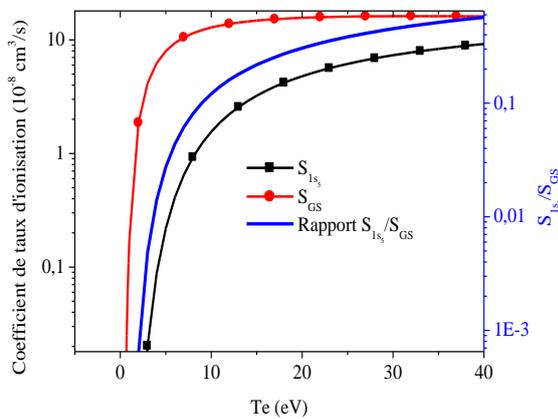


Figure IV-11 : Coefficients de taux d'ionisation par impact électronique

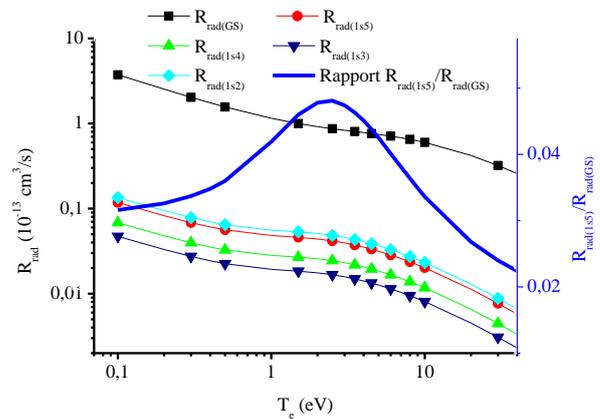


Figure IV-12 : Coefficients de taux de recombinaison radiative

On peut noter que les coefficients de taux d'ionisation des états excités $3p^54s$ sont presque égaux. On constate que le taux d'ionisation par impact électronique augmente rapidement dans les basses énergies et continue son augmentation de manière lente dans les hautes

énergies. Le rapport du coefficient de taux d'ionisation de l'état fondamental aux coefficients de taux d'ionisation des états $3p^54s$ (S_{1s_5} / S_1) augmente rapidement dans les basses énergies et continue son augmentation mais de manière lente dans les hautes énergies.

Les valeurs des coefficients de taux de recombinaison radiative sont présentées dans la Figure IV-12. Ils diminuent dans le sens de l'ordre croissant des énergies des électrons incidents. On remarque que le coefficient de taux de recombinaison radiative vers l'état fondamental est supérieur à ceux vers les niveaux excités. Le rapport du coefficient de taux recombinaison radiative vers l'état fondamental aux coefficients de taux recombinaison radiative vers les états $3p^54s$ ($R_{\text{Rad}(1s5)} / R_{\text{Rad}(GS)}$) est de l'ordre de 0.04 au centre de pulvérisateur et moins de 0.03 près des deux électrodes.

IV.3.2 Processus d'excitation par impact électronique

IV.3.2.1 Coefficient de taux d'excitation GS→1s

Les transitions entre l'état fondamental ($3p^6$: GS) et les états $1s_x$ sont regroupées en deux catégories : des transitions permises vers les $3p^54s$ résonants, des transitions interdites à cause de changement du spin vers les $3p^54s$ métastables. La Figure IV-13 donne les coefficients de taux d'excitation de niveau fondamental vers les niveaux $3p^54s$.

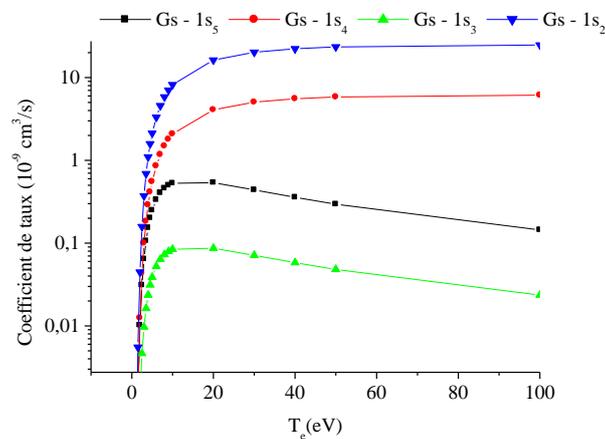


Figure IV-13 : Excitation par impact électronique du niveau fondamental vers les niveaux $3p^54s$

Le calcul montre que les valeurs des coefficients de taux d'excitation par impact électronique à partir de l'état fondamental vers les états résonants supérieure à ceux vers les états métastables. En outre, les valeurs des coefficients de taux d'excitation par impact électronique

dans les températures élevées restent presque constantes au contraire pour les coefficients de taux vers les niveaux métastables où ils sont diminués légèrement.

IV.3.2.2 Coefficient de taux d'excitation par impact électronique $1s \rightarrow 1s$

Le tableau IV-4 montre les valeurs des coefficients de taux d'excitation/désexcitation à $n_e = 1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $p = 13.33 \text{ Pa}$ et $T_e = 1.56 \text{ eV}$.

Tableau IV-5 : Coefficients de taux d'excitation (X_{ij})/désexcitation (X_{ji}) par impact électronique entre les états excités $4s$

Δj_c	0		1			
Transitions	$1s_5-1s_4$ m - r	$1s_3-1s_2$ m - r	$1s_5-1s_3$ m - m	$1s_5-1s_2$ m - r	$1s_4-1s_3$ r - m	$1s_4-1s_2$ r - r
Excitation ($10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$)	20.4	12.3	0.639	1.80	1.11	3.12
Désexcitation ($10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$)	35.8	4.68	3.58	3.58	3.58	3.58

N.B : m: métastable, r : résonant

Les collisions électrons-atomes à l'état excité $1s_x$ influent significativement sur le peuplement des atomes aux autres états $1s$ voisins.

On remarque que :

- Le coefficient de taux de transition vers les niveaux résonants ($i=2 \rightarrow j=3, 5$) est supérieur au coefficient de taux de transition vers le niveau métastable $i=4$.

- Le coefficient de taux de transition entre états $1s_x$ (métastable et résonnant) est supérieur au taux de transition entre $1s_x$ et GS.

- Les coefficients sont liés à la différence d'énergie entre les états j et i (E_{ji}), à la densité de l'électron incident via la fonction de distribution d'énergie électronique et sa température T_e (énergie cinétique).

- Les coefficients de taux désexcitation par impact électronique entre les états dans le même sous-système $\Delta j_c=0$: $i=3$ ($4s[3/2]_1$) \rightarrow $j=2$ ($4s[3/2]_2$) et $i=5$ ($4s[1/2]_1$) \rightarrow $j=4$ ($4s[1/2]_0$) sont plus grand que les coefficients de taux désexcitation entre les états dans les sous systèmes différents ($\Delta j_c=1$: $i=4$ ($4s[1/2]_0$) \rightarrow $j=3$ ($4s[3/2]_1$), $i=4$ ($4s[1/2]_0$) \rightarrow $j=2$ ($4s[3/2]_2$) et $i=5$ ($4s[1/2]_1$) \rightarrow $j=3$ ($4s[3/2]_1$), $i=5$ ($4s[1/2]_1$) \rightarrow $j=2$ ($4s[3/2]_2$)). Les derniers coefficients de taux désexcitation sont tous identiques parce que la différence d'énergie entre les deux niveaux finaux est très petit ($E_{exc}(3)-E_{exc}(2)=7.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$) ; de même pour les niveaux de départ, la différence d'énergie est ($E_{exc}(5)-E_{exc}(4)=0.1 \text{ eV}$).

IV.3.3 Phénomènes de diffusion

Les atomes aux états métastables $3p^5 4s$ ($1s_5$, $1s_3$) se diffusent à travers le plasma suivant la géométrie de la chambre de décharge (par exemple : selon l'axe d'une chambre cylindrique). Pour calculer l'effet de pression sur la diffusion des atomes métastables, on fixe la densité électronique, la température électronique, la température de gaz ($T_e=1.56$ eV, $n_e=1.6 \cdot 10^9$ cm⁻³, $T_g=300$ K) et on varie la pression du gaz plasmagène puis on calcule les densités des états d'énergie fondamental $3p^6$ et excités $3p^5 4s$ ($1s_x$) avec et sans prise en compte le phénomène de diffusion des atomes métastables.

Dans la Figure IV-14, nous illustrons les densités des états excités $1s_x$ calculées.

Dans la Figure IV-15, nous illustrons les variations de la différence relative entre les densités calculées dans le cas de prise en compte la diffusion et le cas de la non prise en compte de la diffusion ;

$$\text{soit : } \frac{\Delta N}{N} = \frac{|N(\text{avec diffusion}) - N(\text{sans diffusion})|}{N(\text{sans diffusion})}$$

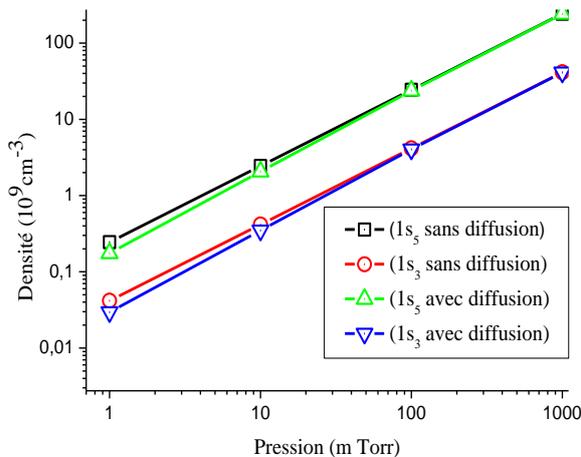


Figure IV-14 : Densités des états $1s_3$ et $1s_5$ avec et sans prise en compte de la diffusion [58]

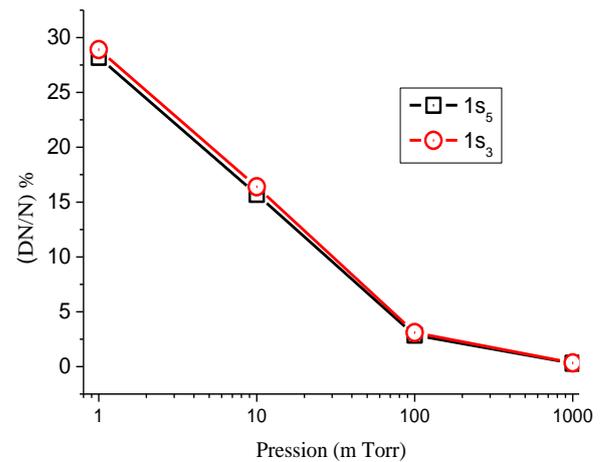


Figure IV-15 : Pourcentage de diminution des densités des états $1s_3$ et $1s_5$ entre les deux cas sans et avec prise en compte de la diffusion [58]

Il en résulte que:

- Les densités des états métastables $3p^5 4s$ ($1s_x$) augmentent dans l'ordre croissant de la pression.
- Pour les faibles pressions, la différence relative entre les densités calculées dans le cas de prise en compte la diffusion et le cas de n'est pas prise en compte est important,

- La différence relative diminue lorsque la pression augmente et devient négligeable dans les hautes pressions (≈ 1000 mTorr).

On note que ce phénomène n'est important que dans le cas de faibles pressions (moins que 10 mTorr) où $\Delta N/N$ peut atteindre l'ordre de 27% ; cependant, il devient moins important dans les environs de 100 mTorr, il est de l'ordre de 4%, et devient négligeable à des pressions plus élevées (Figure IV-15). Ce résultat est cohérent avec les résultats de S. Iordanova, I. Koleva où la diffusion des atomes métastables vers les parois est un mécanisme de perte essentiel (37 %) aux basses pressions ($p = 1.1$ Pa) [78]. Ce résultat montre l'importance de la diffusion dans les échanges d'énergie et des densités des états métastables.

IV.3.4 Ionisation de type Penning

Dans cet alinéa, nous nous intéressons au processus d'ionisation de type Penning qui résulte de la collision des atomes d'argon dans les états métastables $3p^54s$ ($1s_x$ $x=3, 5$) avec les atomes pulvérisés de Zn.

Pour étudier l'importance de ce processus, on fixe la densité électronique, la température électronique, la température du gaz ($T_e=1.56$ eV, $n_e= 1.6 \cdot 10^9$ cm $^{-3}$, $T_g=300$ K) et on varie la densité des atomes pulvérisés Zn. La Figure IV-16 représente les variations de la population des états excités $3p^54s$ ($1s_x$) en fonction de la densité des atomes pulvérisés de Zn.

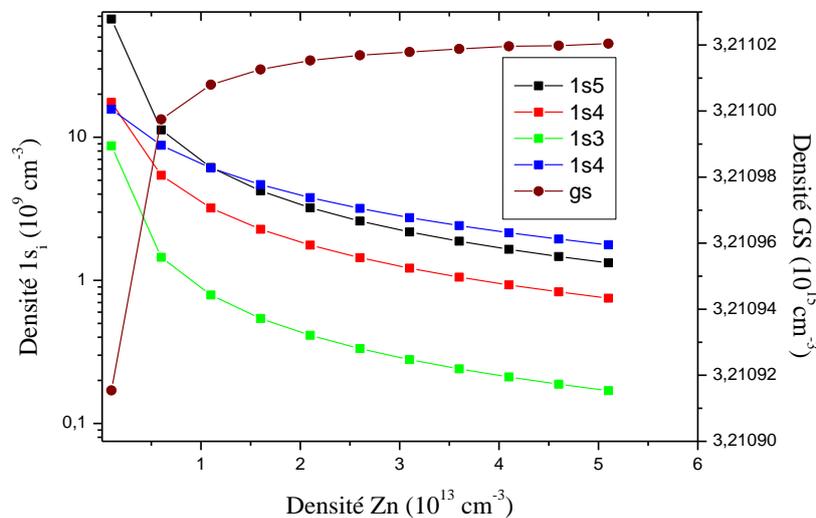


Figure IV-16 : Densité d'état $1s_i$ et état fondamental de l'argon neutre en fonction des atomes pulvérisés de Zn [58]

On remarque que :

- Les densités des états métastables diminuent lorsque la densité des atomes pulvérisés Zn augmente.
- La densité de l'état fondamental augmente lorsque la densité des atomes pulvérisés Zn augmente.

Ce résultat est logique car l'énergie des états excités $1s_x$ ($\sim 11\text{eV}$) est supérieure au potentiel d'ionisation des atomes de Zn (9.4eV), quand les atomes aux états $1s$ entre en collision avec les atomes pulvérisés Zn, les atomes Zn ionisés et les atomes $3p^54s$ désexcités vers l'état fondamental, suivant l'équation de réaction ($\text{Zn} + \text{Ar}_m \rightarrow \text{Zn}^+ + \text{Ar}$). A noter que l'introduction de l'ionisation de types Penning (cas de l'atome de Zn pulvérisé) dans notre calcul change de façon radicale les populations des différentes états excités d'argon dans le plasma.

IV.3.5 Temps caractéristiques et trie des processus

Le calcul suivant montre les ordres de grandeur de temps caractéristiques de quelques collisions binaires entre les particules trouvées dans le plasma. Les temps de relaxation calculés ont été rapportés dans le tableau IV-6 aux conditions : $T_e=1.56\text{ eV}$, $n_e= 1.6 \cdot 10^9\text{ cm}^{-3}$, $T_g=300\text{ K}$, $p=100\text{ mTorr}$.

$\tau_i^{col,e}$ montre le temps caractéristique de l'excitation/désexcitation par impact électronique, $\tau_i^{Rad-deex}$ montre celui de la désexcitation radiative et $\tau_i^{ionz,e}$ celui de l'ionisation par impact électronique de l'état i .

Tableau IV-6 : Temps caractéristiques pour les quatre premiers états excités

	$1s_5$	$1s_4$	$1s_3$	$1s_2$
$\tau_i^{col,e}$ (10^{-04} s)	1.9	3.3	13	1.39
$\tau_i^{Rad-deex}$ (s)	56	4.69×10^{-06}	45	3.58×10^{-06}
$\tau_i^{ionz,e}$ (10^{-4} s)	7.93	1.26	39.7	12.4

NB : Les états métastables sont caractérisés par des périodes très élevées.

$\tau_i^{1s-1s} \sim 0.2\text{ s}$: Temps caractéristique d'ionisations collisionnels (métastable –métastable ; métastable – résonant ; résonant –résonant) du niveau i .

Le temps caractéristique de l'ionisation de type Penning à une densité de $\text{Zn} \sim 10^{11}\text{ cm}^{-3}$ est $\tau_i^P = 5.88 \times 10^{-5}\text{ s}$

Le temps caractéristique de la diffusion pour l'état $1s_5$ est $\tau_d = 1.63 \times 10^{-3}\text{ s}$ et pour l'état $1s_3$ est $\tau_d = 1.54 \times 10^{-3}\text{ s}$,

Nous remarquons que :

- Pour tous les états $3p^54s$ $\tau_i^d, \tau_i^P, \tau_i^{col}, \tau_i^{ion} \ll \tau_i^{1s-1s}$ et $\tau_i^d \ll \tau_i^{col}, \tau_i^{ion}$
- Pour les états métastables $\tau_i^d, \tau_i^P \ll \tau_i^{rad}$ et $\tau_i^P \ll \tau_i^d$

- Pour les états résonnants $\tau_i^{rad} \ll \tau_i^d, \tau_i^{rad}, \tau_i^{col}, \tau_i^{ion}$ et $\tau_i^P \sim \tau_i^{rad}$

- Pour les autres états excités nous ne sommes intéressés que par $\tau_i^{col}, \tau_i^{ion}, \tau_i^{rad}$ et nous négligeons les autres processus.

Pour les niveaux métastables ($1s_5, 1s_3$) le processus d'ionisation de type Penning est dominant parce que $\tau_i^P \ll \tau_i^d, \tau_i^{1s-1s}, \tau_i^{ion}, \tau_i^{col}$, mais pour les niveaux résonnants ce processus n'est pas dominant parce que $\tau_i^P \gg \tau_i^{rad}$.

Les atomes dans les états $1s_x$ entre en collision entre eux (Ar_m-Ar_m, Ar_m-Ar_r et Ar_r-Ar_r) l'un des deux atomes va s'ioniser et l'autre va se désexciter vers l'état fondamental ; ces collisions sont importantes et peuvent affecter le peuplement et le dépeuplement des atomes à l'état $1s_x$. Cependant, ce processus dans la condition de notre travail est moins important car son temps caractéristique (τ_i^{1s-1s}) est très grand par rapport aux temps caractéristiques des processus suivants: désexcitation par impact électronique, désexcitation radiative, ionisation de type Penning, la diffusion à travers les plasmas et la désexcitation sur les parois.

IV.4 Application sur le plasma à basse pression et à basse température électronique

On parle maintenant de la modélisation sur le plasma froid à basse pression et à basse température électronique.

IV.4.1 Equilibre thermodynamique local

Nous appliquons le modèle d'équilibre thermodynamique local sur le plasma froid à basse pression et à basse température électronique. Pour calculer des valeurs approximatives préliminaires des densités de différents niveaux atomiques excités selon la loi d'équilibre de Boltzmann ; nous proposons les étapes suivantes :

1 –La préparation des bases des niveaux d'énergie et des données atomiques nécessaires. Nous avons opté pour les données de NIST (bureau Américain de normalisation ; site web : <http://physics.nist.gov/asd3>).

2 – Le calcul des différents densités en supposant que :

- Les lois suivantes sont vérifiées:
 - Loi des gaz parfaits.
 - La loi de Boltzmann des populations des niveaux d'énergie peut être vérifiée.
 - La loi de Saha-Eggert des taux d'ionisation peut être vérifiée.
- Conditions de plasma :
 - Pression $p_g=100$ mTorr,

- Température d'excitation = Température d'ionisation et température de gaz = température électronique.

Pour calculer les densités des différents niveaux atomiques excités selon le modèle CR, nous avons utilisé les conditions suivantes : ($T_e=1.56$ eV, $n_e= 1.6 \cdot 10^9$ cm⁻³, $T_g=300$ K, $p_g=100$ mTorr).

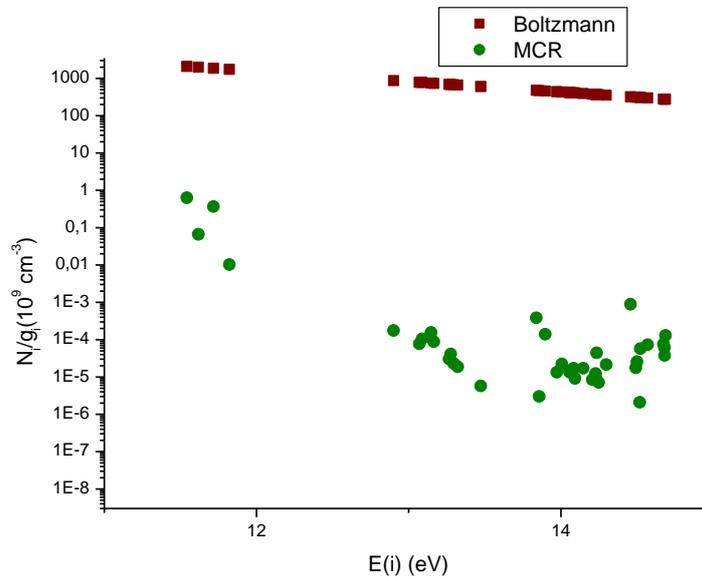


Figure IV-17 : Densités des niveaux atomiques excités selon la loi d'équilibre de Boltzmann et le modèle CR

Les densités des états excités calculés en appliquant le modèle CR sont très faibles par rapport au cas d'application de modèle l'équilibre thermodynamique local. Le rapport de densités des états $3p^54s$ par rapport au densité de l'état fondamental est de l'ordre de 10^{-4} ($N_{1s}/N_1 \approx 10^{-4}$) dans le cas d'équilibre thermodynamique, cette grandeur est très grande par rapport aux résultats expérimentaux de ce type de plasma comme dans le travail de L. Maaloul et al. [3]. D'autre part, le rapport dans le cas d'application de l'équilibre collisionnels radiatifs est de l'ordre 10^{-7} ($N_{1s}/N_1 \approx 10^{-7}$), cette grandeur est proche des résultats expérimentaux. Le plasma dans ces systèmes de pulvérisation est typiquement hors équilibre thermodynamique local (ETL) et l'analyse des plasmas dans le cadre de l'ETL reste très controversée. Les plasmas de laboratoire généralement ne sont pas en équilibre thermodynamique complet et l'équilibre thermodynamique local discuté.

IV.5 Coefficients de taux de processus selon l'axe de réacteur

IV.5.1 Coefficients de taux d'ionisation

L'équilibre en terme d'ionisation – recombinaison dépend de plusieurs processus concurrents tels que l'ionisation par impact électronique, l'ionisation due aux collisions neutre – neutre, la recombinaison radiative, la recombinaison à trois corps.

Les figures IV-18 et IV-19 montrent les profils des coefficients de taux d'ionisation directe par impact électronique à partir de l'état fondamental et par étape à partir des états $3p^54s$.

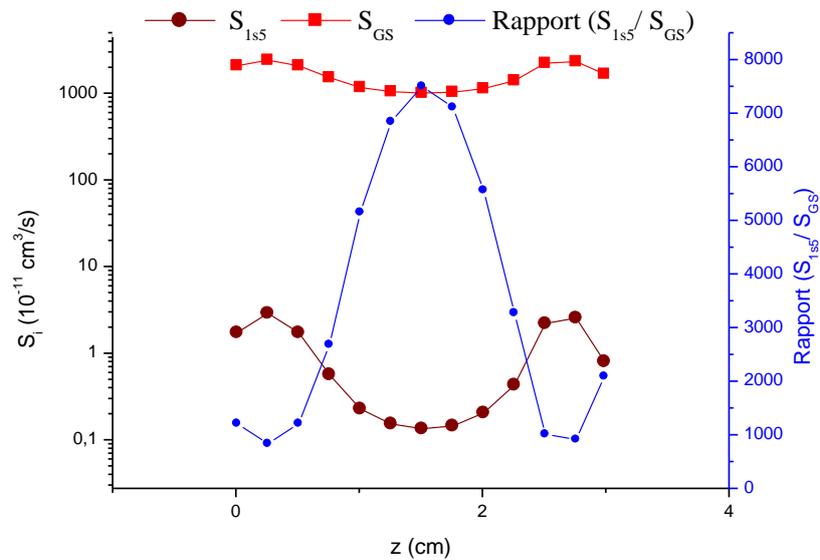


Figure IV-18 : Profils de coefficient de taux d'ionisation, en carré rouge : à partir de l'état fondamental, en cercle marron : à partir de l'état $3p^54s$ ($1s_5$), en cercle bleu : le rapport entre les deux.

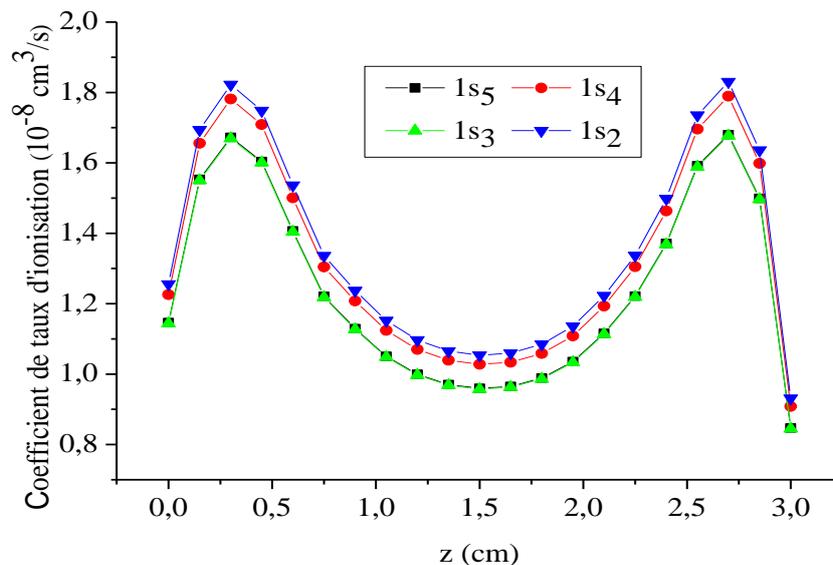


Figure IV-19 : Profils de coefficient de taux d'ionisation à partir des 4 états $3p^54s$ [58]

Tout d'abord, les courbes des coefficients de taux d'ionisation S_i sont semblables et ils passent par des valeurs minimales au centre du réacteur. Les coefficients S_i le long de l'axe du pulvérisateur varient en fonction de la température électronique.

Le rapport du coefficient du taux d'ionisation de l'état fondamental aux coefficients du taux d'ionisation des états $3p^54s$ (S_{1s5}/S_1) est de l'ordre de 10^4 au centre de pulvérisateur et de 10^3 près des deux électrodes.

IV.5.2 Coefficient du taux de recombinaison radiative

La Figure IV-20 montre les variations des coefficients des taux de recombinaison radiative le long de l'axe de pulvérisateur.

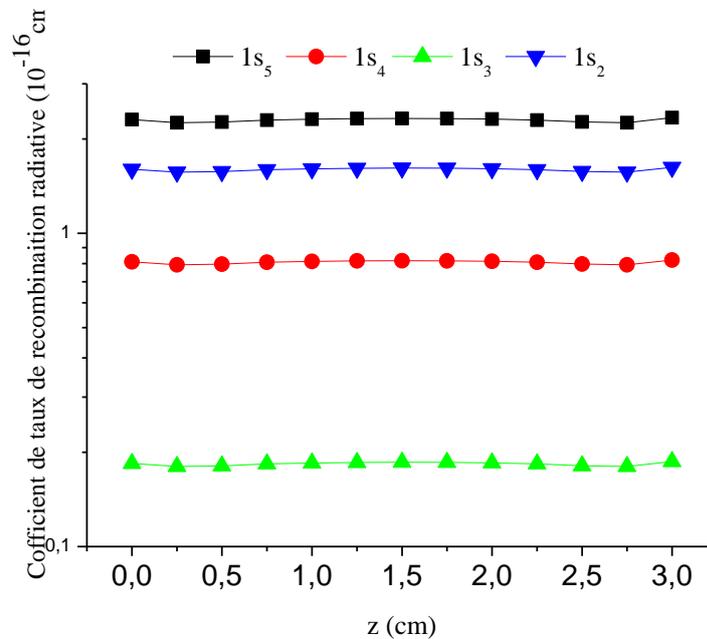


Figure IV-20 : Coefficient des taux de recombinaison radiative de l'ion Ar^+ aux états $4s$

Les coefficients des taux de recombinaison radiative sont presque constants le long de l'axe du pulvérisateur. Soit R^{+1} est le coefficient de taux de recombinaison radiative (ion-électron) vers l'état fondamental et soit R^{+i} est le coefficient de taux de recombinaison radiative (ion-électron) vers les états excités $3p^54s$; le rapport R^{+i}/R^{+1} est de l'ordre de 5×10^{-3} au centre du pulvérisateur et environ $1,7 \times 10^{-3}$ près des deux électrodes.

IV.5.3 Coefficient de taux d'excitation par impact électronique

IV.5.3.1 De l'état fondamental vers les hauts niveaux ($3p^6 (^0S_1) \rightarrow 3p^5 4s, 3p^5 4p$)

La Figure IV-21 illustre les coefficients de taux d'excitation par impact électronique liées aux transitions entre l'état fondamental $3p^6$ ($i=1$) et les niveaux excités $3p^5 4s$ ($j=2, 3, 4, 5$) et $3p^5 4p$ ($j=6$ et $i=12$). Ces coefficients sont calculés au long de l'axe de réacteurs « z ». Les coefficients de taux ont des valeurs minimales au centre du réacteur et ils augmentent vers les deux électrodes puis diminuent. Les deux pics des coefficients de taux s'éloignent des électrodes et immergent dans la gaine de plasma.

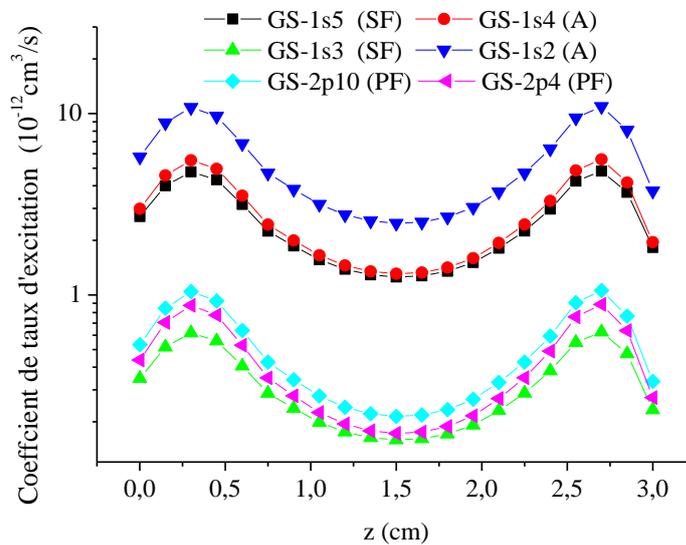


Figure IV-21 : Coefficients de taux d'excitation de l'état fondamental vers les six premiers états [58]

Tableau IV-7 montre les coefficients de taux d'excitation de l'état fondamental vers les six premiers états excités au centre du réacteur.

Tableau IV-7 : Coefficients de taux d'excitation au centre de réacteur

Transition	$X_{1n}(10^{-12}cm^3/s)$	Type de transition
GS-1s ₄	1.31	permise
GS-1s ₂	2.48	permise
GS-1s ₅	1.26	Interdite à cause du spin
GS-1s ₃	0.159	Interdite à cause du spin
GS-2p ₁₀	0.214	Interdite à cause de la parité
GS-2p ₄	0.173	Interdite à cause de la parité

IV.5.3.2 Etats $3p^54s$ vers les états $3p^54p$, $3p^55p$

Les coefficients de taux d'excitation par impact électronique liés aux transitions permises $3p^54s \rightarrow 3p^54p$, $3p^54s \rightarrow 3p^55p$, sont illustrés dans la Figure IV-22.

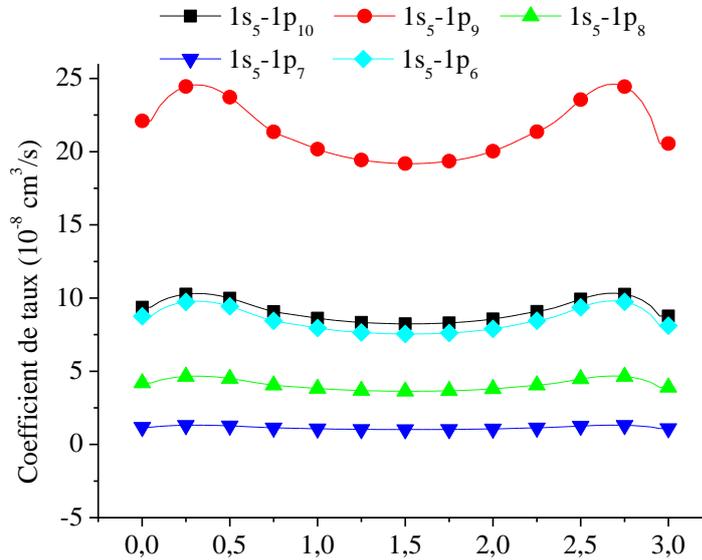


Figure IV-22 : Coefficients de taux d'excitation de $1s_5$ vers les niveaux $3p^54p$

On peut remarquer que les valeurs minimales sont trouvées au centre du réacteur et elles passent par des limites maximales dans les gaines puis elles diminuent. Il est bien noté que les coefficients de taux de processus sont liés aux températures électroniques.

Les tableaux IV-8 et IV-9 présentent les valeurs de coefficient de taux d'excitation des états $3p^54s$ vers les états $3p^54p$, $3p^55p$ au centre de pulvérisateur.

Tableau IV-8 : Coefficients de taux d'excitation $3p^54s - 3p^54p$ au centre de réacteur ($\times 10^{-08}$)

	$2p_{10}$	$2p_9$	$2p_8$	$2p_7$	$2p_6$	$2p_5$	$2p_4$	$2p_3$	$2p_2$	$2p_1$
$1s_5$	8.24	19.2	3.63	1.02	7.55	/	/	/	/	/
$1s_4$	2.02	/	6.35	3.55	1.08	1.22	/	/	/	/
$1s_3$	/	/	/	/	/	/	7.10	/	3.79	/
$1s_2$	/	/	/	/	/	/	16.7	41.9	16.0	10.0

Tableau IV-9 : Coefficients de taux d'excitation de $3p^54s - 3p^55p$ au centre de réacteur ($\times 10^{-11}$)

	$3p_{10}$	$3p_9$	$3p_8$	$3p_7$	$3p_6$	$3p_5$	$3p_4$	$3p_3$	$3p_2$	$3p_1$
$1s_5$	0.854	16.2	3.29	1.96	15.7	/	/	/	/	/
$1s_4$	0.180	/	8.63	10.6	6.77	10.2	/	/	/	/
$1s_3$	/	/	/	/	/	/	19.0	/	19.5	/
$1s_2$	/	/	/	/	/	/	4.39	5.63	13.7	17.2

Les coefficients de taux d'excitation par impact électronique des transitions entre les états $3p^54s$ et les états $3p^54p$ sont de l'ordre 10^{-9} à 10^{-7} cm^3/s et les coefficients de taux d'excitation par impact électronique des transitions entre les états $3p^54s$ et les états $3p^55p$ sont de l'ordre 10^{-12} à 10^{-10} cm^3/s .

IV.5.3.3 Transitions entre les états $3p^54s$ ($1s \rightarrow 1s$)

Les coefficients de taux d'excitation par impact électronique entre les états $3p^54s$ ($1s_x$, $x=2, \dots, 5$) sont de l'ordre 10^{-9} à 10^{-7} cm^3/s ; ces transitions sont interdites à cause de changement de parité. Notez que les courbes des coefficients de taux d'excitation ont des formes similaires et les valeurs de ces coefficients sont presque constantes au long du réacteur et ne changent pas beaucoup avec les positions axiales z .

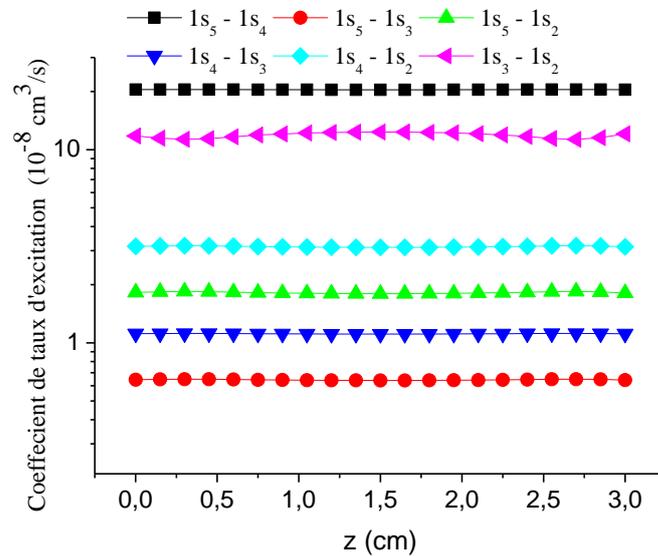


Figure IV-23 : Coefficients de taux d'excitation par impact électronique entre les états $3p^54s$

Au centre du réacteur ($n_e = 1.58 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $p = 13.33 \text{ Pa}$ et $T_e = 1.56 \text{ eV}$), le coefficient de taux de l'état métastable $1s_5$ à l'état résonant $1s_4$ est égal à $2.04 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$, et sa valeur de l'état résonant $1s_4$ à l'état résonant $1s_2$ est $1.11 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$. Alors que sa valeur de l'état métastable $1s_5$ à l'état métastable $1s_3$ est $6.39 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$.

De même pour les coefficients de taux de la désexcitation par impact électronique entre les quatre états $3p^54s$ ($1s_x$) où ils sont presque constants dans différentes positions z du réacteur.

IV.5.3.4 Transitions $3p^54s(1s) \rightarrow 3p^55s(2s), 3p^53d$

Ces coefficients sont calculés au long de l'axe de réacteurs « z », et Ils ont des valeurs minimales au centre du réacteur .Ces valeurs augmentent vers les deux électrodes puis elles

diminuent, les deux pics formés pour chaque courbe de coefficient de taux s'éloignent des électrodes et immergent dans la gaine de plasma.

- Les coefficients de taux d'excitation par impact électronique à partir de l'état fondamental vers les états 3p sont de l'ordre 10^{-10} à 10^{-9} cm³/s. Notez que les coefficients de taux de réaction ont des formes similaires où les valeurs de ces coefficients sont constantes au long du réacteur et ne changent pas beaucoup avec les positions axiales z. La contribution relative de ce processus est faible dans les conditions de basse pression et basse température électronique.

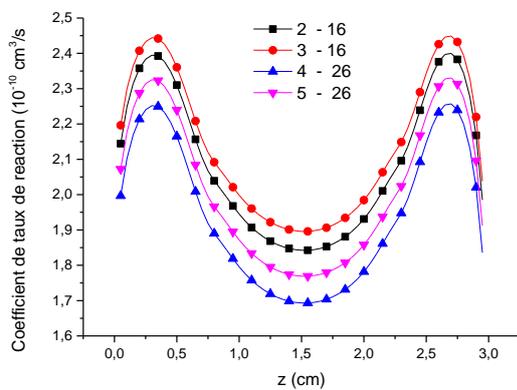


Figure IV-24 : Coefficients de taux d'excitation de 3p⁵4s (1s) vers les niveaux 3p⁵3d

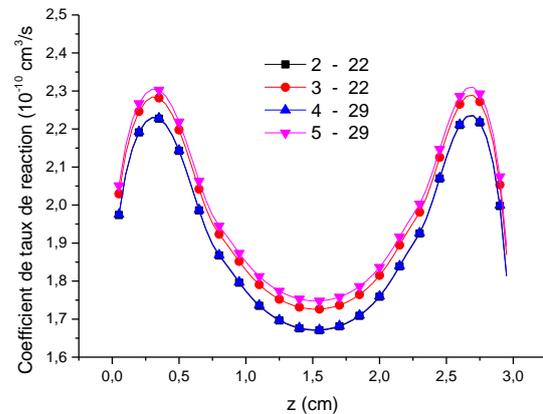


Figure IV-25 : Coefficients de taux d'excitation de 3p⁵4s (1s) vers les niveaux 3p⁵5s

IV.6 Contributions relatives des processus

IV.6.1 Ionisation par impact électronique et recombinaison radiative

Les ions sont produits par des collisions électron-neutre à l'état fondamental ou aux états excités.

Tableau IV-10 : Contribution des cinq premiers états excités dans la production des ions pour

$$N_{\text{ion}} = N_e = 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ et } T_e = 3 \text{ eV}$$

Taux*	$N_e \cdot k_{\text{ion}} \cdot n_1$	$N_e \cdot k_{\text{ion}} \cdot n_2$	$N_e \cdot k_{\text{ion}} \cdot n_3$	$N_e \cdot k_{\text{ion}} \cdot n_4$	$N_e \cdot k_{\text{ion}} \cdot n_5$
%	99.386	0.332	1.2×10^{-5}	6×10^{-4}	2.4×10^{-6}

* : la contribution de niveau i (i : de 1 jusqu'à Nt) à l'ionisation conformément au processus d'ionisation par impact électronique.

Les ions produits par l'ionisation par impact électronique à partir de l'état fondamental présentent plus de 99% de l'ensemble des ions produits par les ionisations par impact électronique parce que les densités des états excités sont très faibles (moins de 1%) par rapport à la densité de l'état fondamental. L'ionisation par étape est négligeable, et la contribution des niveaux excités dans la production des ions Ar^+ n'est pas importante même pour les niveaux métastables.

La recombinaison des ions Ar^+ se produit par plusieurs processus ; le processus dominant est la recombinaison radiative dans les conditions de notre étude.

Les processus ionisations par impact électronique et les processus de recombinaisons réagissent dans le plasma assurent la propriété de neutralité électrique qui est produite au centre du réacteur, on note que cette propriété est légèrement violée aux bords du réacteur.

L'ensemble de contribution des états excités dans l'ionisation par impact électronique et les collisions avec les particules lourdes pour la production des ions Ar^+ ne dépasse pas 1%. Les résultats obtenus montrent que la source principale des ions Ar^+ est l'ionisation directe à partir de l'état fondamental.

IV.6.2 Contribution du processus de peuplement et de dépeuplement des états $3p^54s$

Afin d'estimer les contributions relatives des différents processus pris en compte dans notre modèle dans le peuplement et de dépeuplement des états $3p^54s$, nous avons classé ces contributions relatives dans le tableau IV-11 (pour $N_{\text{Zn}}=10^{11}\text{cm}^{-3}$).

- Les processus de production (peuplement) considérés sont :

Excit, e : excitation par impact d'électrons depuis l'état fondamental, les transferts des électrons par impact d'électrons depuis les autres états $3p^54s$ voisins

Desex - Rad : la désexcitation radiative depuis les états excités élevés (4p, 3d, 5s, 5p).

Autres processus : la recombinaison radiative, la désexcitation par impact électronique et les transferts des électrons par impact électronique entre les états $3p^54s$ voisins du niveau concerné.

- Les processus de perte (dépeuplement) considérés sont :

Excit, e : excitation par impact électronique vers des états élevés (4p, 3d, 5s, 5p), les transferts par d'impact électronique vers les états $3p^54s$ proches.

Desex – Rad : par désexcitation radiative vers l'état fondamental.

PI : l'ionisation de type Penning pour les métastables.

Autre processus : l'ionisation par impact électronique, la désexcitation par impact électronique, les transferts par impact électronique entre les états $3p^54s$ proches pour chaque $1s_x$ et la diffusion pour les états métastables.

Tableau IV-11 : Contribution relative de certains processus dans la production et la perte des états $3p^54s$ [58]

	$1s_5$ (N=2)	$1s_4$ (N=3)	$1s_3$ (N=4)	$1s_2$ (N=5)
Processus de production				
Excit, e	22.04%	31.89%	17.86%	63.36%
Desex - Rad	77.69%	65.75%	81.72%	36.17%
Autre processus	0.27%	2.36%	0.42%	0.47%
Processus de perte				
Eexcit, e	5.1%	0.23%	2.97%	0.31%
Desex - Rad	----	99.42%	----	99.63%
PI	89.74%	----	91.84%	----
Autre processus	5.16%	0.35%	5.19%	0.05%

Contributions relatives des mécanismes dans la production (peuplement) des états $3p^54s$:

La contribution de la désexcitation par impact électronique des états supérieurs (4p, 3d, 5s, 5p) dans le peuplement des états $3p^54s$ est négligeable.

La contribution de l'excitation et de la désexcitation par impact électronique entre les états $3p^54s$ ($1s_5$, $1s_4$, $1s_3$, $1s_2$) voisins dans le peuplement des états métastables est faible ; elle est pour le niveau $1s_5$ de l'ordre de 0.27% et pour le niveau $1s_3$ de l'ordre de 0.41%. Pour le peuplement des états résonnants, la contribution de ces processus est d'environ 0.47 % pour l'état $1s_2$ et 2.35 % pour l'état $1s_4$.

La contribution de l'excitation par impact électronique via l'état fondamental est importante, elle est de l'ordre de : 22.04 % vers l'état métastable $1s_5$, 17.86 % pour l'état métastable $1s_3$ et pour les états résonnant elle est 31.89 % pour le niveau $1s_4$ et 63.36 % pour $1s_2$; donc ce processus est très important pour les niveaux de résonant. Par ailleurs, la contribution de la désexcitation radiative des états supérieurs (4p, 5p, 3d ...) dans le peuplement des états $4s$ est dominant, 77.69 %, 81.72 % pour les niveaux métastables $1s_5$ et $1s_3$, elle est très importante pour les niveaux de résonance $1s_4$ et $1s_2$ où elles présentent 65.75 %, 36.17% respectivement.

Contributions relatives des mécanismes dans la perte (dépeuplement) des états $3p^54s$:

On peut clairement voir que la contribution de l'excitation et de la désexcitation par impact électronique à tous les états dans le dépeuplement des états $3p^54s$ est de l'ordre de 7 % pour $1s_5$ et 4 % pour $1s_3$. Les atomes à l'état métastable $3p^54s$ ($1s_5$, $1s_3$) se diffusent à travers le plasma selon la géométrie de la chambre de décharge, la contribution de la diffusion d'atomes

métastables aux parois du réacteur dans le dépeuplement de ces états est de l'ordre de 3.24 % pour $1s_5$ et 3.50% pour $1s_3$. Alors, nous pouvons déduire que ce phénomène a un petit impact pour les pressions de l'ordre de 100 mTorr et il a une petite contribution sur les variations des densités des états métastables.

Le processus dominant dans le dépeuplement des états métastables $3p^54s$ ($1s_5$, $1s_3$) est l'ionisation de type Penning, sa contribution relative est d'environ 90 % à $N_{Zn} = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Le processus d'ionisation de type Penning avec un atome de Zn est important sur la cinétique du plasma, ce résultat est en bon accord avec les travaux de L. Maaloul et L. Stafford [79] et les prédictions du modèle de décharge simple pour l'ionisation des métaux proposés par Hopwood et Qian [80].

La contribution de l'ionisation par impact électronique à l'état fondamental est négligeable.

La contribution de la désexcitation par impact électronique via les états supérieurs (4p, 3d, 5s, 5p) est négligeable.

IV.6.3 Effet de la diffusion et l'ionisation de type Penning sur la distribution axiale des états d'énergie

Les principaux processus pris en compte sont les processus causés par les collisions avec les électrons (excitation et désexcitation, ionisation par l'impact électronique) et les processus radiatifs (désexcitation radiative, recombinaison radiative).

Nous nous intéressons ici aux processus suivants :

- L'ionisation de type Penning (l'ionisation des particules pulvérisés et la désexcitation des atomes aux états excités) ;
- Les phénomènes de diffusion ;
- Les autres processus de perte sont supposés négligeables.

Nous avons calculé les populations des états excités N_i et la population de l'état fondamental dans les cas suivants :

Cas 1 : avec le processus de diffusion et avec le processus d'ionisation de type Penning

Cas 2 : avec le processus de diffusion et sans le processus d'ionisation de type Penning

Cas 3 : sans le processus de diffusion et avec le processus d'ionisation de type Penning

Cas 4 : sans le processus de diffusion et sans le processus d'ionisation de type Penning

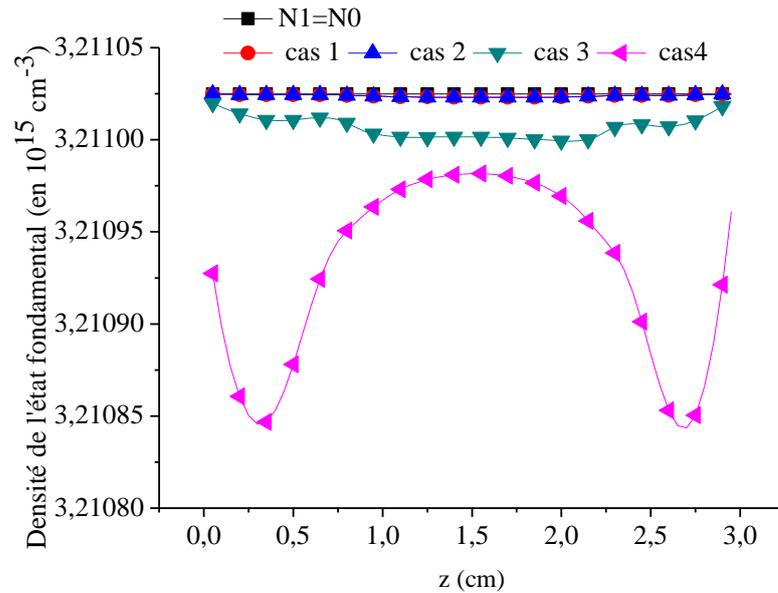


Figure IV-26 : Densité d'Ar à l'état fondamental en fonction de z.

La Figure IV-26 montre la densité d'Ar à l'état fondamental en fonction de z. La courbe montre trois régions: une à la cathode et la deuxième à l'anode et une au centre du réacteur. Dans la région cathodique et la région anodique la densité de niveaux fondamental reste presque constante ($\approx N_0$) et elle diminue légèrement au centre de réacteur, la diminution est de l'ordre 10^{-5} %. En effet, le rapport de densité de neutres à l'état fondamental par rapport à la densité des états métastables est inférieur à 5×10^{-7} .

Ce résultat est cohérent avec les densités d'atomes excités et ionisés qui n'ont pas dépassé le taux de 10^{-5} de tous les espèces de plasma et aussi cohérent avec les distributions de ces états (excités et ionisés) où ils sont maximums au centre de réacteur est minimum aux extrêmes. Nous avons calculé les densités de l'état fondamental et les états excités N_i , en tenant en compte les phénomènes de diffusion pour les niveaux métastable.

La distribution de la densité des atomes d'argon à l'état fondamental correspond au fait que le degré d'excitation et d'ionisation est faible près de la cathode et de l'anode.

Le phénomène d'ionisation de type Penning change radicalement la distribution des atomes aux états excités ($1s_x$ $x=3,5$), ce qui se reflète sur la distribution des atomes dans l'état fondamental et des atomes dans d'autres états excités. Dans la zone cathodique et anodique, la densité du niveau fondamental reste presque constante ($\approx N_0$) et elle diminue légèrement au centre de réacteur, la diminution est d'environ 4×10^{-4} %.

Dans tous les cas, la variation de la densité du niveau fondamental est très petite, elle est de l'ordre 10^{-4} , c.à.d. le rapport $[(N_0 - N_1) \text{ (à } z=1.5\text{cm)}] / N_0$ est égale 2.05×10^{-4} .

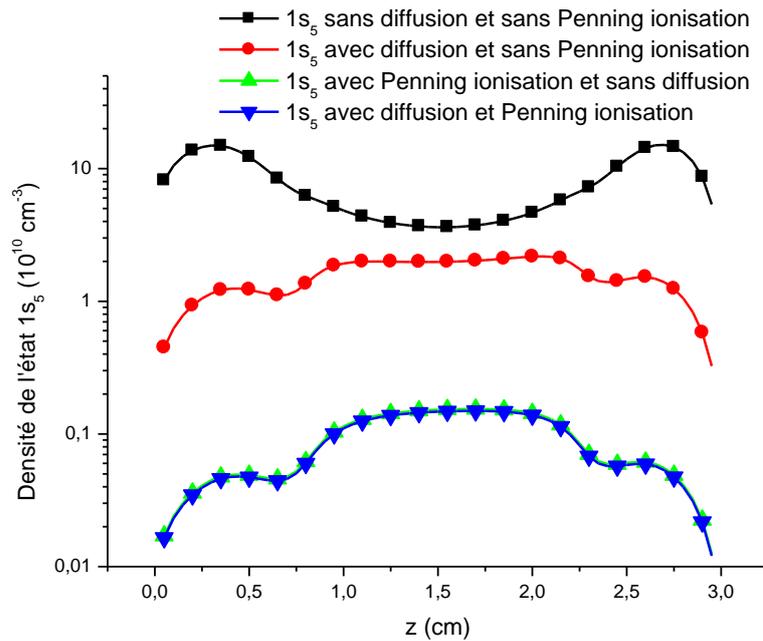


Figure IV-27 : Densités de l'état excité $1s_5$ sans/avec prise en compte des phénomènes de diffusion et d'ionisation de type Penning [58]

Les densités des états excités sont calculées au long de l'axe de réacteurs «z». Dans le premier cas (cas 1), seuls les processus principaux pris en compte c.à.d. le calcul se déroule sans prendre l'effet de diffusion et sans l'ionisation de type Penning. Les densités ont des valeurs minimums au centre du réacteur et elles augmentent vers les deux électrodes puis elles diminuent légèrement. Les valeurs des deux sommets des densités s'éloignent des électrodes et immergent dans la gaine de plasma (Figure IV-27).

Dans le deuxième cas (cas 2), le calcul se déroule sans ionisation de type Penning mais on prend l'effet de diffusion en compte. Les atomes à l'état fondamental ne diffusent pas, mais, les atomes aux états métastables diffusent à travers le plasma à cause de l'existence d'un gradient de ces densités suivant l'axe de cylindre. Les densités ont des valeurs maximales au centre du réacteur et elles diminuent puis elles augmentent légèrement puis elles diminuent vers les deux électrodes. Les valeurs des densités sont un peu inférieures dans la gaine par rapport au centre de plasma. Dans les autres cas (cas 3 et 4), le calcul se déroule avec ionisation de type Penning, sans et avec la diffusion des niveaux métastables. L'existence des atomes pulvérisés dans le plasma conduit à des collisions avec les atomes d'argon aux états métastables ; ces derniers sont désexcités vers l'état fondamental et les atomes pulvérisés sont ionisés selon la réaction : $Ar (^3P_{2,0}) + Zn \rightarrow Ar + Zn^+ + e^-$.

Les différentes densités ont des valeurs maximales au centre du réacteur et elles diminuent vers les deux électrodes : c'est une conséquence des collisions des atomes aux états excités ou ionisés avec les murs

La Figure IV-28 montre les densités d'états excités $3p^54s$ ($1s_x$: $x=2, 3, 4, 5$) calculées au centre de réacteur dans les 4 cas précédents.

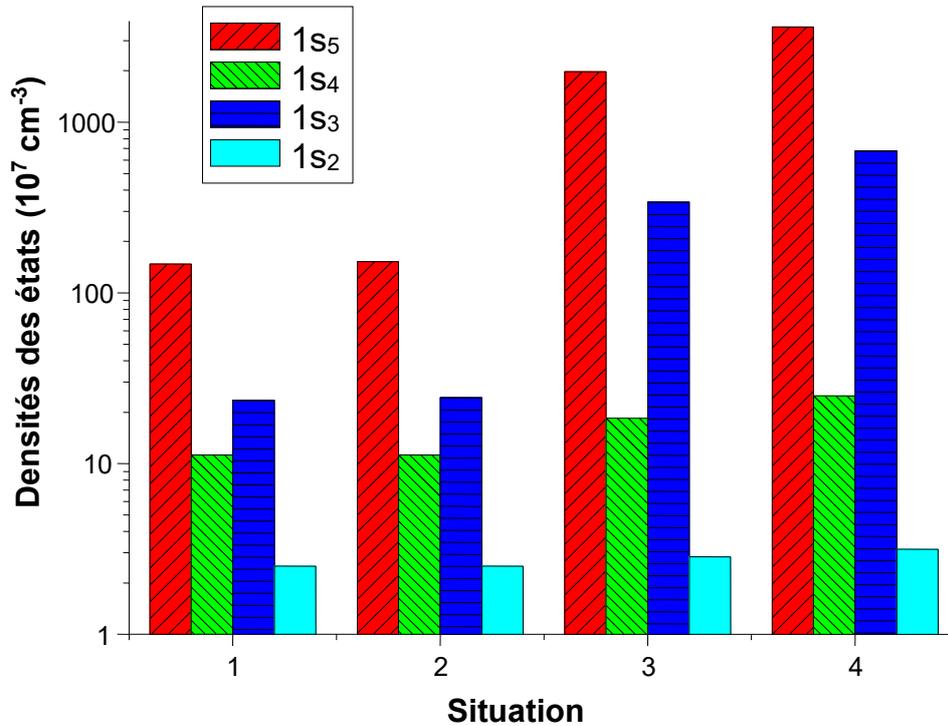


Figure IV-28 : Densités d'états excités $3p^54s$ ($1s_x$: $x=2, 3, 4, 5$) dans les 4 cas calculées au centre de réacteur

On remarque que la densité de l'état résonant ($1s_2$) ne varie pas dans les 4 cas et elle reste presque constante ($N_{1s_2} = 2.5 \times 10^7 - 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) soit en prenant l'effet de phénomène de diffusion et l'effet de phénomène d'ionisation de type Penning ou non. Pour l'état résonant ($1s_4$) la densité varie dans les 4 situations mais ce n'est pas de façon radicale (grand) de $N_{1s_4} = 1.1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ à $N_{1s_4} = 2.5 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$

Pour les états métastables, il est constaté que l'effet de diffusion et l'effet de l'ionisation de type Penning sont importants et ces phénomènes sont effectués sur l'état $1s_5$ plus que sur l'état $1s_3$. Il est également noté que l'effet de la diffusion est faible si on le compare à l'effet d'ionisation de type Penning (dans le cas d'une cible de Zn).

Les atomes aux états métastables sont diffusés à travers le plasma et ils sont désexcités sur les murs de réacteur. Pour ces conditions de décharge, les phénomènes de diffusion ont une faible

contribution sur les densités d'états métastables; les variations sont de l'ordre de 4% (3.9 pour $1s_5$ et 4.4 pour $1s_3$) au centre du réacteur.

L'existence des atomes pulvérisés Zn provoque des réactions collisionnelles avec les atomes d'argon aux états métastables et résonants. Il change la cinétique de plasma et change radicalement la distribution des atomes aux états métastables dans les différentes positions du pulvérisateur. C'est ce qui rend globalement les densités des métastables moins denses, mais les densités des états métastables deviennent plus grandes au centre du réacteur et elles sont diminuées aux extrémités. Cela se reflète dans la distribution des atomes dans l'état fondamental et des atomes dans d'autres états excités. C'est alors que le rapport de densité du niveau fondamental aux niveaux métastables dans la zone cathodique et anodique devient de l'ordre de 10^{-7} ; dans le centre de réacteur, il devient de l'ordre 10^{-6} [58].

IV.7 Densités des états excités

IV.7.1 Profils des populations des états excités au long de l'axe du pulvérisateur

On peut distinguer 03 zones différentes dans les profils des populations des états excités en fonction de z . La largeur de la zone cathodique est plus large que la zone anodique. Notons que la densité de population dans la zone anodique est un peu supérieure à la zone cathodique. Ceci est cohérent avec le fait général que les régions d'électrodes sont moins lumineuses que le centre du plasma.

IV.7.2 Contribution des états $4s$ en cinétique de plasma

Dans le plasma d'argon, les niveaux $3p^54s$ ont un grand intérêt. Les densités de niveaux excités $3p^54s$ sont élevées par rapport aux états excités supérieurs ($4p$, $3d$, $5s$, $5p\dots$). Les états métastables sont assez hauts en énergie, leurs fortes concentrations indiquent qu'une énergie interne contenue dans l'ensemble de ces états métastables où elle présente un facteur considérable dans le transfert d'énergie et les réactions chimiques. Les transitions entre les états $1s_3$ (3P_0), $1s_5$ (3P_2) vers l'état fondamental sont interdites à cause du spin, c'est ce qui fait que ces niveaux sont caractérisés par une durée de vie radiative assez longue. L'émission de telles transitions, en peuplant les états métastables, donne une bonne indication de la localisation spatiale de ces populations d'atomes d'argon métastable dans le plasma [81].

Les atomes excités aux niveaux supérieurs contribuent au peuplement des atomes métastables et ainsi de suite.

D'autre part, les états résonants sont aussi assez hauts en énergie, le transfert d'énergie de résonants est par des transitions radiatives et il est important pour le diagnostic du plasma. Les niveaux résonants Ar_r sont caractérisés par une durée de vie radiative de l'ordre de 10 ns, ils

peuvent désexciter par transition radiative permise selon les règles de sélection vers le niveau fondamental. Cette durée de vie peut être diminuée si on prend en considération l'effet de l'échappement (fuite) optique, la valeur de la facture d'échappement peut être de l'ordre de 10^{-3} . Ce qui indique que les niveaux résonants d'Ar ($3p^54s : 1s_2, 1s_4$) ont des durées de vie plus courtes que les niveaux métastables ($3p^54s : 1s_3, 1s_5$).

L'excitation par impact électronique dépend de la densité électronique et de la température électronique à la fois.

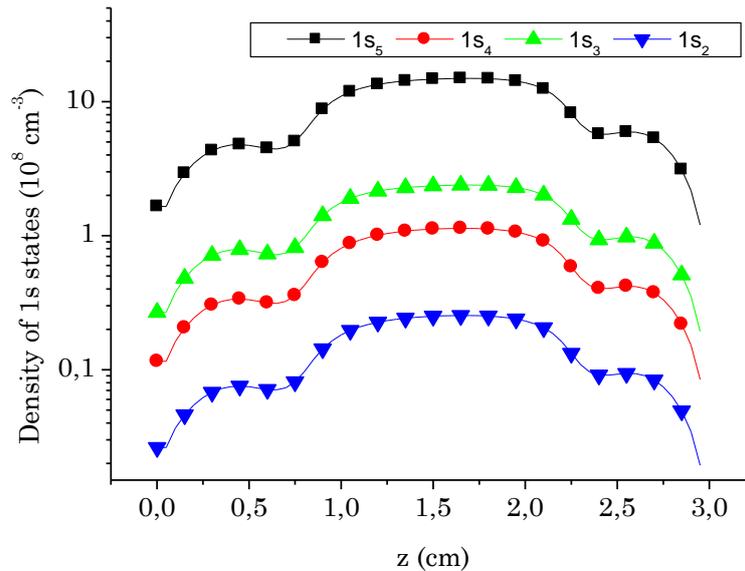


Figure IV-29 : Densités des états $3p^54s$ ($1s_x, x=2, 3, 4, 5$)

La structure axiale des propriétés calculées du plasma est plus évidente dans les profils générés par le modèle CR.

Par ailleurs, la densité des états métastables est relativement faible près de l'interface plasma par rapport à celle au corps de plasma et elle est presque nulle proche des électrodes.

Les densités des états excités sont influencées par les distributions des champs électriques et magnétiques à cause de l'effet de ces champs sur la densité et la température électronique, ce qui rend la répartition de ces quantités non homogène aux différents endroits de l'axe du réacteur. C'est ce qui a fait que les densités des états excités ne sont pas homogènes dans les différentes positions de l'axe z de réacteur.

Nous pouvons distinguer 03 régions différentes dans les profils des populations des états excités en fonction de z : les deux régions des électrodes et le centre du plasma.

La densité des atomes métastables $3p^54s$ ($1s_5, 1s_3$) au centre du réacteur est plus grande ($n(1s_5) = 1.22 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_3) = 2.59 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$) que celles des deux extrémités (Figure IV-29). D'autre part, les densités des métastables près de la cathode ($n(1s_5) = 1.26 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$,

$n(1s^3)=2.79 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) sont supérieures à celles près de l'anode ($n(1s_5) = 1.66 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_3) = 3.67 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) (Figure IV-29).

En effet, les densités des états excités ne sont pas homogènes dans les différentes positions z du réacteur.

Les densités des résonants $3p^54s$ ($1s_4$, $1s_2$) sont relativement faibles près de l'interface de la gaine de plasma ($n(1s_4) = 5.31 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_2) = 2.8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) par rapport au corps de plasma ($n(1s_4) = 1.83 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_2) = 9.88 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) et elles sont presque nulles près des électrodes (on suppose que les densités près de la surface est nulle à cause de la désexcitation des particules excités sur les parois).

Dans notre calcul, la densité de l'état métastable $1s_5$ est supérieure à celle de l'état $1s_3$, la densité de l'état résonant $1s_4$ est supérieure à la densité de l'état $1s_2$.

La densité des atomes métastables $3p^54s$ ($1s_5$, $1s_3$) au centre du réacteur ($n(1s_5)=1.49 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_3)=2.38 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$) est supérieure à la densité aux deux extrémités. Au même temps les densités métastables près de la cathode ($n(1s_5)= 1.18 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_3)= 1.9 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) sont inférieures à celles près de l'anode ($n(1s_5)= 1.63 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_3)= 2.57 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$). Ainsi, les densités des états excités ne sont pas homogènes dans les différentes positions z du réacteur.

La densité de l'état de résonance $3p^54s$ ($1s_4$, $1s_2$) est relativement faible près de l'interface de la gaine plasma ($n(1s_4)= 3.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_2)= 7.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$) par rapport à celle trouvée au corps de plasma ($n(1s_4)= 1.13 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $n(1s_2)= 2.54 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$) et elle est presque nulle près des électrodes (les particules excités désexcitent par collisions sur les parois). Ceci peut être expliqué par le fait que les régions d'électrode sont moins lumineuses que le centre du plasma au-delà des zones des électrodes (cathode et anode).

Dans nos calculs, la densité de l'état métastable de $1s_5$ est supérieure à celle du niveau $1s_3$ et la densité de l'état résonant de $1s_4$ est supérieure à celle du niveau $1s_2$.

Les populations des états $3p^54s$ étaient cohérentes avec celles rapportées par Maaloul et al. [3], et les travaux de L. Maaloul et L. Stafford [79] pour la pulvérisation cathodique magnétron RF. Pour les états métastables atomiques d'Ar, les densités d'Ar $1s_5$ (3P_2) sont de l'ordre de 10^9 cm^{-3} et d'Ar $1s_3$ (3P_0) est de l'ordre de 10^8 cm^{-3} ; pour les états atomiques résonants d'Ar, les densités d'Ar $1s_4$ (3P_1) et d'Ar $1s_2$ (1P_1) sont de l'ordre de 10^8 cm^{-3} . Le rapport des densités d'atomes dans le $1s_5$ (3P_2) aux densités d'atomes dans le $1s_3$ (3P_0) s'est avéré être d'environ 6 ± 0.5 , ce qui est proche de ce qui a été trouvé dans les travaux de L. Maaloul et al. [3], [79] et JB. Boffard et al. [74] .

Les populations des niveaux métastables ont été similaires à celles trouvées dans les travaux expérimentaux de L. Maaloul et al. [3], [79] de pulvérisation cathodique magnétron RF d'Argon à 100 mTorr et à 300 K .

Dans notre calcul, nous avons trouvé que le rapport de la densité d'état $1s_5$ à densité d'état $1s_3$ était ~ 6 ($n_{1s5}/n_{1s3} \sim 6$) qui est proche du rapport des poids statistique entre les deux niveaux ($g_{1s5}/g_{1s3} = 5$), la densité des niveaux Ar ($3p^54s$) est d'environ $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ et la densité de $1s_5$ métastable est bien supérieure à celle du niveau $1s_3$ et les densités de $1s_2$ et $1s_4$ sont presque identiques. Les densités des états excités au centre du réacteur sont plus importantes que celles aux extrêmes ($z = 0, z = L$). En effet, la densité des électrons est la cause principale des collisions, elle est élevée au centre du réacteur et faible dans les extrêmes ($z = 0, z = L$).

IV.7.3 Populations de différents niveaux d'énergie

La distribution locale des états excités est une résultante de plusieurs processus concurrents. Les figures IV-30, IV-31, IV-32 et IV-33 illustrent les densités des états excités 4s, 4p, 3d, 5s et 5p d'argon neutre correspondant au plasma au centre du réacteur et les deux positions H/10 et 9H/10 selon l'axe de réacteur. La température de gaz $T_g=300 \text{ K}$, la pression $p=100 \text{ mTorr}$, la densité des atomes pulvérisés Zn ($N_{Zn}=10^{11} \text{ cm}^{-3}$). Les températures électroniques T_e , les densités ioniques N_{ion} et les densités électroniques N_e dans les positions H/10, H/2 et 9H/10 sont identifiés dans le tableau suivant :

Tableau IV-12 : Températures électroniques T_e , les densités ioniques N_{ion} et les densités électroniques N_e dans les positions H/10, H/2 et 9H/10

	H/10	H/2	9H/10
T_e (eV)	1.91	1.56	1.91
N_e (cm^{-3})	2.2×10^7	1.5×10^{10}	2.5×10^7
N_{ion} (cm^{-3})	8.9×10^7	1.5×10^{10}	1.1×10^8

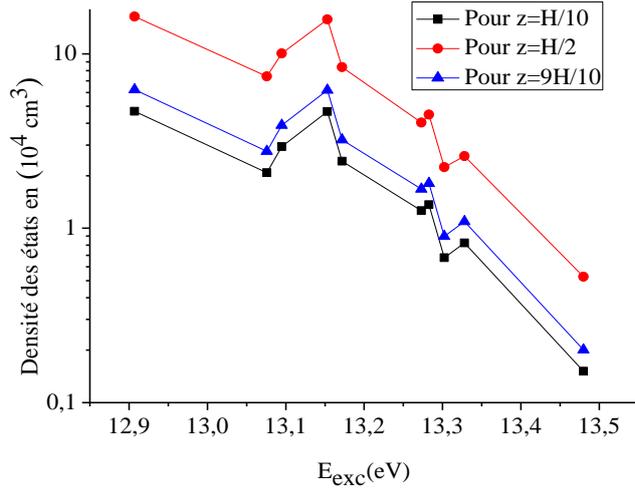


Figure IV-30 : Densités des états excités 4p au centre du réacteur (H/2) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$

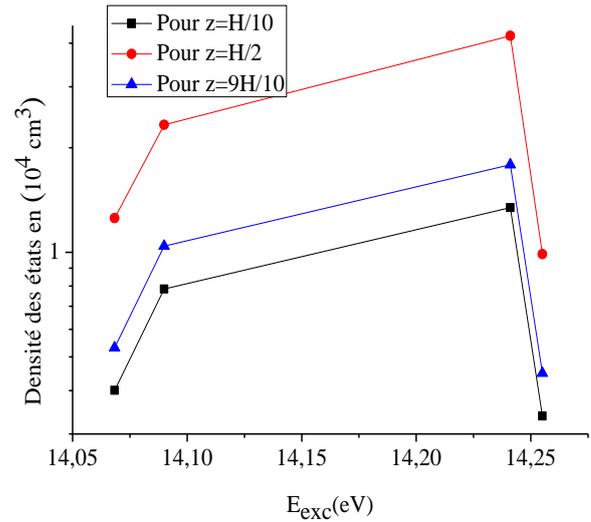


Figure IV-32 : Densités des états excités 5s au centre du réacteur (H/2) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$

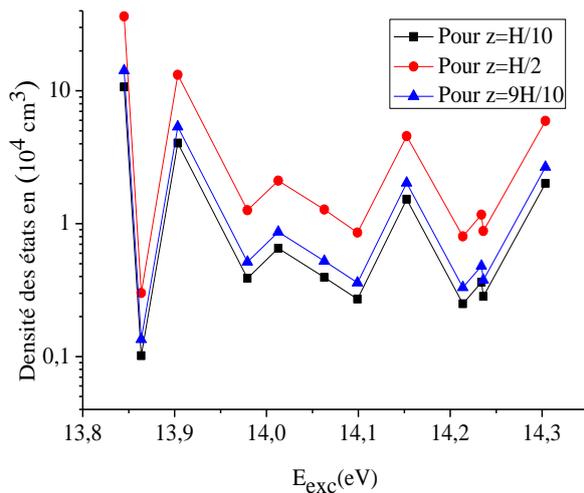


Figure IV-31 : Densités des états excités 3d au centre du réacteur (H/2) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$

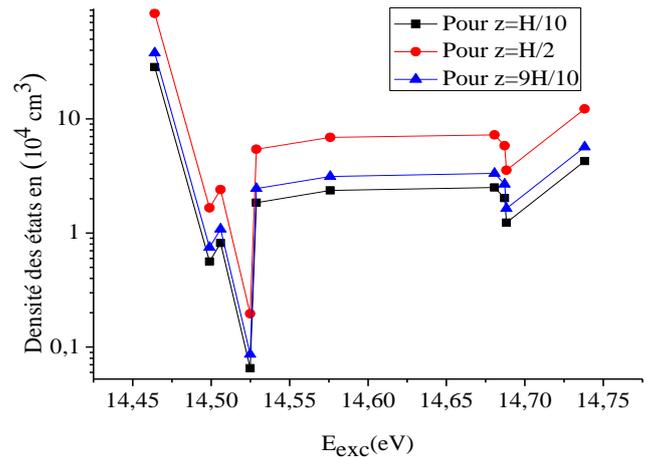


Figure IV-33 : Densités des états excités 5p au centre du réacteur (H/2) et les deux positions $z=H/10$ et $z=9 H/10$

Les profils montrent que la densité des différents états excités est plus grande au centre du réacteur et elle décroît vers les extrêmes. Les densités des états excités ne sont pas homogènes dans le réacteur.

L'énergie cinétique des électrons ($T_e \approx 1.5 - 2$ eV) n'est pas suffisante pour exciter et ioniser fortement les atomes neutres de l'argon, mais elle est probable, selon les principes de la mécanique quantique, de les ioniser ou les exciter vers les niveaux supérieurs.

On constate que les densités de niveaux $3p^54p$, pour le centre de réacteur, varient de 5.2×10^3 à $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ et les densités de niveaux $3p^53d$ varient de 3×10^3 à $3.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ et les densités de niveaux $3p^55s$ varient de 1×10^4 à $4.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ et les densités de niveaux $3p^55p$ varient de 1.9×10^3 à $8.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ce qui est à des ordres inférieur des grandeurs de niveaux $4s$. Les niveaux $4s$, $5s$, $3d$ peuvent se désexciter radiativement vers l'état fondamental, mais en raison de la densité élevée de cet état fondamental ($3.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à 100 mTorr), une fraction substantielle du rayonnement est à nouveau absorbée par les atomes à l'état fondamental et conduisant à nouveau à la formation de ces niveaux. Les niveaux $4p$, $5p$ peuvent se désexciter aux niveaux $4s$ et $3d$ par émission radiative, et comme la densité des niveaux $4s$ est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la densité au niveau fondamental, l'absorption du rayonnement est négligeable.

Le rayonnement émis s'échappe et provoque le dépeuplement des niveaux $4p$, $5p$ qui entraînant des densités de population plus faibles. On peut voir que le rapport entre $4p/4s$ est de l'ordre 10^{-4} et le rapport entre $5p/4s$ est de l'ordre 10^{-4} . Les populations semblent à nouveau fortement corrélées aux poids statistiques, et ne dépendent que faiblement de l'énergie d'excitation comme il est mentionné dans le travail de A. Bogaerts et al. [41].

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les plasmas sont des milieux très complexes caractérisés par leurs degrés d'équilibre. Le plasma de décharge est typiquement hors équilibre thermodynamique local (hors ETL) ; l'analyse des plasmas dans le cadre de l'ETL reste très controversée. Le traitement des phénomènes physiques intervenant dans le plasma est un sujet de recherche intéressant en particulier lors de l'élaboration des couches minces.

Dans ce cadre nous avons étudié les processus élémentaires dans le plasma comme les processus collisionnels et radiatifs et la diffusion des atomes métastables à travers le plasma vers les parois du réacteur et l'étude de l'effet de l'ionisation de type Penning sur le comportement du plasma et de surface à l'interface plasma substrat.

La modélisation numérique est basée sur le modèle CR pour déterminer les densités de différents états atomiques dans des conditions de plasma à basse pression et à basse température. L'application est sur la pulvérisation cathodique magnétron et les contributions relatives des différents processus dans le peuplement et le dépeuplement des niveaux atomiques et les distributions spatiales des densités dans le réacteur.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons décrit les plasmas de décharges électriques et leurs caractéristiques, les techniques de déposition, le système de pulvérisation cathodique et les couches minces et leurs applications. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les éléments statistiques de plasma, le degré d'équilibre thermodynamique, les fondations théoriques du modèle CR et des processus élémentaires à incorporer dans notre modèle.

Le troisième chapitre est une présentation de notre modélisation. Nous avons commencé par l'étude de :

1 - La structure atomique de l'argon, les transitions électroniques et la distinction entre les transitions permises et interdites.

2 - Les processus élémentaires :

- les processus collisionnels par impact électronique (ionisation, excitation, désexcitation...),
- les processus radiatifs (désexcitation radiative, recombinaison radiative...),
- l'ionisation de type Penning,
- les phénomènes de diffusion d'états métastables,
- Les collisions avec les particules neutres.

3- Les réactions chimiques associées.

4 - Les paramètres caractéristiques dans le plasma, les collisions et les sections efficaces et les taux de réactions caractéristiques.

5- Les temps caractéristiques correspondant aux différents processus.

6- Le tri (la sélection) et la détermination des processus suivant leurs importances.

Une deuxième phase est la présentation et la description du modèle CR qui joue un rôle très important pour expliquer le milieu plasma. Le modèle CR appliqué comprend 41 états énergétiques. Les équations des densités d'états ont formé un système matriciel. Le modèle exige l'introduction des données relatives aux conditions physiques du milieu (température électronique, densités électronique et ioniques et la densité des atomes d'argon), des données atomiques nécessaires, les différentes sections efficaces, les coefficients de taux de réactions associés aux processus considérés. Pour déterminer les populations des états excités du plasma d'argon, on applique notre modèle dans les conditions de pulvérisation cathodique magnétron d'un plasma RF le long de l'axe de réacteur. Le réacteur est caractérisé par une longueur $H=3$ cm ($R \gg H$); il est alimenté par une tension RF de 13.56 MHz, la différence de tension est de 100V, le champ magnétique B à la cathode est de 30 G et la pression est de 13.33 Pa (100 mTorr).

Nous avons élaboré un programme numérique suivant un algorithme multi-pas pour déterminer les populations de différents états excités à partir d'un système d'équations dans le cas stationnaire avec l'insertion des processus supplémentaires. Le système d'équations a été résolu numériquement avec la méthode itérative de Gauss Seidel.

Enfin, nous avons présenté nos résultats dans le quatrième chapitre :

- Les sections efficaces en fonction des énergies d'électron incident.
- Les coefficients de taux de différents processus.
- Les densités des états excités $Ar(3p^54s)$ et aussi les densités des niveaux supérieurs 3d, 4p, 5s et 5p de l'argon neutre,
- Les distributions spatiales des densités des états excités,
- Les contributions relatives de différents processus dominants dans le peuplement et le dépeuplement de différents états excités.

Nous avons vu que le plasma étudié ne satisfait pas l'équilibre thermodynamique local partiel (ETLP).

Les principales conclusions issues de l'étude du comportement thermique sont résumées comme suit :

L'utilisation du modèle CR a permis de déterminer les densités des niveaux excités comme les niveaux métastables et résonants, les densités des niveaux supérieurs 3d, 4p, 5s et 5p de l'argon neutre.

Selon nos représentations, 03 régions différentes peuvent être distinguées dans les distributions des populations des états excités en fonction de z : les deux régions des électrodes et le centre du plasma.

Les densités des états excités $3p^54s$ ($1s_x$: $x = 2, \dots, 5$) dans différentes positions augmentent vers le centre de réacteur; les densités des états du côté de la cathode sont supérieures à celles du côté de l'anode et la densité des atomes de l'état fondamental est presque constante. En outre, les densités d'états excités ne sont plus symétriques par rapport au centre du réacteur en raison de l'existence du champ magnétique B de la région cible.

Encore une fois, le phénomène de diffusion d'atomes métastables change légèrement la distribution d'atomes métastables dans le plasma de pulvérisateur, sa contribution relative est d'environ 4 %, ce qui rend sa densité supérieure au centre du réacteur et elle diminue aux limites.

Le processus d'ionisation de type Penning est important pour les états métastables, sa contribution relative est d'environ 90% à ($N_{Zn} = 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), mais il n'est pas important pour les états résonants. Ces processus se reflètent sur la distribution d'atomes dans l'état fondamental et les atomes dans d'autres états excités.

Un important résultat obtenu de notre modèle consiste à identifier les populations et à estimer la contribution relative de différents processus de population dans les états excités. Cette caractéristique se reflète dans la distribution des atomes à l'état fondamental et les atomes dans d'autres états excités.

Les résultats obtenus par la modélisation numérique peuvent être utilisés pour le contrôle des processus plasma, le transport des espèces pulvérisées et divers processus à proximité de l'interface de substrat de plasma.

Les résultats peuvent être utilisés pour corréliser la quantité d'atomes de Zn pulvérisés pour déterminer la vitesse de dépôt d'une couche mince.

- Le plasma n'est pas optiquement mince et l'effet d'emprisonnement est important pour les densités des états résonants.

Pour les perspectives il serait intéressant de voir l'application du modèle CR:

- pour un réacteur où les grandeurs sont bidimensionnelles ou tridimensionnelles ;
- pour un réacteur en régime stationnaire où les grandeurs températures et densités sont fonctions du temps ;

- pour un mélange gazeux réactif ;
- dans l'étude des spectres d'émission et d'absorption ;
- Dans la modélisation de l'interaction laser-plasma.

Annexes

1- Niveaux d'énergie réels et effectifs

Notre étude comporte 41 états énergétiques réels. Nous avons supposé que les niveaux réels sont séparés. A. Bultel [64], J. Velck [69] et autres prennent des niveaux effectifs constitués par des niveaux réels regroupés. Les 41 niveaux considérés dans cette étude correspondent aux 19 niveaux effectifs trouvés dans les travaux de A. Bultel et J. Velck. Le tableau A1 montre les niveaux réels séparés et le regroupement de ces niveaux pour trouver les niveaux effectifs correspondants.

Tableau A1 : Les 41 niveaux d'énergie d'argon inclus dans le modèle CR et les niveaux effectifs correspondants

n_{NIST}	Configuration		NP	E_i (eV)	g_r	n_{Bultel}	n_{Velck}	Configuration	g_e
1	$3s^23p^6(GS)$	1S_0	1p ₀	0.000	1	1	1	$3p^6$	1
2	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s$	$4s[3/2]_2$	1s ₅	11.548	5.	2	2	$4s[3/2]_2$	5
3	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4s$	$4s[3/2]_1$	1s ₄	11.624	3.	3	3	$4s[3/2]_1$	3
4	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$	$4s[1/2]_0$	1s ₃	11.723	1.	4	4	$4s[1/2]_0$	1
5	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4s$	$4s[1/2]_1$	1s ₂	11.828	3.	5	5	$4s[1/2]_1$	3
6	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$	$4p[1/2]_1$	2p ₁₀	12.907	3.	6	6	$4p[1/2]_1$	3
7	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$	$4p[5/2]_3$	2p ₉	13.076	7.	7	7	$4p[3/2]_{1,2}$ $4p[5/2]_{2,3}$	20
8	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$	$4p[5/2]_2$	2p ₈	13.095	5.				
9	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$	$4p[3/2]_1$	2p ₇	13.153	3.				
10	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$	$4p[3/2]_2$	2p ₆	13.172	5.				
11	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})4p$	$4p[1/2]_0$	2p ₅	13.273	1.	8	10	$4p[1/2]_0$	1
12	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$	$4p[3/2]_1$	2p ₄	13.283	3.	9	8	$4p[3/2]_{1,2}$	8
13	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$	$4p[3/2]_2$	2p ₃	13.302	5.				
14	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$	$4p[1/2]_1$	2p ₂	13.328	3.	10	9	$4p[1/2]_1$	3
15	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})4p$	$4p[1/2]_0$	2p ₁	13.480	1.	11	11	$4p[1/2]_0$	1
16	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[1/2]_0$	3d ₁₂	13.84504	1.	12	12	$3d[1/2]_{0,1}$, $3d[3/2]_2$	9
17	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[1/2]_1$	3d ₁₁	13.86367	3.				
18	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[3/2]_2$	3d ₁₀	13.90345	5.				
19	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[7/2]_4$	3d ₉	13.97924	9.	13	13	$3d[7/2]_{3,4}$	16
20	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[7/2]_3$	3d ₈	14.01274	7.				
21	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[5/2]_2$	3d ₇	14.06303	5.	14	16	$3d[3/2]_1, 3d[5/2]_{2,3},$ $5s$	23
22	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5s$	$5s[3/2]_2$	2s ₅	14.06830	5.				
23	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5s$	$5s[3/2]_1$	2s ₄	14.08997	3.				
24	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[5/2]_3$	3d ₆	14.09906	7.				
25	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})3d$	$3d[3/2]_1$	3d ₅	14.15251	3.	15	14	$3d[3/2]_2, 3d[5/2]_{2,3}$	17
26	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})3d$	$3d[5/2]_2$	3d ₄	14.21367	5.				
27	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})3d$	$3d[3/2]_2$	3d ₃	14.23402	5.				
28	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})3d$	$3d[5/2]_3$	3d ₂	14.23611	7.	16	15	5s	4
29	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5s$	$5s[1/2]_0$	2s ₃	14.24103	1.				
30	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5s$	$5s[1/2]_1$	2s ₂	14.25509	3.	17	17	$3d[3/2]_1$	3
31	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})3d$	$3d[3/2]_1$	3d ₁	14.30367	3.				

32	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$	$5p[1/2]_1$	$3p_{10}$	14.46400	3.	18	18	5p	24
33	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$	$5p[5/2]_3$	$3p_9$	14.49905	7.				
34	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$	$5p[5/2]_2$	$3p_8$	14.50607	5.				
35	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$	$5p[3/2]_1$	$3p_7$	14.52491	3.				
36	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$	$5p[3/2]_2$	$3p_6$	14.52891	5.				
37	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{3/2})5p$	$5p[1/2]_0$	$3p_5$	14.57595	1.				
38	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5p$	$5p[3/2]_1$	$3p_4$	14.68065	3.	19	19	5p	12
39	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5p$	$5p[3/2]_2$	$3p_3$	14.68712	3.				
40	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5p$	$5p[1/2]_1$	$3p_2$	14.68829	5.				
41	$3s^23p^5(^2P^{\circ}_{1/2})5p$	$5p[1/2]_0$	$3p_1$	14.73812	1.				

NP : Notation de Paschen

2- Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN pour l'ionisation

Le tableau A2 présente les paramètres de la formule semi-empirique de DRAWIN pour l'ionisation choisie en accord avec le travail de J. Vlcek et al.[69].

Tableau A2 : Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN pour l'ionisation

i	E_{ion}	E_{exc}	g_{ion}	α_i	β_i	i	E_{ion}	E_{exc}	g_{ion}	α_i	β_i
1	15.755	0	4	0.51	0.447	21	1.69197	14.06303	4	0.67	0.38
1	15.932	0	2	0.51	0.447	22	1.6867	14.0683	4	0.67	0.963
2	4.20665	11.54835	4	0.35	0.0763	23	1.66503	14.08997	4	0.67	0.963
3	4.13141	11.62359	4	0.35	0.0458	24	1.65594	14.09906	4	0.67	0.38
4	4.20884	11.72316	2	0.35	0.0305	25	1.60249	14.15251	4	0.67	0.38
5	4.10393	11.82807	2	0.35	0.0915	26	1.71833	14.21367	2	0.67	0.38
6	2.84798	12.90701	4	0.45	0.326	27	1.69798	14.23402	2	0.67	0.38
7	2.67928	13.07572	4	0.39	0.326	28	1.69589	14.23611	2	0.67	0.38
8	2.66013	13.09487	4	0.39	0.326	29	1.69097	14.24103	2	0.67	0.963
9	2.60186	13.15314	4	0.39	0.326	30	1.67691	14.25509	2	0.67	0.963
10	2.58322	13.17178	4	0.32	0.326	31	1.62833	14.30367	2	0.67	0.38
11	2.48196	13.27304	4	0.32	0.326	32	1.291	14.464	4	0.67	0.255
12	2.64936	13.28264	2	0.67	0.326	33	1.25595	14.49905	4	0.67	0.255
13	2.62977	13.30223	2	0.67	0.326	34	1.24893	14.50607	4	0.67	0.255
14	2.60414	13.32786	2	0.67	0.326	35	1.23009	14.52491	4	0.67	0.255
15	2.45211	13.47989	2	0.67	0.326	36	1.22609	14.52891	4	0.67	0.255
16	1.90996	13.84504	4	0.67	0.38	37	1.17905	14.57595	4	0.67	0.255
17	1.89133	13.86367	4	0.67	0.38	38	1.25135	14.68065	2	0.67	0.255
18	1.85155	13.90345	4	0.67	0.38	39	1.24488	14.68712	2	0.67	0.255
19	1.77576	13.97924	4	0.67	0.38	40	1.24371	14.68829	2	0.67	0.255
20	1.74226	14.01274	4	0.67	0.38	41	1.19388	14.73812	2	0.67	0.255

3- Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN pour l'excitation

Le tableau A3 présente les paramètres de la formule semi-empirique de DRAWIN pour les transitions interdites choisie en accord avec les valeurs des travaux de A. Bultel et al. [64].

Tableau A3: Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN pour l'excitation

i	j	Δl	Δj	α_P	α_S	α_P ou α_S	i	j	Δl	Δj	α_P	α_S	α_P ou α_S
1	2	1	2	0	1	0.111	1	19	1	4	0	1	0.08
	4	1	0	0	1	0.0177		20	1	3	0	1	0.08
	6	0	1	1	0	0.174		21	1	2	0	1	0.15
	7	0	3	1	0	0.493		22	1	2	0	1	0.111
	8	0	2	1	0	0.493		24	1	3	0	1	0.08
	9	0	1	1	0	0.493		26	1	2	0	1	0.035
	10	0	2	1	0	0.493		27	1	2	0	1	0.035

11	0	0	1	0	0.0322
12	0	1	1	0	0.107
13	0	2	1	0	0.107
14	0	1	1	0	0.0322
15	0	0	1	0	0.105
16	1	0	0	1	0.15
18	1	2	0	1	0.15

28	1	3	0	1	0.035	
30	1			1	0.0177	
32-37	0	/	1	0	0.07	
38-41	0	/	1	0	0.05	
2	11	1	2	0	1	0.98
2	15	1	2	0	1	0.43
4	15	1	0	0	1	1.3

Les valeurs retenues concernant les transitions interdites à cause de la parité qui ne sont pas marquées dans le tableau A3 sont prises égales à la valeur $5 \cdot 10^{-2}$ comme dans le travail de Kimura et al. [72].

Le tableau A4 présente les paramètres de la formule semi-empirique de DRAWIN pour les transitions permises choisie en accord avec les valeurs des travaux de A. Bultel et al. [64].

Tableau A4 : Paramètres de la formule semi empirique de DRAWIN pour des transitions permises

i	j		$\alpha'_A = \alpha_A \times f_{ij}[64]$
1	3	4s	1.43×10^{-1}
	5	4s	0.0813
	17	3d ₁₁	/
	23	5s	0.0333
	25	3d ₅	0.0333
	30	5s'	3.71×10^{-3}
	31	3d ₁	0.0179
2	6	2p ₁₀	0.05
	7	2p ₉	0.38
	8	2p ₈	0.38
	9	2p ₇	0.38
	10	2p ₆	0.38
	32	3p ₁₀	1.56×10^{-4}
	33	3p ₉	1.56×10^{-4}
	34	3p ₈	1.56×10^{-4}
	35	3p ₇	1.56×10^{-4}
	36	3p ₆	1.56×10^{-4}
3	6	2p ₁₀	0.019
	8	2p ₈	0.019

i	j		$\alpha'_A = \alpha_A \times f_{ij}[64]$
3	9	2p ₇	0.019
	10	2p ₆	0.019
	11	2p ₅	0.019
	32	3p ₁₀	9.4×10^{-5}
	34	3p ₈	9.4×10^{-5}
	35	3p ₇	9.4×10^{-5}
	36	3p ₆	9.4×10^{-5}
37	3p ₅	9.4×10^{-5}	
4	12	2p ₄	0.3
	13	2p ₃	0.3
	38	3p ₄	3.2×10^{-5}
	39	3p ₃	3.2×10^{-5}
5	12	2p ₄	2.5×10^{-2}
	13	2p ₃	2.5×10^{-2}
	14	2p ₂	2.5×10^{-2}
	15	2p ₁	2.5×10^{-2}
	38	3p ₄	9.6×10^{-5}
	39	3p ₃	9.6×10^{-5}
	40	3p ₂	9.6×10^{-5}
41	3p ₁	9.6×10^{-5}	

Références

- [1] M. Wautelet ; *Les Nanotechnologies* ; Dunod, Paris, (2006).
- [2] A. Palmero, E.D. VAN Hattum, W.M. Arnoldbik, F.H.P.M. Habraken; *Argon plasma modeling in a RF magnetron sputtering system*; Journal Surface Coatings Technology, **188-189**, 392-398 (2004).
- [3] L. Maaloul, R. K. Gangwar, L. Stafford; *Determination of the number density of excited and ground Zn atoms during rf magnetron sputtering of ZnO target*; Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films, **33** (4), 041302 (2015).
- [4] M. Azzaoui, F. Khelfaoui ; *Etude des spectres d'émission d'ions d'argon lors de déposition sur couches minces dans un pulvérisateur cathodique magnétron*; Annales des Sciences et Technologie, **5** (2) 204-208, (2013).
- [5] J. Kousal, J. Hanuš, A. Choukourov, O. Polonskyi, H. Biederman, D. Slavínská; *In situ diagnostics of RF magnetron sputtering of nylon*; Plasma Processes and Polymers, **6**, S1, 803–807 (2009).
- [6] L. Maaloul; *Dynamique de croissance par plasma RF magnétron des couches minces à base d'oxyde de zinc*; Thèse de Doctorat, Université de Montréal, (2015).
- [7] N. Benchiheb, M. S. Aida, ET N. Attaf; *Plasma optical emission spectroscopy diagnostic during amorphous silicon thin films deposition by Rf sputtering technique*; Materials Science and Engineering B, **172** (2), 191-195 (2010).
- [8] P. Sigmund; *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets*; Journal Physical Review, **184**, 383 (1969).
- [9] S. A. Schwarz, C. R. Helms; *A statistical model of sputtering*; journal of Applied Physics, **50**, 5492 (1979).
- [10] Jean-Marcel Rax; *Physique des plasmas: Cours et applications*; Dunod, Paris, (2005).
- [11] F. Khelfaoui; *Modèle de profils Stark d'ion Multichargés dans les plasmas chauds*; Thèse de Doctorat, Université de Provence, (1991).
- [12] V. Georgieva, A. Bogaerts; *Negative ion behavior in single-and dual-frequency plasma etching reactors: Particle-in-cell/Monte Carlo collision study*; Physical Review E, **73** (3), 036402 (2006).
- [13] J. L. Delcroix, A. Bers; *Physique des plasmas*; **1**. Inter Editions, Paris, (1994).
- [14] T. Bezanahary; *Modélisation du comportement de la colonne positive d'un plasma de décharge dans les gaz rares purs: application à l'étude des lampes basse pression sans mercure*; Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2003).
- [15] D. Benyoucef; *Modélisation particulière et multidimensionnelle des décharges hors équilibre à basse pression excitées par champs électromagnétiques*; Thèse de doctorat, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, (2011).
- [16] J.C. Hubinois; *Adaptation d'un spectromètre d'émission optique à décharge luminescente radiofréquence (RF -GD-OES) pour l'analyse des éléments légers (carbone, azote, oxygène et hydrogène) dans les solides*; Thèse de doctorat, Université de bourgogne, (2001).
- [17] Y. M. Jiang ; *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur* ; Thèse de doctorat, Université Paris 11, ORSAY, (1992).

-
- [18] A. Ziani; *Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxy-nitrures; de la photocatalyse à la microélectronique* ; Thèse de doctorat, Université De Rennes 1 sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne, (2009).
- [19] D. Benzeggouta; *Etude de procédés de dépôts de films minces par décharge magnétron fortement ionisée*; Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, (2008).
- [20] Z. Ballah, F. Khelfaoui; *Numerical modeling of the electrical properties plasma argon in a RF magnetron sputtering and with Einstein's relation of electron diffusivity*; Journal of King Saud University-Science, (2018).
- [21] Z. Ballah; النمذجة العددية لخصائص كهربائية موضعية زمنية لبلازما الأرجون و الحساب العددي لمسبار; لانسجير في رش مهبطي مغنطروني لنظام; Thèse de doctorat, Université de Ouargla, (2020).
- [22] F. Henry, A. Batan, F. Reniers; *Comparison between a DC reactive magnetron sputtering discharge in an Ar/NH₃ and Ar/H₂/N₂ gas mixture*; Conference: International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC19) , (2009).
- [23] R. Dodd, S. D. You, P. M. Bryant, J. W. Bradley; *Negative Ion Density Measurements in Reactive Magnetron Sputtering*; Plasma Processes and Polymers, **6** (S1), S615-S619(2009).
- [24] T. H. Dao; *Dépôt de couches minces de silicium à grande vitesse par plasma MDECR*; Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique France, (2007).
- [25] S. Montgomery, D. Kennedy, N. O'Dowd; *PVD and CVD Coatings for the metal forming industry* ; Matrib, Croatia, (2010).
- [26] A. Deneuve, J. C. Bruyère, A. Mini, H. Hamdi, H. Kahil; *Cellules solaires: quelques aspects des structures «Schottky» à base de silicium amorphe hydrogéné*; Revue de Physique Appliquée, **15** (2), 233-240 (1980).
- [27] C. H. Shon, J. K. Lee, H. J. Lee, Y. Yang, T. H. Chung ; *Velocity distributions in magnetron sputter*; IEEE transactions on plasma science, **26** (6), 1635-1644(1998).
- [28] R.S. Singh, V.K. Rangari, S. Sanagapalli, V. Jayaraman, S. Mahendra, et V.P. Singh; *Nano-structured CdTe, CdS and TiO₂ for thinfilm solar cell applications*; Solar Energy Materials & Solar Cells, **82**, 315-330 (2004).
- [29] B. Held; *physique des plasmas froids*; Masson, Paris,(1994).
- [30] B. Saghi ; *Simulation numérique d'une décharge à barrière diélectrique dans un mélange de gaz xénon-chlorine* ; Thèse de doctorat, Université d'Oran (USTO), (2018).
- [31] B. Cheron ; *Théorie cinétique Gaz et plasmas Résumé de cours problèmes corrigés* ; Ellipses marketing, (2001).
- [32] E. Guedda ; *Contribution à l'étude des structures atomiques et processus élémentaires dans les plasmas : Applications aux hydrogénoïdes et aux héliumoïdes* ; Thèse de doctorat, université de Annaba, (2006).
- [33] M. Moisan, J. Pelletier ; *physique des plasmas collisionnels* ; EDP sciences (2006).
- [34] H. R. Greim; *Principles of Plasma Spectroscopy*; Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [35] T. H. Chung, H. Ra Kang, M. Keun Bae; *Optical emission diagnostics with electric probe measurements of inductively coupled Ar/O₂/Ar-O₂ plasma*; Physics of Plasmas, **19** (11), 113502 (2012).
-

-
- [36] G. Zambrano, H. Riascos, P. Prieto, E. Restrepo, A. Devia, C. Rincon; *Optical emission spectroscopy study of r.f. magnetron sputtering discharge used for multilayers thin film*; Surface and Coatings Technology, **172** (2-3), 144-149(2003).
- [37] L. Benmebrouk ; *Simulation Numérique des Spectres de l'Hélium Emis dans les Chambres Cathodiques pour la Détermination de la Densité et la Température Electroniques* ; Thèse de doctorat, Université de Ouargla, (2015).
- [38] M. Razafinimanana, A. Gleizes, S. Vacquie ; *Mesure de la densité électronique et écarts à l'équilibre de composition dans les arcs de SF6-N2* ; Revue de physique appliquée ; **23**(7), 1325-1331 (1988).
- [39] J. Jain, R. Prakash, G. L. Vyas, U. N. Pal, M. B. Chowdhuri, R. Manchanda, N. Halder, Y. Choyal; *Simultaneous estimation of plasma parameters from spectroscopic data of neutral helium using least square fitting of CR-model*; J Theor Appl Phys, **9**, 25-31 (2015).
- [40] C. M. Ferreira, J. Loureiro, A. Ricard; *Populations in the metastable and the resonance levels of argon and stepwise ionization effects in a low pressure argon positive column*; Journal of Applied Physics, **57** (1), (1985).
- [41] A. Bogaerts, R. Gijbels, J. Vlcek; *Collisional-radiative model for an argon glow discharge*; Journal of applied physics, **84** (1), 121-136 (1998).
- [42] A. Palmero, E. D. Van Hattum, H. Rudolph, F. Habraken; *Characterization of a low-pressure argon plasma using optical emission spectroscopy and a global model*; Journal of Applied Physics, **101** (5), 053306 (2007).
- [43] Y. Yi-Qing, X. Yu, N. Zhao-Yuan; *Diagnosis of a low pressure capacitively coupled argon plasma by using a simple collisional-radiative model*; Chinese Physics B, **20** (1), 015207(2011).
- [44] D. M. Devia, L. V. Rodriguez-estrepo, et E. Restrepo-Parra; *Methods Employed in Optical Emission Spectroscopy Analysis: a Review*; Ingeniería y Ciencia, **11** (21), 239-267 (2015).
- [45] Z. W. Cheng, X. M. Zhu, N. Sadeghi, X. M. Guo, F.X. Liu, Y.K. Pu; *Measurement of the electron-impact excitation rate coefficients from argon 1s states to 3p states*; Journal of Physics D: Applied Physics, **48** (28), 285202 (2015).
- [46] A. Hartgers, J. V. Dijk, J. Jonkers, J. A. M. Van der Mullen; *CR Model: a general collisional radiative modeling code*; Computer physics communications, **135** (2), p. 199-218 (2001).
- [47] M. Ribière ; *Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par laser* ; Thèse de doctorat, Université de Rouen (2008).
- [48] T. H. V. Nguyen ; *Spectroscopie d'émission d'un plasma créée par des décharges couronne dans l'hélium* ; Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2015).
- [49] A. M. Gomes; *Criteria for partial LTE in an argon thermal discharge at atmospheric pressure; validity of the spectroscopically measured electronic temperature*; Journal of Physics D: Applied Physics, **16** (3), 357(1983).
- [50] R. S. Berry; *The Theory of Penning Ionization*; radiation research, **59**, 367-375 (1974).
-

-
- [51] A. Bogaerts, R. Gijbels; *The role of fast argon ions and atoms in the ionization of argon in a direct current glow discharge: A mathematical simulation*; Journal of Applied Physics, **78** (11), 6427(1995).
- [52] A. Siskos; *constante atomique et modèle collisionnel radiatif pour la propulsion ionique* ; Thèse de doctorat, Université de paris-sud, U.F.R scientifique d'orsay, (2005).
- [53] B. Cagnac, L. Tchang-Brillet, J. C. Pebay-Peyroula ; *Physique atomique. Tome 2 : L'atome, un édifice quantique*; Dunod. Paris, (2007).
- [54] G. Travaillé; *Spectroscopie LIBS sans étalonnage. Examen critique et applicabilité à l'analyse de sols pollués*; Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2010).
- [55] J. Vlcek V. Pelikán; *Excited level populations of argon atoms in a non-isothermal plasma*; Journal of Physics D: Applied Physics, **19** (10), 1879(1986).
- [56] F. F. Chen, J. P. Chang; *Principles of plasma processing*; University of California, book, (2002).
- [57] P. J. Cullen, V. Milosavljević; *Spectroscopic characterization of a radio-frequency argon plasma jet discharge in ambient air*; Progress of Theoretical and Experimental Physics, 2015(6), 063J01 (2015).
- [58] M. Azzaoui, F. Khelfaoui, Z. Ballah; *Spatial Distributions of 3p54s States of Argon Atoms in RF Magnetron Sputtering Plasma with a Collisional-Radiative Model* ;journal of nano- and electronic physics, **13** (5), 05007(2021).
- [59] J.M. Hollas ; *spectroscopie* ; Dunod. Paris, (1998).
- [60] E. Biémont ; *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques* ; Bruxelles: De Boeck, (2006).
- [61] P. Rodriguez Akerreta ; *Étude Spectroscopiques et Cinétiques des états singulets Métastables ($a^1\Pi_g$, $a^1\Sigma_u^-$ et $w^1\Delta_u$) de l'azote moléculaire* ; Thèse de doctorat, Université - Paul Sabatier, Toulouse III, (2010).
- [62] E. A. D. Carbone ; *Laser diagnostics and modelling of microwave plasmas*; Thèse de doctorat, Université de technologie d'Eindhoven, Pays-Bas (2013).
- [63] A. Palmero, E. D. Van Hattum, H. Rudolph, F. Habraken; *Characterization of a low-pressure argon plasma using optical emission spectroscopy and a global model*; Journal of Applied Physics, **101** (5), (2007).
- [64] A. Bultel, B. van Ootegem, A. Bourdon, P. Vervisch; *Influence of Ar_2^+ in an argon collisional-radiative model* ; Physical Review E, **65**, 046406 (2002).
- [65] NIST : National Institute of Standards and Technology, (2020).
- [66] J. Bretagne, G. Delouya, J. Godart, V. Puech; *High-energy electron distribution in an electron-beam- generated argon plasma*; J. Phys. D: Appl. Phys., **14** (39), 1225(1981).
- [67] R. J. Carman; *A simulation of electron motion in the cathode sheath region of a glow discharge in argon*; Journal of Physics D: Applied Physics, **22** (1), 55 (1989).
- [68] K. Katsonis ; *étude statistique et cinétique des plasmas d'argon en dehors de l'équilibre thermodynamique local* ; Thèse de doctorat, Université Paris-Sud centre d'orsay (1976).
- [69] J. Vlcek; *A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions, I. Formulation and basic data*; Journal of physics D: Applied physics, **22** (5), 623 (1989).
-

-
- [70] A. M. Keesee, E. E. Scime; *Neutral density profiles in argon helicon plasmas*; Plasma Sources Science and Technology, **16** (4), 742 (2007).
- [71] K. E. Evdokimov, M. E. Konischev, V. F. Pichugin, Z. Sun; *Study of argon ions density and electron temperature and density in magnetron plasma by optical emission spectroscopy and collisional-radiative model*; Resource-Efficient Technologies, **3** (2), 187-193, (2017).
- [72] A. Kimura, H. Kobayashi, M. Nishida; *Calculation of collisional and radiative transition probabilities between excited argon levels*; Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **34** (2), 189-215 (1985).
- [73] Lazhar Benmebrouk¹, Fethi Khelfaoui; *Determination of the Electronic Temperature and the Electronic Density of Discharge Plasma*; International Journal of Science and Research (IJSR), **3** (12), 2404-2406, (2014)
- [74] J. B. Boffard, B. Chiaro, T. Weber, C. C. Lin; *Electron-impact excitation of argon: Optical emission cross sections in the range of 300–2500 nm*; Atomic Data and Nuclear Data Tables, **93** (6), 831-863(2007).
- [75] K. Katsonis, H. W. Drawin; *transition probabilities for argon(i)*; Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, **23**, 1-55 (1980).
- [76] Gerhard Franz; *Low Pressure Plasmas and Micro structuring Technology*; (W. Lotz 1967).
- [77] K. Katsonis, C. Berenguer, A. Kaminska, M. Dudeck; *Argon 4s and 4p excited states atomic data applied in ARC-JET modeling*; International Journal of Aerospace Engineering, **2011** , 896836 (2011).
- [78] S. Iordanova, I. Koleva; *Optical emission spectroscopy diagnostics of inductively-driven plasmas in argon gas at low pressures*; Spectrochimica Acta, part B : Atomic Spectroscopy, **62** (4), 344-356 (2007).
- [79] L. Maaloul, L. Stafford; *Measurements of sputtered neutrals and ions and investigation of their roles on the plasma properties during rf magnetron sputtering of Zn and ZnO targets*; Journal of Vacuum Science & Technology A ,**31** (6), p. 061306 (2013).
- [80] J. Hopwood, F. Qian ; *Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering*; Journal of Applied Physics, **78**, 758(1995).
- [81] P. J. Glen, L. K. Fred; *Bulk plasma properties in the pulsed glow discharge*; Spectrochimica Acta part B: Atomic Spectroscopy, **58** (8), 1417-1433 (2003).