

UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique

**Thèse de Doctorat en 3<sup>ème</sup> Cycle**

N° d'ordre :

N° de série :



Spécialité : Physique

Option : Rayonnement, Spectroscopie et Matière

Présentée par : **Nour KHELEF**

**Intitulée**

**Etude d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  lors  
de déposition dans les procédés HWCVD**

Soutenue publiquement le : 03 / 07 / 2023

**Devant le jury composé de :**

Pr. AIADI Kamal Eddine	Professeur	Président	Univ. Ouargla
Pr. BEN HAOUA Boubaker	Professeur	Examineur	Univ. El-Oued
Dr. BENHAMIDA Soufiane	MCA	Examineur	Univ. Ouargla
Dr. RAHAL Achour	MCA	Examineur	Univ. El-Oued
Pr. BABAHANI Oumelkheir	Professeur	Co-Encadreur	Univ. Ouargla
Pr. KHELFAOUI Fethi	Professeur	Rapporteur	Univ. Ouargla

Année Universitaire : **2022-2023**

# DEDICACE

*Je dédie la présente thèse à :*  
*Ma mère, et mon père qui m'ont toujours*  
*soutenu*  
*affectionnement et moralement, à réaliser ce*  
*travail, ainsi que mes*  
*frères et mes soeurs pour leur soutien,*  
*À toute ma famille et mes amis.*

# **REMERCIEMENTS**

*Nous remercions tout d'abord, notre Dieu qui nous a donné la force pour terminer ce travail de recherche.*

*J'adresse mes remerciements les plus sincères au directeur de cette thèse Professeur **Fethi KHELFAOUI**, Professeur et Directeur du Laboratoire Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces (LRPPS) à l'Université Kasdi Merbah Ouargla. Je tiens à le remercier également pour sa direction de cette thèse, sa constante disponibilité, sa patience, ses orientations et ses conseils précieux,*

*Je remercie mon Professeur **Oum-El-Kheir BABAHANI**, Professeur à l'Université de Ouargla et membre de l'équipe de recherche Plasmas d'arc ; qu'elle trouve ici le témoignage de ma gratitude et ma reconnaissance, pour le suivi et les discussions tout au long de ce travail ; ses connaissances scientifiques m'étaient très bénéfiques.*

*Je souhaite remercier énormément Professeur **Kamal Eddine AIADI**, 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 de jury, qui ont accepté d'examiner ce travail :*

- Pr. **Boubaker BEN HAOUA**, Professeur à l'université d'El-oued.*
- Dr. **Soufiane BENHAMIDA**, MCA à l'université de Ouargla.*
- Dr. **Achour RAHAL**, MCA à l'université d'El-oued.*

*Je remercie et apprécie le responsable en charge du Centre de Ressources Informatiques (CRI) de l'Université Kasdi Merbah Ouargla (UKMO) où une partie des calculs ont été effectués.*

*Je remercie également tous les membres du Laboratoire LRPPS, où j'ai accompli ce travail, pour leurs aides et leurs encouragements.*

*Enfin, Je tiens à remercier ma famille et particulièrement mes parents, qui m'ont toujours soutenu pendant mes études.*

## Résumé:

La technique de dépôt chimique en phase vapeur à filament chaud (HFCVD ou Hot Wire CVD) est très utilisée dans différents domaines industriels et technologiques. Ce travail est une étude sur la déposition d'une couche de diamant ou de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), à partir d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  par un procédé HWCVD dans un réacteur contenant 'n' filaments coplanaires chauds. En plus, les différentes espèces considérées dans les calculs sont neuf espèces ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_3$ ) dans le volume du réacteur; le nombre de réactions chimiques considérées est treize. Nous avons proposé un modèle numérique pour le calcul la distribution des températures et des vitesses et des concentrations des espèces. Nous avons utilisé le modèle fluide : l'équation de la chaleur pour le calcul de la température, l'équation de continuité et les équations de Navier Stokes pour le calcul de la vitesse et l'équation de diffusion pour calculer les concentrations des espèces. Pour la résolution numérique, un programme en langage FORTRAN a été développé pour le calcul des différentes distributions en coordonnées cartésiennes en 2D. Nous avons utilisé la Méthode des Volumes Finis (MVF) et l'algorithme itératif de Gauss-Seidel.

Pour un mélange gazeux (05%  $\text{CH}_4$ , 95%  $\text{H}_2$ ), une pression à l'entrée  $P_0 = 1000$  Pa, une température à l'entrée  $T_0 = 300$  K, une température des filaments chauds  $T_{\text{fil}} = 2100$  K et une température du substrat  $T_{\text{sub}} = 1173$  K, pour  $n = 3$  et pour  $n = 4$ , les calculs montrent que la température est maximale près des filaments chauds et elle est minimale entre les filaments chauds. Les distributions de températures, de vitesses et des concentrations de toutes les espèces sont symétriques et les configurations sont périodiques aux niveaux des filaments et entre filaments. Les concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$  sont très élevées. Nous avons également noté une augmentation de la production de radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$  près de la surface ; elles sont de l'ordre de 2 % et 3 % respectivement. Les effets de la température du substrat, de la pression du gaz et de la composition du mélange gazeux sur les concentrations et le taux de croissance ont été étudiés. Les résultats sont comparés aux résultats d'autres auteurs.

**Les mots clés:** Déposition, couches minces, CVD, HWCVD, réactions chimiques, mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , modèle fluide, distribution de la température, distributions des vitesses, distribution des concentrations.

## **Abstract:**

The Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD or Hot Wire CVD) technique is widely used in various industrial and technological fields. This work is a study on the deposition of diamond or hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) film, from a mixture of (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>) in a reactor with 'n' hot filaments of a HWCVD process. In addition, the various species considered in the calculations are nine species (CH<sub>3</sub>, H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) in the volume of the reactor; the number of chemical reactions considered is thirteen. We have proposed a numerical model to calculate the distributions of temperature, velocity and species concentrations. We used the fluid model: The equations of heat to calculate temperature, the momentum and the Navier-Stokes equations to calculate velocity, and the diffusion equation to calculate the concentrations. For the numerical resolution, a program in FORTRAN language was developed for the calculation of the different distributions in 2D cartesian coordinates. We used the Finite Volumes Method (MVF) and the iterative Gauss-Seidel algorithm.

For a gas mixture (05% CH<sub>4</sub>, 95% H<sub>2</sub>), an inlet pressure  $P_0 = 1000$  Pa, an inlet temperature  $T_0 = 300$  K, a temperature of the hot filaments  $T_{fil} = 2100$  K and a substrate temperature  $T_{sub} = 1173$  K, for  $n = 3$  and for  $n = 4$ , the calculations show that the temperature is maximum near the hot filaments and it is minimum between the hot filaments. The distributions of temperatures, velocities and concentrations of all species are symmetrical and the configurations are periodic at the filament levels and between filaments. The concentrations of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> are very high. We also noted an increase in the production of CH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> radicals near the surface; they are of the order of 2 % and 3 % respectively. The effects of substrate temperature, gas pressure and gas mixture composition on the concentrations and growth rate we reinvestigated. The results are compared with the results of other authors.

**Keywords:** Deposition, thin films, CVD, HWCVD, chemical reactions, heat equation, fluid model, mixture CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, temperature distribution, velocity distributions, concentration distribution.

## ملخص :

تستخدم تقنية ترسيب الكيمائي في الطور البخاري بالفتيل الساخن (HFCVD) على نطاق واسع في مختلف المجالات الصناعية والتكنولوجية. هذا العمل هو دراسة حول شروط ترسيب طبقة رقيقة من الألماس أو الكربون غير المتبلور المهدرج (a-C:H)، أعدت باستعمال خليط  $CH_4/H_2$  بواسطة طريقة HFCVD داخل مفاعل يحتوي على 'n' فتيل ساخن. بالإضافة إلى ذلك، الجزيئات الأنواع المختلفة التي تم أخذها في الاعتبار في الحسابات هي تسعة أنواع  $CH_3$ ،  $H$ ،  $C_2H_5$ ،  $C_2H_6$ ،  $C_2H_4$ ،  $C_2H_2$  و  $C_2H_3$ . عدد التفاعلات الكيميائية المعتبرة في حجم المفاعل هو ثلاثة عشرة. لقد اقترحنا نموذجًا عدديًا يعتمد نموذج الموائع: معادلة الحرارة لحساب درجة الحرارة ومعادلة الاستمرارية ومعادلة Navier Stokes لحساب السرعة ومعادلة الانتشار لحساب تراكيز الجسيمات. من أجل المعالجة العددية، تم إنجاز برنامج بلغة FORTRAN لإيجاد مختلف التوزيعات داخل المفاعل في الإحداثيات الديكارتية على بعدين. كما استخدمنا طريقة الحجم المحدود وخوارزمية قوس-سيدال (Gauss-Seidel) التكرارية.

بالنسبة لخليط غازي ( $05\% CH_4, 95\% H_2$ )، وضغط عند المدخل  $P_0 = 1000 Pa$ ، ودرجة الحرارة عند المدخل  $T_0 = 300 K$ ، ودرجة حرارة الفتيل الساخن  $T_{fil} = 2100 K$  ودرجة حرارة الركيزة  $T_{sub} = 1173 K$ ، ومن أجل  $n = 3$  ومن أجل  $n = 4$ ، تظهر الحسابات أن درجة الحرارة القصوى تكون بالقرب من الفتيل الساخن والدنيا تكون بين الفتيل الساخن. تكون توزيعات درجات الحرارة والسرعات والتراكيز لجميع الأنواع متماثلة و دورية على مستويات الفتيل وبين الفتيل. يوضح الحساب أن توزيعات تراكيز  $C_2H_6$  و  $C_2H_4$  و  $C_2H_5$  عالية جدًا. لاحظنا أيضًا زيادة في إنتاج جذور  $CH_3$  و  $C_2H_5$  بالقرب من السطح، حيث تمثل النسب  $2\%$  و  $3\%$  على التوالي. تم دراسة تأثير درجة حرارة الركيزة وضغط الغاز وتكوين خليط الغازات على التراكيز ومعدل النمو. تمت مقارنة النتائج مع نتائج مؤلفين آخرين.

## الكلمات الدالة:

التوضع، الطبقات الرقيقة، CVD, HWCVD، التفاعلات الكيميائية، معادلة الحرارة، نموذج السوائل، خليط  $CH_4/H_2$ ، التوزيع الحرارة، توزيعات السرعة، توزيعات التراكيز.

# **SOMMAIRE**

Dédicace.....	i
Remerciements.....	ii
Résumés.....	iii
Sommaire.....	vi
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des symboles.....	xv
Abréviations.....	xviii
<b>Introduction générale.....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les procédés HWCVD</b>	
I.1 Introduction.....	7
I.2 Techniques d'élaboration des couches minces.....	7
I.2.1 Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	8
I.2.2 Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	9
I. 2.2.1 Evaporation .....	10
I. 2.2.2 Pulvérisation.....	10
I.3 Les différents types des procédées CVD.....	10
I.3.1 Le dépôt LASER CVD (LCVD).....	10
I.3.2 Le dépôt CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD) .....	11
I.3.3 Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD.....	11
I.3.4 Le dépôt CVD à basse pression LPCVD (Low Pressure CVD).....	11
I.3.5 Le dépôt CVD assisté par photon (Photo-CVD).....	12
I.4 Le dépôt HWCVD (filament chaud ou Hot Wire CVD).....	13
I.4.1 Historique et dépôt HWCVD.....	13
I.4.2 Principe de HWCVD.....	15
I.5 Les différences principales entre les PECVD et le mécanisme de processus HWCVD...	16
I.6 Etapes de la croissance par procédé HWCVD.....	16
I.6.1 Le rôle et les caractéristiques du filament chaud.....	16
I.6.2 Les réactions chimiques en phase gazeuse.....	17

I.6.3 Choix du substrat pour la croissance de la couche (diamant).....	18
I.7 Phénomènes physiques intervenant lors de déposition HWCVD.....	18
I.7.1 Les équations de conservation.....	18
I.7.1.1 Conservation de la masse.....	18
I.7.1.2 Conservation de la quantité de mouvement.....	19
I.7.1.3 Conservation de l'énergie.....	19
I.7.2 Loi de diffusion de Fick.....	19
I.7.3 Transfert de matière et réaction chimique.....	20
<b>Chapitre II : Modélisation numérique d'un mélange gazeux CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dans un procédé HWCVD</b>	
II.1 Introduction.....	22
II.2 Définition du phénomène physique.....	22
II.3 Définition du modèle mathématique.....	23
II.3.1 Equation de la chaleur.....	24
II.3.2 Equation de continuité.....	24
II.3.3 Equation de Navier Stokes.....	24
II.3.4 Equation de diffusion.....	25
II.3.5 Les Réactions chimiques en phase gazeuse.....	25
II.3.6 Les réactions chimiques à la surface.....	27
II.3.7 Les coefficients de diffusion des espèces.....	28
II.4 Modélisation numérique.....	29
II.4.1 Les conditions aux limites et initialisations des solutions.....	30
II.5 Organigramme pour le calcul numérique.....	33
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1 Introduction.....	35
III.2 Calcul des vitesses de réactions chimiques .....	35
III.3 Profils de température et vitesse pour n=3 et n=4 .....	38
III.4 Profils des concentrations pour n=3 et n=4.....	41
III.4.1 Concentration de CH <sub>3</sub> .....	41
III.4.2 Concentration de H.....	43
III.4.3 Concentration de CH <sub>4</sub> .....	44
III.4.4 Concentration de H <sub>2</sub> .....	46
III.5 Les isothermes pour différentes valeurs de température et les surfaces des concentrations.....	51



III.6 Effet du mélange gazeux sur les concentrations pour $n= 4$ .....	56
III.7 Effet de la température de substrat sur les concentrations pour $n= 4$ .....	65
III.8 Effet la pression sur les concentrations pour $n = 4$ .....	75
III.9 Effet de la distance filaments-substrats sur les concentrations pour $n = 4$ .....	83
III.10 Les coefficients de diffusion des espèces.....	90
III.11 Calcul du taux de croissance.....	90
III.11.1 Effet les mélanges gazeux sur le taux de croissance.....	92
III.11.2 Effet la température du substrat sur du taux de croissance.....	93
III.11.3 Effet la pression sur du taux de croissance.....	93
III.12 Taux de déposition du réacteur et taux de production de globaux.....	94
III.13 Conclusions.....	95
<b>Conclusion générale et Perspectives</b> .....	97
<b>Références</b> .....	101

## Liste des figures

Figure I.1 : Schéma d'un procédé typique de dépôt des couches minces .....	8
Figure I.2 : Représentation schématique des différents processus en CVD.....	9
Figure II.1 : Schéma simplifié du réacteur HWCVD .....	23
Figure II.2 : Les nœuds de maillage.....	29
Figure II.3 : Organigramme du calcul numérique .....	33
Figure III.1 : Variation des constantes de vitesse des réactions $R_4$ , $R_5$ , $R_6$ , et $R_{11}$ à différentes températures .....	36
Figure III.2 : Constante de vitesse de la réaction $R_{12}$ à différentes températures.....	37
Figure III.3 : Distribution de T en fonction de z; aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).....	38
Figure III.4 : Distribution de T en fonction de x pour $z = Z_{\max} / 2$ et pour n = 3 et n = 4.....	39
Figure. III.5: Distribution de U en fonction de z, aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).....	40
Figure. III.6 : Distribution de W en fonction de z aux plans verticaux des filaments.....	41
Figure III.7 : Distribution de la concentration de $CH_3$ en fonction de z; aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).....	42
Figure III.8 : Distribution de la concentration de $CH_3$ en fonction de x pour n = 4.....	42
Figure III.9 : Distribution de la concentration de H en fonction de z ; aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).....	43
Figure III.10 : Distribution de la concentration de H en fonction de x pour n = 4.....	44
Figure. III.11 : Distribution de la concentration de $CH_4$ en fonction de z; aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).....	45

Figure III.12 : Distribution de la concentration de CH <sub>4</sub> en fonction de x pour n = 4.....	45
Figure III.13 : Distribution de la concentration de H <sub>2</sub> en fonction de z; aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).....	46
Figure III.14 : Distribution de la concentration de H <sub>2</sub> en fonction de x pour n = 4.....	47
Figure III. 15 : Concentrations C <sub>k</sub> de molécules et de radicaux en fonction de z, pour n = 4, (a), (c) : aux milieux des filaments, (b), (d) : aux plans verticaux des filaments.....	49
Figure III.16 : Distribution de concentration de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> en fonction de x pour n = 4.....	51
Figure. III.17 : Les isothermes pour différentes valeurs de température : (a) pour n = 3, (b) pour n = 4.....	52
Figure III.18 : Surfaces d'égales concentrations de CH <sub>3</sub> autour d'un filament chaud pour C <sub>1</sub> = 3.5×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>2</sub> = 4×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>3</sub> = 4.5×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>4</sub> = 5×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>5</sub> = 5.30×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> pour n = 4.....	53
Figure III.19 : Surfaces d'égales concentrations de H autour d'un filament chaud pour C <sub>1</sub> = 1.90×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>2</sub> = 1.80×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>3</sub> = 1.70×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>4</sub> = 1.60×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>5</sub> = 1.50×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>6</sub> = 1.40×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>7</sub> = 1.30×10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup> pour n = 4.....	54
Figure III.20 : Surfaces d'égales concentrations de CH <sub>4</sub> autour d'un filament chaud pour C <sub>1</sub> = 9.07×10 <sup>21</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>2</sub> = 8×10 <sup>21</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>3</sub> = 7×10 <sup>21</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>4</sub> = 6×10 <sup>21</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>5</sub> = 5.80×10 <sup>21</sup> m <sup>-3</sup> pour n = 4.....	55
Figure III.21 : Surfaces d'égales concentrations de H <sub>2</sub> autour d'un filament chaud pour C <sub>1</sub> = 3×10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>2</sub> = 3.5×10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>3</sub> = 4×10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>4</sub> = 4.5×10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> , C <sub>5</sub> = 4.80×10 <sup>23</sup> m <sup>-3</sup> pour n = 4.....	55
Figure III.22 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 1%.....	56
Figure III.23 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 3.86%.....	56
Figure III.24 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 5%.....	57
Figure III.25 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 7.44%.....	57
Figure III.26 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 1%.....	58
Figure III.27 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 3.86%.....	58

Figure III.28 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 5%.....	59
Figure III.29 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 7.44%.....	59
Figure III.30 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 1%.....	60
Figure III.31 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 3.86%.....	61
Figure III.32 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 5%. ....	61
Figure III.33 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 7.44%.....	62
Figure III.34 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 1%.....	62
Figure III.35 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 3.86%.....	63
Figure III.36 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 5%.....	63
Figure III.37 : Concentration des molécules pour une concentration de CH <sub>4</sub> de 7.44%.....	64
Figure III.38 : Concentration des molécules CH <sub>3</sub> pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.....	68
Figure III.39 : Concentration des molécules H pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.....	69
Figure III.40 : Concentration des molécules C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.....	70
Figure III.41 : Concentration des molécules H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pour de température du substrat (a) T <sub>sub</sub> = 500 K, (b) T <sub>sub</sub> = 800 K, (c) T <sub>sub</sub> = 1173 K, (d) T <sub>sub</sub> = 1400 K aux milieux des filaments.....	72
Figure III.42 : Concentration des molécules H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pour de température du substrat (a) T <sub>sub</sub> = 500 K, (b) T <sub>sub</sub> = 800 K, (c) T <sub>sub</sub> = 1173 K, (d) T <sub>sub</sub> = 1400 K aux plans verticaux des filaments.....	74
Figure III.43 : Concentration des molécules CH <sub>3</sub> pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.....	75
Figure III.44 : Concentration des molécules H pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.....	76
Figure III.45 : Concentration des molécules C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.....	77
Figure III.46 : Concentration des molécules H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pour la pression (a) P = 1000 Pa, (b) P= 2000 Pa, (c) P= 3000 Pa, (d) P = 4000 Pa aux milieux des filaments.....	79

Figure III.47 : Concentration des molécules $H_2$ , $CH_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_4$ , $C_2H_3$ , $C_2H_2$ pour la pression (a) $P = 1000$ Pa, (b) $P = 2000$ Pa, (c) $P = 3000$ Pa, (d) $P = 4000$ Pa aux plans verticaux des filaments.....	81
Figure III.48 : Concentration des molécules $CH_3$ , $H$ et $C_2H_5$ pour les différentes valeurs de $Z_{max}$ et $U_0$ aux milieux des filaments ; (a) $CH_3$ , (b) $H$ , (c) $C_2H_5$ .....	84
Figure III.49 : Concentration des molécules $CH_3$ , $H$ et $C_2H_5$ pour les différentes valeurs de $Z_{max}$ et $U_0$ aux plans verticaux des filaments; (a) $CH_3$ , (b) $H$ , (c) $C_2H_5$ .....	86
Figure III.50 : Concentration des molécules $H_2$ , $CH_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_4$ , $C_2H_3$ et $C_2H_2$ pour les différentes valeurs de $Z_{max}$ et $U_0$ aux milieux des filaments. (a) $Z_{max} = 12$ mm, $U_0 = 0.006$ m/s, (b) $Z_{max} = 16$ mm, $U_0 = 0.008$ m/s, (c) $Z_{max} = 20$ mm, $U_0 = 0.008$ m/s.....	88
Figure III.51 : Concentration des molécules $H_2$ , $CH_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_4$ , $C_2H_3$ et $C_2H_2$ pour les différentes valeurs de $Z_{max}$ et $U_0$ aux plans verticaux des filaments.(a) $Z_{max} = 12$ mm, $U_0 = 0.006$ m/s .....	89
Figure III.52 : Les coefficients de diffusion des molécules $H$ , $CH_3$ , $C_2H_5$ en fonction $Z$ .....	90

## *Liste des tableaux*

Tableau I.1 : Les méthodes de CVD et domaine de température .....	13
Tableau I.2 : Les modèles HWCVD les plus pertinents rapportés dans la littérature.....	14
Tableau I.3 : Les différences entre le dépôt PECVD et HWCVD .....	16
Tableau I.4 : Données réelles pour les filaments de matériaux .....	17
Tableau II.1 : Réactions chimiques et constantes des réactions chimiques.....	26
Tableau II. 2 : Paramètres de Lennard-Jones.....	29
Tableau III.1 : Variations de rapports de vitesses de réaction f en fonction de la température.....	37
Tableau III.2 : Comparaison entre n = 3 et n = 4 aux milieux des filaments.....	49
Tableau III.3 : Comparaison entre n=3 et n= 4 aux plans verticaux des filaments.....	50
Tableau III.4 : Comparaison entre n = 3 et n = 4 aux $Z_{\max}/2$ .....	50
Tableau III.5 : Comparaison entre n = 3 et n = 4 aux $z = 0, z = Z_{\max}$ .....	50
Tableau III.6 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux CH <sub>3</sub> , H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> et à proximité des substrats $z = 0, z = Z_{\max}$ pour les différentes valeurs du mélange gazeux.....	64
Tableau III.7 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux H, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> à proximité filaments plans $z = Z_{\max}/2$ pour les différentes valeurs du mélange gazeux.....	65
Tableau III.8 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux CH <sub>3</sub> , H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> et à proximité des substrats $z = 0, z = Z_{\max}$ pour les différentes valeurs de température du substrat.....	66
Tableau III.9 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux CH <sub>3</sub> , H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> à $z = Z_{\max}/2$ pour les différentes valeurs de température du substrat.....	67
Tableau III.10 : Les concentrations des radicaux pour différentes valeurs de température du substrat aux milieux des filaments.....	74

Tableau III.11 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux CH <sub>3</sub> , H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> et à proximité des substrats $z = 0$ , $z = Z_{\max}$ pour différentes valeurs de pression.....	82
Tableau III.12 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux CH <sub>3</sub> , H, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> à $z = Z_{\max}/2$ pour différentes valeurs de pression.....	82
Tableau III.13 : Effet de la distance filaments-substrats sur les concentrations pour $n = 4$ .....	83
Tableau III.14 : Les coefficients de diffusion moyen des molécules H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....	90
Tableau III.15 : Concentrations valeurs moyennes des radicaux H, CH <sub>3</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> à proximité des substrats.....	91
Tableau III.16 : Valeurs du taux de croissance G pour certaines valeurs de $Z_{\max}$	92
Tableau III.17 : Variation le taux de croissance pour les différentes valeurs du mélange gazeux.....	92
Tableau III.18 : Variation du taux de déposition pour les différentes valeurs de température du substrat.....	93
Tableau III.19 : Variation du taux de déposition pour les différentes valeurs la pression.....	93

## Liste des symboles

- [A<sub>i</sub>], [B<sub>i</sub>] : Concentrations d'espèces, m<sup>-3</sup>
- a<sub>i</sub>, b<sub>i</sub> : Coefficients stœchiométriques des réactions chimiques
- A<sub>r</sub> : Constante, mol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>
- C<sub>i</sub> : Concentration
- C<sub>k</sub> : Concentration de chaque radical ou molécule, m<sup>-3</sup>
- C<sub>p</sub> : Chaleur spécifique J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
- C<sub>k,moy</sub> : Concentrations moyennes, m<sup>-3</sup>
- C<sub>tot</sub> : Concentration totale, m<sup>-3</sup>
- d : Masse volumétrique densité, g/cm<sup>3</sup>
- D<sub>ff</sub> : Distance entre filaments, mm
- D<sub>k</sub> : Coefficient de diffusion de l'espèce k, m<sup>-3</sup>
- D<sub>mk</sub> : Coefficients de diffusion des espèces neutres k, m<sup>2</sup>/s
- E<sub>a</sub> : L'énergie d'activation, KJ. mol<sup>-1</sup>
- g : L'accélération la gravité
- G<sub>k</sub> : Taux de croissance, μm/h
- g<sub>x</sub> : Composante de la force de gravité dans la direction x, m s<sup>-2</sup>
- g<sub>z</sub> : Composante de la force de gravité dans la direction z, m s<sup>-2</sup>
- J<sub>i</sub> : Flux de diffusion
- k : Nombre radical ou molécule
- K : Conductivité thermique moyenne mesurée en W/m K
- K<sub>b</sub> : Constante de Boltzmann, J K<sup>-1</sup>
- K<sub>r</sub> : Constantes de réaction chimique, m<sup>3</sup>/s
- L : Longueur du réacteur dans la direction x, mm
- m<sub>kd</sub> : Masse du radical déposé, g
- M<sub>mk</sub> : Masse réduite, kg
- n : Nombre de filaments
- N<sub>a</sub> : Constante d'Avogadro, mol<sup>-1</sup>
- P : Pression du gaz, Pa
- P<sub>0</sub> : Pression initiale, Pa
- Q : Source de chaleur (W/m<sup>2</sup>)



$R$  : Constante des gaz parfaits,  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$   
 $R_k$  : Taux de production (ou de consommation) en volume,  $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$   
 $S_k$  : Coefficient de collage  
 $T_0$  : Température initiale, K  
 $T$  : Température du gaz, K  
 $T_{\text{fil}}$  : Température du filament, K  
 $T_{\text{ps}}$  : Température proche du substrat, K  
 $T_{\text{sub}}$  : Température du substrat, K  
 $U_0$  : Vitesse initiale, mm/s  
 $U$  : Composante de vitesse dans la direction x, mm/s  
 $\vec{v}$  : Vecteur vitesse des gaz, mm/s  
 $V_k$  : Vitesse thermique la plus probable  
 $W$  : Composante de vitesse dans la direction z, mm/s  
 $x$  : Directions de l'axe cartésien, mm  
 $X_{\text{fil}}$  : Position du filament  
 $Z_{\text{max}}$  : Distance entre les substrats, mm

### **Symboles grecs**

$\beta$  : Constante  
 $\mu$  : Viscosité dynamique  $\text{N s m}^{-2}$   
 $\rho_0$  : Masse volumique initiale,  $\text{m}^{-3}$   
 $\lambda$  : Conductivité thermique  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$   
 $\sigma_{\text{mk}}$  : Diamètre de collision binaire, Å  
 $\varepsilon_m, \varepsilon_k$  : Paramètres de Lennard-Jones K  
 $\phi$  : Flux des molécules de gaz,  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$   
 $\tau$  : Tenseur pression et contraintes  
 $\delta_{\text{ts}}$  : Coefficient de scalaire du temps

### **Symboles spéciaux**

$i$  : Vecteur unitaire dans la direction x  
 $j$  : Vecteur unitaire dans la direction z  
 $\overline{\text{grad}}$  : Opérateur différentiel  
 $\text{div}$  : Opérateur différentiel

$\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial z}$  : Dérivées partielles

$\nabla$  : Opérateur mathématique Nabla

[A], [X], [B]: Matrice pour le calcul de Gauss-Seidel

$\alpha_{j,j-1}^i, \alpha_{j,j}^i, \alpha_{j,j+1}^i, \beta_j^i$  : Eléments de la matrice [A] et de la matrice [B]

$\Omega_D(T^*), A_D, B_D, C_D, D_D, E_D, F_D, G_D, H_D$  : Fonction intégrale de collision sans dimension de la température et de ses paramètres

## *Abréviations*

a-C:H : Carbone hydrogéné amorphe

HWCVD : Dépôt chimique en phase vapeur de filaments chaud (Hot Wire CVD ou HFCVD)

CH<sub>4</sub> : Gaz de méthane

H<sub>2</sub> : Gaz d'hydrogène

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur, (Chemical Vapor Deposition)

PVD : Dépôts physiques en phase vapeur, (Physical Vapor Deposition )

LCVD : Laser Enhanced Chemical Vapor Déposition

APCVD : CVD à pression atmosphérique, (Atmospheric Presser CVD)

LPCVD : CVD à basse pression, (Low Presser CVD)

PECVD : CVD assisté par Plasma, (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Photo-CVD : CVD assisté par photon, (Photo-Chemical Vapor Deposition)

PECVD-RF : PECVD-Radio Fréquence

FVM : Méthode des Volumes Finis

moy : moyenne



*Introduction générale*

## *Introduction générale*

L'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les zones où les appareils sont miniaturisés et leurs dimensions sont normalement réduites. Elles présentent un intérêt particulier dans la résolution des problèmes d'actualité dans la mesure où elles permettent d'allier une économie de matière et d'encombrement à une grande souplesse d'emploi [1].

Le dépôt de films de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et diamant est l'objet de nombreuses recherches. Parce que les domaines d'application sont très larges en électronique et en optique (revêtements optiques, émission électronique par effet de champ pour des applications aux écrans plats, ...).

Parmi les différents types de procédés d'élaboration, celui le plus couramment utilisé est le dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition ou CVD) et des procédés physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition ou PVD).

C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir les dépôts de films de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et de diamant sont le dépôt chimique en phase vapeur assisté par filament chaud HWCVD (filament chaud CVD ou HFCVD).

Les procédés HWCVD (Hot Wire CVD) sont des procédés CVD utilisant des sources thermiques qui sont des filaments chauds. Le filament chaud peut chauffer le mélange (fluide gazeux) introduit dans le réacteur. Le filament chaud cause des espèces réactives par dissociation et par décomposition des gaz précurseurs du mélange gazeux introduit dans les réacteurs HWCVD.

La technique HWCVD fût inventée par Matsumoto et al (1982). Il est le premier à démontrer la capacité d'un système à filament chaud croissance des couches minces de diamant, et telle que le dépôt de polymère fonctionnel, et le dépôt de passivation de nitrure de silicium au cours des trois dernières décennies dû à sa simplicité l'élargissement de la surface de croissance pour les applications dans le secteur commercial [2].

Plusieurs chercheurs ont travaillé sur les procédés HWCVD ; ils ont proposé divers modèles. En 1990, Goodwin et Gavillet [3] ont développé le premier modèle numérique unidimensionnel pour la croissance du diamant avec un seul filament de tungstène suspendu à

0,5 à 2 cm du substrat. Considérant que la vitesse d'entrée est de 1 cm/s et une composition gazeuse de 0,29 % de méthane dans de l'hydrogène à une pression de 20 Torr; ils ont calculé la distribution de température, de vitesse et des concentrations d'espèces. Ils ont constaté que les taux de croissance des espèces d'hydrocarbures  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  prévalaient en quantités suffisantes.

Debroy et al. (1990) [4] ont développé le premier modèle bidimensionnel du procédé HWCVD utilisant un filament annulaire en tantale chauffé par induction. Les films ont été déposés sur des tranches de silicium monocristallin à partir d'un mélange gazeux à 1% de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  à une pression totale de 30 Torr et à un débit de gaz total de 200 sccm, la distance entre substrat et filament était de 10 mm. Les différentes espèces qui ont été prises dans les calculs sont  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}(\text{g})$ ,  $\text{C}_3(\text{g})$ ,  $\text{C}_5(\text{g})$ ,  $\text{H}$ , et  $\text{H}_2$ . Les auteurs ont montré que les mécanismes de diffusion sont principalement responsables du transfert de chaleur et de masse à l'intérieur de la chambre de réaction, et ils ont aussi remarqué que les distributions de température dans la région entre le filament chaud et le substrat dans les quatre configurations d'écoulement sont similaires.

Dans les travaux expérimentaux et de calcul, Kondoh et al. (1992) [5] ont étudié l'effet de certains paramètres HWCVD sur la croissance du diamant dans le mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , à pression constante et la distance entre le filament et le substrat 6mm, la température du substrat 1000 K, la température du filament ( $T_{\text{fil}}$ ) était de 2323 K. Ils ont négligé les réactions entre la phase gazeuse et la surface de croissance afin de simplifier le modèle. Ils ont trouvé que l'équilibre entre les espèces ne devait pas être atteint près du filament, et que le radical méthyle est un précurseur de diamant prometteur dans un système utilisant  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , comme gaz source.

En 2006, May et al. [6] ont étudié le mécanisme de croissance dans des films de diamant en utilisant des mélanges de gaz  $\text{Ar} / \text{CH}_4 / \text{H}_2$  dans un réacteur HWCVD. Ils ont utilisé un modèle bidimensionnel pour calculer la composition de la phase gazeuse dans le réacteur. Ils ont résolu les équations de conservation pour la masse, la quantité de mouvement, l'énergie et les concentrations d'espèces numériquement en coordonnées cylindriques ( $r, z$ ). Ils ont trouvé un taux de croissance de 0,3 à 0,5  $\mu\text{m} / \text{h}$ .

Eckert et al. (2008)[7] se sont intéressés au calcul des coefficients de collage des espèces  $\text{CH}_x$  ( $x: 0 - 4$ ),  $\text{C}_2\text{H}_x$  ( $x: 0 - 6$ ),  $\text{C}_3\text{H}_x$  ( $x: 0 - 2$ ),  $\text{C}_4\text{H}_x$  ( $x: 0 - 2$ ),  $\text{H}$  et  $\text{H}_2$  sur un diamant propre et hydrogéné; ils ont utilisé la méthode de simulation dynamique moléculaire.

Ils ont trouvé l'effet d'une température de substrat accrue pour les surfaces de diamant, en raison d'une différence de structure de liaison de surface et donc de mobilités des atomes de surface.

Tao Zhang et al. (2019)[8] ont présenté un modèle tridimensionnel pour le dépôt des films de diamant par CVD à filament chaud. Ils ont utilisé six filaments de tantale de 150 mm de long et de 0,6 mm de diamètre et une pression dans le réacteur de 3000 Pa ; leur modèle de simulation couplait les mécanismes de transfert de chaleur par rayonnement, par conduction et par convection. Les auteurs ont montré que la conductivité thermique influence la température.

Gorbatchev et al. (2019) [9] ont étudié l'impact des réactions en phase gazeuse sur les caractéristiques de l'écoulement dans un canal cylindrique chauffé d'un réacteur à mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  en utilisant la méthode de simulation directe de Monte Carlo. La température du substrat était 1200 K, le domaine de température des gaz d'entrée était de 300 K et les débits de  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  étaient de 1500 sccm et 15 sccm. Le mélange est composé de 11 composants  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{s})$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ . Leur étude illustre la complexité de l'influence des différents paramètres physiques et géométriques sur les concentrations et sur le dépôt.

Le but de notre travail est l'étude d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  lors de déposition de couches minces par un procédé HWCVD dans un réacteur contenant 'n' filaments chauds. Le calcul des concentrations dans le volume est lié à distribution spatiale et temporelle de la température. Nous résolvons l'équation de la chaleur pour la température et l'équation de diffusion pour les espèces chimiques. L'exemple d'application correspondrait aux données de déposition de composés de carbone (mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ou autres).

Le premier chapitre est une présentation des généralités et des concepts de base nécessaires à l'étude de la déposition par procédés CVD et HWCVD. Après une présentation des caractéristiques. Nous présentons les principales méthodes de déposition par procédés CVD. Une attention particulière sera donnée aux procédés HWCVD et étapes de la croissance par procédé HWCVD. Nous présentons avec plus de détails les équations nécessaires au traitement fluide du problème.

Le deuxième chapitre est une présentation de la modélisation numérique pour calculer les profils de concentration de la température, de la vitesse et de l'espèce. Après la définition du phénomène physique, on présente les équations différentielles et les conditions aux limites qui régissent le problème. Pour la résolution numérique des équations différentielles, nous avons choisi la méthode des volumes finies. Dans ce chapitre, nous montrons que la méthode

itérative de Gauss-Seidel est adéquate pour la résolution de notre problème. Nous présentons aussi les organigrammes du programme.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de la modélisation numérique en utilisant le programme de calcul numérique en langage Fortran77. Nous présentons les distributions (ou profils) des températures, des vitesses et des concentrations des molécules et des radicaux suivants :  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5$  et  $C_2H_6$ , le nombre de réactions chimiques considéré est de 13 réactions chimiques et le mélange gazeux est à 05 %  $CH_4$  et 95 %  $H_2$ . Le mélange de gaz pénètre dans le réacteur avec un débit constant où la vitesse d'entrée 10 mm/s. Le fluide est considéré comme newtonien et l'écoulement est laminaire. Le réacteur a deux substrats de forme horizontale avec 3 ou 4 filaments parallèles aux substrats, la longueur du réacteur  $L = 240$  mm et la distance entre substrats  $Z_{max} = 20$  mm la température du substrat était  $T_{sub} = 1173$  K. Les filaments sans dimensions caractérisé par une température  $T_{fil} = 2100$  K, ils sont séparés par une distance  $D_{ff}$  ( $D_{ff} = 50$  mm pour  $n = 3$ ,  $D_{ff} = 33.3$  mm pour  $n = 4$ ).

Nous calculons aussi la vitesse de croissance de la couche déposée pour trois filaments et quatre filaments. Les résultats obtenus sont en fonction de plusieurs paramètres physiques (composition du mélange, température du substrat, pression totale, ...). Nous comparons quelques résultats à ceux d'autres auteurs.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et des perspectives.



*Chapitre I:*

*Généralités sur les procédés  
HWCVD*

## **Chapitre I : Généralités sur les procédés HWCVD**

### **I.1 Introduction**

De nombreuses techniques de dépôt de couches minces ont été développées ces dernières années. Le besoin en nouveaux matériaux pour le traitement de surface, la microélectronique et le stockage des informations, a motivé de nombreuses innovations techniques.

La technique HWCVD est très populaire car elle permet le revêtement de formes complexes et de surfaces internes, avec un faible coût d'exploitation [10].

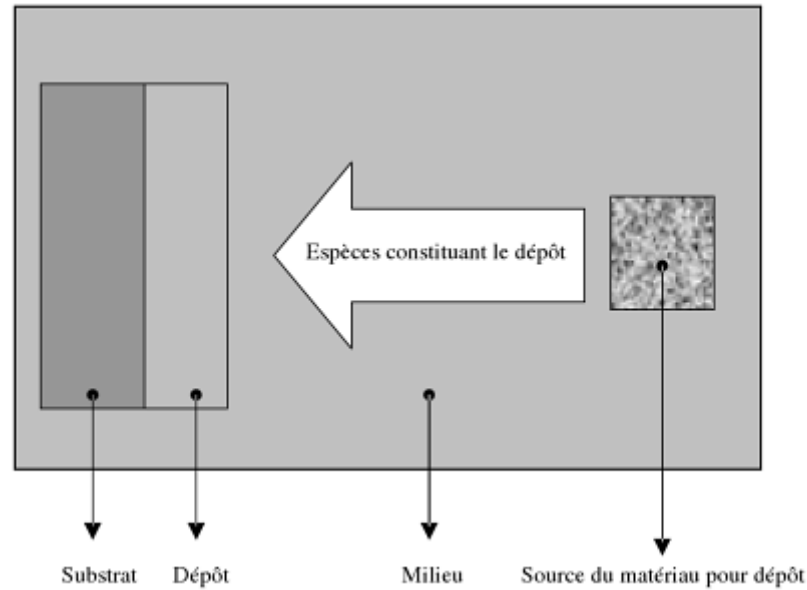
Les films de carbone hydrogéné amorphe (a-C: H) et de diamant sont généralement préparés à températures élevées, par dépôt chimique en phase vapeur par filament chaud (HWCVD) à l'aide de méthane dans un mélange ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) [3, 11]. Ces films présentent plusieurs intérêts technologiques.

Ce chapitre est une présentation qui aborde le principe de déposition des couches minces et les différentes méthodes de dépositions des couches minces. Nous présentons essentiellement les procédés HWCVD et différentes phénomènes physiques lors de la déposition par le procédé HWCVD.

### **I.2 Techniques d'élaboration des couches minces**

Les couches minces sont utilisées dans divers domaines industriels comme dans la fabrication des cellules solaires et des écrans plats. Les techniques d'élaboration des couches minces ont connu lors de ces dernières décennies un développement considérable. Le matériau qui a fait un immense succès pour la réalisation des couches minces est le carbone. Il possède des propriétés électriques et des structures mécaniques très convenables. Le graphite et le diamant et les nanotubes de carbone sont les formes cristallines les plus connues de carbone.

Ces formes cristallines du carbone possèdent un grand nombre de propriétés mécaniques et électroniques remarquables lui ouvrant des applications dans de nombreux domaines de l'industrie. Ils ont des propriétés de résistance chimique et de résistance aux radiations [12], il existe plusieurs méthodes pour fabriquer des matériaux (semi-conducteurs, métaux, isolants, et oxydes,...etc.). Ces méthodes sont présentées dans la figure I.1:



**Figure I.1 :** Schéma d'un procédé typique de dépôt des couches minces [13].

- Le dépôt des couches minces est formé à partir d'espèces constituant (atomes, molécules, particules solides, particules liquides...) ces espèces viennent d'une source, elles sont par la suite transportées vers un substrat, si le matériau est solide son transport s'effectue par vaporisation. Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.
- L'étape suivante dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence [13].

### I.2.1 Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) a été largement utilisé pour la fabrication de la micro-électronique. Le dépôt en phase vapeur chimique CVD est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé [14].

Les avantages de la technique CVD sont :

- a- La déposition est uniforme;
- b- Les films déposés sont purs;

- c- Reproductibles et adhérentes à des taux faibles ou élevés;
- d- Il est particulièrement utile pour le dépôt de revêtement dans des sites difficiles à atteindre par d'autres techniques de dépôt;

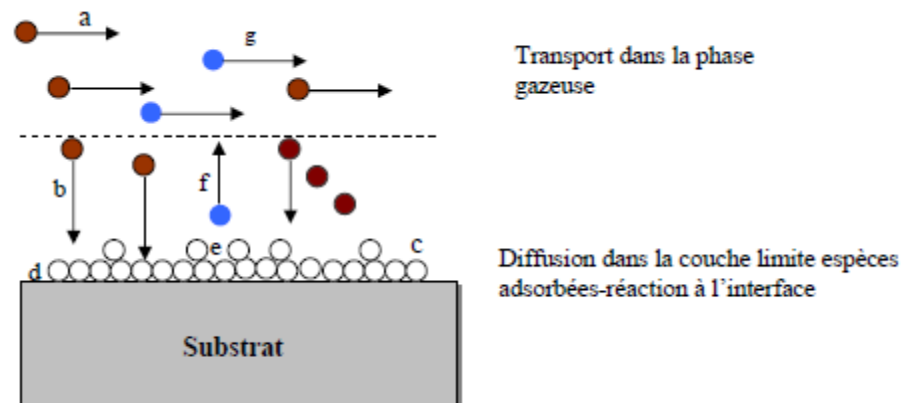
Les inconvénients sont :

- a- La température de réaction élevée ;
- b- La présence de gaz corrosifs (au moins pour les composés halogénés);
- c- Les taux de dépôt relativement faibles [14].

La déposition par les procédés CVD suit les étapes suivantes :

- a) -Transport des espèces réactives (précurseurs) dans la phase gazeuse du réacteur;
- b) - Migration ou diffusion des espèces réactives dans la couche limite (ou espace de diffusion) vers l'interface;
- c) - Adsorption des espèces sur le substrat;
- d) - Réaction entre les espèces ou diffusion de surface et insertion des atomes dans le dépôt;
- e) - Désorption des espèces formées ou de gaz de réaction;
- f) - Migration ou diffusion des espèces formées dans la couche limite vers la phase gazeuse du réacteur;
- g) - Transport des espèces formées dans la phase gazeuse [15];

La figure ci-dessous illustre ces processus



**Figure I.2 :** Représentation schématique des différents processus en CVD [15].

### I.2.2 Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition ou PVD) ont la caractéristique commune que les atomes sont portés à la phase gazeuse à travers un processus physique d'une cible solide ou fusion. Les procédés comprennent: évaporation, pulvérisation cathodique, ablation laser et les méthodes hybrides.

Aucune réaction chimique ne se produit dans la phase gazeuse et au niveau du substrat [16].

- Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution [17].
- Les deux techniques de base faisant appel à la PVD sont l'évaporation et la pulvérisation (sputtering).

### **I.2.2.1 Evaporation**

Le matériau à déposer est évaporé soit par chauffage sous vide ( $10^{-7}$  torr) dans un creuset, soit par bombardement électronique, par arc électrique ou par faisceau laser. Les espèces évaporées réagissent avec un gaz pour former le composé recherché, en phase gazeuse, ou directement sur le substrat [15].

### **I. 2.2.2 Pulvérisation**

Dans cette technique de pulvérisation, des ions sont envoyés sur le matériau à déposer (la source). Ces ions entrent en collision avec les atomes de la cible, créant ainsi une phase vapeur du matériau à déposer. Les atomes pulvérisés se condensent au niveau du substrat qui est placé à proximité des cibles.

Cette méthode permet des dépôts, à faible température (inférieure à  $150^{\circ}\text{C}$ ), de films métalliques fins comme l'aluminium, le titane, le chrome..... [18,19].

## **I.3 Les différents types des procédés CVD**

Les procédés CVD peuvent être classés de la façon suivante :

- Le dépôt LASER CVD (LCVD) ;
- Le dépôt CVD assisté par plasma PECVD ;
- Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD ;
- Le dépôt CVD à basse pression LPCVD ;
- Le dépôt CVD assisté par photon ;

### **I.3.1 Le dépôt LASER CVD (LCVD)**

La CVD assistée par laser ou LCVD est un procédé permettant de déposer toutes sortes de matériaux [20]. Le laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température requise pour le dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et que la réaction se produit,

une fibre germe au point d'impact du laser et croit dans la direction du rayon laser. Comparée aux méthodes de synthèse par arc électrique et ablation laser [21].

### **I.3.2 Le dépôt CVD assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced CVD)**

Plasma Enhanced CVD est l'une des techniques. Dans ce cas, la technique de déposition PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basse température sur divers substrats. Elle est la méthode la plus utilisée à l'échelle industrielle [18]. Le principe de la PECVD consiste en une dissociation par impact d'électrons d'un gaz, dans un plasma créé et entre tenu entre deux électrodes. Le plasma est un mélange de plusieurs espèces chimiques (ions, électrons, espèces neutres ou radicaux) qui peuvent réagir entre elles au sein de celui-ci. Ces espèces subissent une seconde réaction en atteignant la surface du substrat qui est tenu par l'anode (électrode reliée à la masse). La composition du plasma et les réactions qui ont lieu en son sein, à la surface du substrat et dans le volume du film en croissance déterminent la structure du matériau [22].

### **I.3.3 Dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique APCVD**

Cette technique a été utilisée à l'origine pour des dépôts CVD de semi-conducteurs, surtout à des températures très élevées autour de 1000 °C. Plus que pour le dépôt du silicium polycristallin ou amorphe, cette méthode était employée pour la croissance épitaxiale des couches de silicium, ce qui est possible même à des températures autour de 600°C en utilisant du  $\text{SiH}_4\text{Cl}_2$  et des systèmes de purification de gaz [23, 24].

Dans ce cas les vitesses de croissance ne sont plus très grandes (1 nm/ min). Les taux de transfert des espèces gazeuses et celle de la réaction de surface sont voisins. Dans le domaine de fabrication des couches amorphes à environ 600°C, les vitesses atteignent environ 5-10 Å/ sec [25].

Dans l'industrie, l'APCVD a été largement remplacée par les dépôts à basse pression, car, dans ce cas, les espèces réactives diffusent plus rapidement, l'uniformité des dépôts s'en trouve améliorée [26].

### **I.3.4 Le dépôt CVD à basse pression LPCVD (Low Pressure CVD)**

La basse pression distingue LPCVD d'autres procédés CVD : CVD sous pression atmosphérique, bien sûr, est CVD effectuée sans pressurisation ou dépressurisation. LPCVD est un procédé utilisé dans la fabrication de la déposition de couches minces sur des semi-

conducteurs généralement allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. LPCVD est utilisée pour déposer une large gamme de compositions possibles de film avec une bonne couverture de marche conforme. Ces films comprennent une variété de matériaux comprenant du polysilicium de grille pour les contacts, les oxydes d'épaisseurs utilisées pour l'isolement, les oxydes dopés pour la planarisation globale, les nitrures et autres diélectriques [27]. Alors que ce ne peut être effectuée à des températures élevées, réduit le taux de la réaction permettant un meilleur contrôle de l'épaisseur du film et de réduire les variations d'épaisseur. Il améliore également la pureté de la pellicule et de la structure interne. La simplicité du procédé permet le traitement de grandes tailles plaquette de lots.

### **I.3.5 Le dépôt CVD assisté par photon (Photo-CVD)**

Photo-Chemical Vapor Deposition (Photo-CVD) technique, également appelé Photo-Enhanced-CVD est largement utilisé pour la croissance de couches minces de silicium. Comme seulement atomisation et aucune ionisation des réactifs en phase gazeuse est impliqué dans le processus de photo-dépôt, cette méthode attrayante permet la croissance de couches minces sans dommage à très basse substrat~ 100°C (température) sans les effets délétères des autres diverses techniques [28, 29]. Comme on le sait, il existe deux variantes principales de la technique Photo-CVD en fonction de la source d'excitation utilisé dans le procédé de décomposition.

Photo-CVD induite par laser, qui utilise à haute énergie des rayonnements cohérents comme source de lumière à causer un mécanisme de photolyse directe.

Photo-CVD induit lampe, qui utilisent des radiations incohérentes comme source de lumière pour effectuer un mécanisme de la photolyse indirecte, quelques atomes de mercure (Hg) sont généralement nécessaires que photo-sensibilisants pour le processus de dépôt (Hg-sensibilisation), en raison de la forte activité catalytique de mercure [30].

Le tableau I.1 présente les méthodes de CVD et leurs domaines de température et descriptions et échelles de pression [2, 18, 23, 24, 30-33].

**Tableau I.1** : Les méthodes de CVD et domaines de températures [2, 18, 23, 24, 30-33].

Méthodes de CVD	Domaines de temperature	échelles de pression	Description
(PECVD)	moins de 400°C du gaz	Faible	Un plasma est utilisé pour aider à stimuler une réaction, sur une surface, de deux ou plusieurs espèces dans la phase gazeuse.
LCVD	500-2500°C du substrat	Haute	Utilise un faisceau laser pour chauffer très localisée du substrat, qui induit alors un dépôt de film par des réactions de surface.
(APCVD)	600-1000°C du substrat	Haut-atmosphérique	Processus à la pression atmosphérique.
(Photo-CVD)	Inférieure 300°C du substrat	bas pression	La possibilité d'effectuer des dépôts de films sans défauts sur des substrats à basses températures.
(LPCVD)	300 et 1150°C.	Faible	Processus à des pressions subatmosphériques.
(Hot-wire CVD)	2000-2300°C (du filament) 727°C le plus élevé (du gaz)	1 kPa to 10 kPa. Faible	Utilise un filament chaud pour décomposer chimiquement les gaz sources.

## I.4 Le dépôt HWCVD (filament chaud ou Hot Wire CVD)

### I.4.1 Historique et dépôt HWCVD

Historiquement la technique HWCVD fût inventée par Matsumoto et al. 1982. Matsumoto a été le premier à démontrer la capacité d'un système à filament chaud croissance des couches minces de diamant, et telles que le dépôt de polymère fonctionnel, et le dépôt de passivation de nitrure de silicium au cours des trois dernières décennies due à sa simplicité et la faisabilité dans l'élargissement de la surface de croissance pour le secteur commercial applications [2] et pour le dépôt de différentes cellules solaires comme la p-i-n unique et multi-jonctions et n-i-p cellules avec amorphe (protocrystalline) et microcristalline (nanocristallin) composants de silicium, et aussi a-SiGe cellules, ainsi que des cellules à hétérojonction de silicium ou des cellules dites HIT [34].

Hot Wire CVD (également appelé CVD catalytique ou initiés CVD) est une élégante technique de dépôt à basse pression pour déposer des films fonctionnels à la fois



organique et inorganique, sur la base de la décomposition des sources de précurseur à une surface métallique chauffée [34].

Le dépôt HWCVD est une technique très appropriée pour le dépôt de couches minces homogènes le mouvement continu des substrats dans un système de fabrication en ligne [34].

De nombreux modèles mathématiques différents pour le réacteur HWCVD ont été rapportés dans la littérature. Ils sont résumés dans le tableau I.2.

**Tableau I.2** : Les modèles HWCVD les plus pertinents dans la littérature [11].

Année	Auteurs	Cadre	Équations gouvernantes	Chimie en phase gazeuse	Réactions en phase gazeuse	Modèle de croissance	Précurseurs de films
1990	Goodwin et Gavillet	1D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	56	Non	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1990	Debroy et al	2D	Énergie Momentum	Équilibre local	Pas considéré	Non	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1991	Frenklachet Wang	1D	Espèces Momentum	taux finité	158	Non	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1993	Kondoh et al.	2D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	25	Non	CH <sub>3</sub>
1993	Wolden et Gleason	2D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	1	Non	Pas considéré
1994	Dandy et Coltrin	1D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	77	Oui	C, CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1996	Ruf et al	1D	Énergie Momentum	taux finité	55	Non	CH <sub>3</sub>

			Continuité des espèces				
1996	Childset al	2D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	Pas mentionné	Non	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1996	Mankelevich et al	2D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	37	Oui	CH <sub>3</sub>
1998	Mankelevich et al	3D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	36	Oui	CH <sub>3</sub>
1999	Soon Park	2D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	34	Non	CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
2007	M Olivas-Martínez et al	2D	Énergie Momentum Continuité des espèces	taux finité	12	Oui	CH <sub>3</sub>

#### I.4.2 Principe de procédé HWCVD

Le principe dépendent le mélange gazeux il est activé par chauffage thermique, et la dissociation de la surface du filament, et la décomposition des gaz précurseurs (par exemple, le silane) sur un filament chauffé (typiquement de tungstène), avec les espèces radicalaires réaction d'constituants souvent dans la phase gazeuse déposer dans un substrat chauffé [35], par une source de chaleur externe ou par le filament chaud lui-même à des températures comprises entre 200 à 600 °C [36] substrat est situé à une petite distance à partir du filament, généralement de 5 à 10 mm. Les principaux critères pour la sélection des matériaux de fil est la capacité de résister à des températures élevées [37].

Le matériau des filaments joue un rôle important dans les réactions de catalyse qui contrôlent la dissociation des gaz précurseurs est une technique de croissance de couches

minces dans lequel les précurseurs gazeux, thermiquement et catalytiquement décomposer sur un filament chaud à 1200-2000 °C [36].

### I.5 Les différences principales entre les PECVD et le mécanisme de processus HWCVD [38, 39]

Le tableau I.3 présente les différences principales entre les PECVD et le mécanisme de processus HWCVD.

**Tableau I.3** : Les différences entre le dépôt PECVD et HWCVD [38,39].

RF-PECVD	HWCVD
1. La décomposition du gaz de charge amorcée par des électrons rapides dans un champ RF.	La décomposition du gaz de charge initiée par le craquage catalytique des molécules à filament de métal chaud.
2. Le procédé en phase gazeuse contient des radicaux, neutres, des électrons de champ accéléré, et des ions.	Le procédé en phase gazeuse contient des radicaux et des neutres, tout dans l'état fondamental, et les électrons thermiques, mais pas d'ions.
3. Le substrat fait partie du processus de décomposition du gaz et doit maintenir une surface équipotentielle pour créer un plasma uniforme.	Le substrat ne prend pas part à la décomposition des gaz de source.
4. La production de radicaux nécessite principalement le point dans l'espace 3D de collision	La production de radicaux se produire une collision avec un filament chauffé, essentiellement répondu mur de gaz a fait.
5. Dans le plasma positif en vrac, des particules négatives peuvent être piégées et se développent à la poussière.	Il n'y a pas de particules, mais lorsqu'il est utilisé en haute pression. Toutefois, les particules ne sont pas piégées par le potentiel électrique dans une partie quelconque du réacteur.
6. Couches expérience croissante bombardement ionique.	L'augmentation des couches n'a pas reçu de bombardements.
7. La température du substrat contrôlé principalement par le réchauffeur dédié.	La température du substrat est le résultat d'un rayonnement à partir des fils en plus de chauffage supplémentaire en option avec chauffage dédié.

### I.6 Etapes de la croissance par procédé HWCVD

#### I.6.1 Le rôle et les caractéristiques du filament chaud

Le rôle principal des filaments dans HWCVD est de fournir un moyen de dissociation Hydrogène diatomique ( $H_2$ ) en hydrogène par réaction atomique. Les filaments constituent également un rôle secondaire, chauffage du substrat à la température de dépôt pour la croissance du diamant. D'autres moyens de chauffage ou de refroidissement peuvent également être mis en œuvre pour découpler les effets thermiques du filament sur le substrat,

mais cela ne peut pas être complètement découplé en raison du rôle de la recombinaison  $H_0$ . L'avantage de contrôler indépendamment la température du substrat est de maintenir des conditions de croissance optimales [40].

Les matériaux des filaments les plus couramment utilisés sont le tantale et le tungstène à cause ce qu'ils ont point de fusion élevé et émissivité électronique à haute. Les métaux en fusion qui forment des carbures (par exemple, le tungstène et le tantale), typiquement.

En plus d'un point de fusion élevé, des matériaux de filaments appropriés doivent également avoir une émissivité d'électrons appréciable cause la dissociation de l'hydrogène moléculaire et, finalement entamer le processus de croissance.

Les données physiques pour le tungstène et le tantale sont présentés dans le tableau ci-dessous [41].

**Tableau I.4** : Données réelles pour les filaments de matériaux [41].

Matériaux	Point de fusion (K)	Résistivité ( $\Omega$ m)	Densité ( $\text{kg m}^{-3}$ )
W	3.695	$39 \times 10^{-8}$	19.254
Ta	3.293	$63 \times 10^{-8}$	16.670

### I.6.2 Les réactions chimiques en phase gazeuse

Le filament chaud CVD peut être décrit comme une ampoule. Dans la même mesure façon dont une ampoule utilise un filament réfractaire dans un environnement à basse pression [40], premier état, les molécules d'hydrogène se dissocient à la surface du filament chaud [42], et l'hydrogène dans cette atmosphère basse pression subit une réaction de dissociation thermique. C'est cette dissociation de l'hydrogène moléculaire en ses espèces atomiques qui fait diamant possible. L'hydrogène atomique ( $H_0$ ), il peut après cela interaction avec le pourcentage faible d'hydrocarbures gazeux, fréquemment  $\text{CH}_4$  [40].

Trois facteurs ne font que les concentrations en hydrogène atomique pour être supérieure à la valeur d'équilibre dans une grande partie du réacteur.

Les trois facteurs sont : faible recombinaison en phase gazeuse, diffusion rapide et des températures de gaz faibles [37].

Le mécanisme en phase gazeuse utilisé dans la modélisation décrite par Harris en 1989 [43].

Ces réactions sont en équilibre partiel pendant la majeure partie du réacteur ; cela est dû aux taux de collisions élevés, et aux énergies d'activation faibles. L'équilibre partiel se décompose à proximité des surfaces de filaments et de substrat, où la concentration de l'hydrogène atomique a un grand gradient et la cinétique n'est pas assez rapide pour maintenir

l'équilibre partiel. Les radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  et  $\text{C}$  sont produits dans la phase gazeuse à partir d'une série de réactions [37].

### I.6.3 Choix du substrat pour la croissance de la couche (diamant) [41]

Plusieurs critères dictent le choix des substrats [41]. Ils comprennent les éléments suivants:

- Le point de fusion du substrat doit être plus élevé que le dépôt de diamant température ( $> 750^\circ \text{C}$ ).
- Le substrat doit avoir un coefficient de dilatation thermique similaire au diamant pour empêcher le film de craquage pendant la croissance.
- Le matériau du substrat est capable de former une couche de carbure sur laquelle le diamant peut adhérer.

Il existe trois principaux groupes de substrats à base de leurs taux de réaction avec le carbone ; ceux-ci sont décrits ci-dessous [41].

1. Substrats avec aucune solubilité du carbone.
2. Substrats avec une solubilité élevée de carbone.
3. Substrats avec formation de carbure limitée [41].

## I.7 Phénomènes physiques intervenant lors de déposition HWCVD

Pour la modélisation fluide dans l'étude de la déposition par HFCVD. Les équations de base de la mécanique des fluides décrivent conservation de la masse et la quantité de mouvement et l'énergie les espèces chimiques du système [44].

### I.7.1 Les équations de conservation

#### I.7.1.1 Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse pour un écoulement permanent d'un fluide incompressible s'écrit [45]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \vec{v} \dots \dots \dots \text{(I.1)}$$

Pour ( $\rho = \text{cte}$  (dans l'espace)) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \cdot \nabla \vec{v} = 0 \dots \dots \dots \text{(I.2)}$$

Pour ( $\rho \neq \text{cte}$ ) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \text{div} \vec{v} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \rho = 0 \dots \dots \dots \text{(I.3)}$$

$\rho$ : est la masse volumique et  $\vec{v}$  : est la vitesse

### I.7.1.2 Conservation de la quantité de mouvement

Les équations de conservation de la quantité de mouvement ou équation de Navier Stokes s'écrivent en termes des gradients de vitesses:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \vec{v} = -[\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v}] - \nabla p - [\nabla \cdot \tau] + \rho g \dots\dots\dots(I.4)$$

Où p est le terme de pression et  $\tau$  est la tenseur pression et contraintes et g est l'accélération la gravité [44].

### I.7.1.3 Conservation de l'énergie [45]

Les équations en termes de propriétés de transport pour un fluide Newtonien, vérifient :

$$Q = \delta_{ts} \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-K \cdot \nabla T + \rho c_p \mu \cdot \nabla T) \dots\dots\dots(I.5)$$

Où :

Q : Source de chaleur (W/m<sup>2</sup>)

$\delta_{ts}$  : Coefficient de scalaire du temps.

$\rho$  : La masse volumique mesurée en Kg/m<sup>3</sup>

$c_p$ : La chaleur spécifique moyenne mesurée en J/KgK

T : Température en K

K : La conductivité thermique moyenne mesurée en W/mK

$\mu$  : Viscosité dynamique en (Nm<sup>2</sup>/K)

### I.7.2 Loi de diffusion de Fick

La loi de Fick permet de calculer les concentrations de chaque espèce diffusante [45] :

$$J_i = -D \nabla C_i \quad i = (1, 2) \dots\dots\dots(I.6)$$

$C_i$  : La concentration est la quantité de substance par unité de volume.

$J_i$  : Le flux de diffusion, dont la dimension est la quantité de substance par unité de surface par unité de temps.

D : Le coefficient de diffusion ou diffusivité. Sa dimension est la surface par unité de temps.

### I.7.3 Transfert de matière et réaction chimique [46]

La diffusion dans un fluide est le phénomène de transport de matière dans le fluide des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration. Le bilan microscopique de la matière à pression constante sans réaction chimique donne :

$$\bar{V} \overrightarrow{\text{grad}} C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A \dots\dots\dots(\text{I.7})$$

Avec une réaction chimique, nous considérons le débit de formation de l'espèce A ; exprimé en mole/m<sup>3</sup>s. Nous rajoutons le terme correspondant dans l'équation :

$$\bar{V} \overrightarrow{\text{grad}} C_A = D_{AB} \nabla^2 C_A + R_A \dots\dots\dots(\text{I.8})$$

## *Chapitre II:*

*Modélisation numérique d'un  
mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  dans un  
procédé HWCV*



## **Chapitre II: Modélisation numérique d'un mélange gazeux CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dans un procédé HWCVD**

### **II.1 Introduction**

Les problèmes qui peuvent être traités complètement de façon analytique, dans tous les domaines de la physique, sont très rares. En effet, en mécanique statistique, les modèles analytiques utilisent différentes approximations. Les résultats trouvés ne sont pas souvent exacts. Le recours à des méthodes numériques devient indispensable pour remédier à ce problème.

Les modèles obtenus par simulation numérique réduisent le nombre d'expériences et permettent de gagner du temps et de l'argent. Pour étudier un phénomène physique numériquement, la simulation numérique peut fournir des informations adéquates sur la chimie en phase gazeuse, notamment sur le comportement des radicaux qui pourraient jouer un rôle important dans la réaction de croissance [47].

Le premier modèle numérique a été développé par Goodwin et al. [3] pour dépôt de films de diamant assisté par filament chaud, pour calculer la distribution de la température, la vitesse et des concentrations d'espèces. Les modèles numériques pour une étude en phase gazeuse sont un complément utile aux études expérimentales.

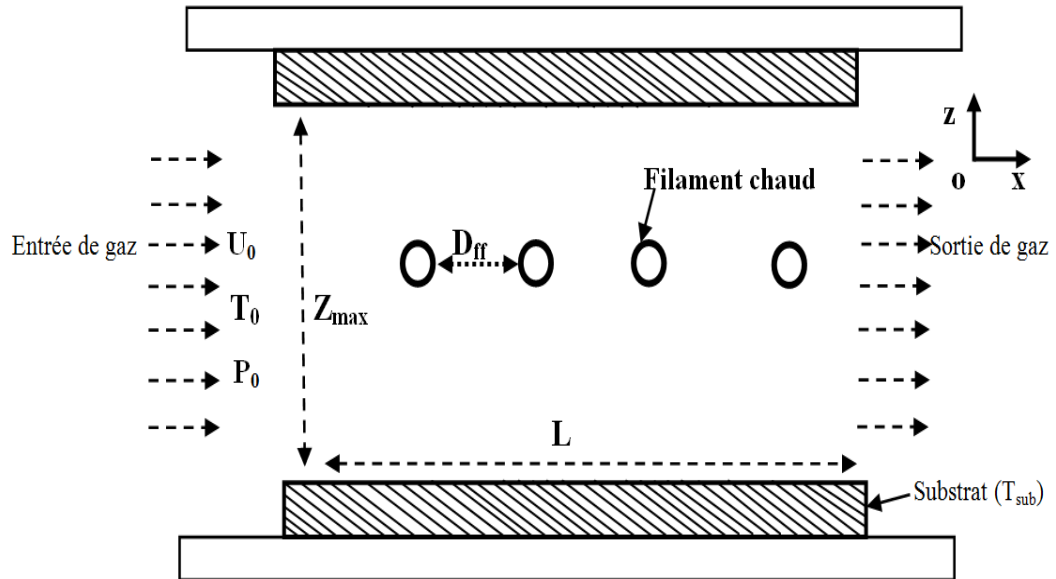
La modélisation fluide du procédé HWCVD est la méthode la plus utilisée pour étudier la croissance des couches minces. Dans ce chapitre, on s'intéresse des températures, des vitesses et des concentrations de différentes molécules et radicaux. On introduit un mélange gazeux CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> dans un réacteur HWCVD. On considère que le filament chaud est la source principale de chaleur dans le réacteur, il joue également un rôle secondaire dans la décomposition «dissociation» des précurseurs.

### **II.2 Définition du phénomène physique**

Le réacteur contient deux substrats horizontaux et trois ou quatre filaments chaud. Les filaments chauds sont longs, équidistants et coplanaires parallèles aux substrats. Le réacteur HWCVD considéré possède deux ouvertures pour l'entrée et la sortie des gaz. Un mélange gazeux CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> entre dans le réacteur avec un débit constant dans la direction x. La composition initiale du mélange gazeux est de 5% de méthane CH<sub>4</sub> et 95% d'hydrogène H<sub>2</sub>.

La température, la vitesse et la pression initiales données sont respectivement T<sub>0</sub>, U<sub>0</sub> et P<sub>0</sub>. La masse volumique ρ<sub>0</sub> est donnée en fonction de l'équation de l'état des gaz sous la

forme  $p_0 = P_0/RT_0$ , où  $R$  est la constante des gaz. Le réacteur utilisé est d'une longueur  $L$  dans la direction  $x$ , et soit  $Z_{max}$  la distance entre substrats et la distance entre deux filaments est  $D_{ff}$ . Un schéma simplifié du réacteur HWCVD utilisé dans le modèle est illustré par la figure II 1.



**Figure II. 1 :** Schéma simplifié du réacteur HWCVD.

Le gaz contenu dans le réacteur est un fluide qui obéit aux équations de continuité, de conservation de quantité de mouvement et équation de diffusion.

Pour le calcul numérique, on considère les hypothèses suivantes :

1. Un modèle à deux dimensions (les coordonnées cartésiennes  $(x, z)$ ).
2. Trois et quatre filaments chauds.
3. Les filaments sans dimensions.
4. Régime stationnaire (indépendant du temps).
5. Le fluide est considéré newtonien et l'écoulement est laminaire.
6. La température du substrat est constante.
7. Le débit de gaz à une vitesse initiale constante  $U_0$ .
8. La pression totale à l'entrée du réacteur est constante (1000Pa).

Notre publication [48] est une présentation du phénomène physique ainsi que les modélisations mathématique et numérique.

### II.3 Définition du modèle mathématique

Pour le modèle mathématique, on considère un mélange gazeux en coordonnées bidimensionnelles en régime stationnaire (indépendant du temps). On suppose que les substrats sont suffisamment larges (direction  $y$ ) pour que cette dimension d'espace n'affecte pas les résultats ; l'effet du rayonnement n'a pas été pris en compte. Le flux de gaz dans le

réacteur obéit aux lois de conservation de la masse (équation de continuité), de la quantité de mouvement (équations de Navier-Stokes) et l'équation de diffusion d'énergie ; ces équations permettent le calcul de la vitesse et de la température du gaz. Les concentrations des espèces chimiques sont calculées à partir des équations de diffusion des espèces.

Les équations ci-dessous sont des cas simplifiés des équations plus générales citées dans le premier chapitre.

Dans les équations ci-dessous, les constantes  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  et  $C_p$  représentent respectivement la densité volumique, la viscosité dynamique, l'efficacité du transfert de chaleur et la chaleur spécifique.  $U$  et  $W$  sont des composantes de la vitesse sur les directions  $x$  et  $z$  respectivement ;  $T$  est la température du gaz.

Pour les constantes physiques de  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  et  $C_p$ , les valeurs moyennes des composants dominants du mélange gazeux (CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>) sont prises. Ils sont conformes aux données utilisées dans [2].

### II.3.1 Equation de la chaleur

Pour la résolution de la distribution de la température, nous proposons la résolution de l'équation de la chaleur à deux dimensions. Nous utilisons les coordonnées cartésiennes :

$$\rho C_p \left( U \frac{\partial T}{\partial x} + W \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \dots \dots \dots (II.1)$$

### II.3.2 Equation de continuité

Les équations de continuité permettent d'ajuster les différentes grandeurs pour assurer les conservations nécessaires :

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{Ou} \quad \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial z} = 0 \dots \dots \dots (II.2)$$

Où  $\rho$  est viscosité dynamique en N s m<sup>-2</sup>,  $\vec{v}$  la vitesse (m/s)

### II.3.3 Equation de Navier Stokes

Dans un écoulement permanent et pour un fluide Newtonien, les équations de conservation de la quantité de mouvement ou équations de Navier Stokes s'écrivent en coordonnées cartésiennes et en termes de gradients de vitesses :

$$\rho U \frac{\partial U}{\partial x} + \rho W \frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \dots \dots \dots (II.3)$$

$$\rho U \frac{\partial W}{\partial x} + \rho W \frac{\partial W}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right) + \rho g_z \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

**II.3.4 Equation de diffusion**

Dans ce modèle, les différentes espèces considérées dans les calculs sont neuf espèces ( $k_{\max} = 9$ ) : H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Pour résoudre la concentration C<sub>k</sub> de chaque radical ou molécule (k = 1, 2, ..., k<sub>max</sub>), on considère l'équation de diffusion des espèces chimiques suivante :

$$U \frac{\partial C^k}{\partial x} + W \frac{\partial C^k}{\partial z} = D_k \left( \frac{\partial^2 C^k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C^k}{\partial z^2} \right) + R_k \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

D<sub>k</sub> : Le coefficient de diffusion de l'espèce k.

R<sub>k</sub> : Le taux de production (ou de consommation) en volume.

C<sub>k</sub> : La concentration de chaque radical ou molécule.

(k<sub>1</sub> = 1 pour C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> , k<sub>2</sub> = 2 pour C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, k<sub>3</sub> = 3 pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, k<sub>4</sub> = 4 pour C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> , k<sub>5</sub> = 5 pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> , k<sub>6</sub> = 6 pour CH<sub>4</sub>, k<sub>7</sub> = 7 pour CH<sub>3</sub>, k<sub>8</sub> = 8 pour H<sub>2</sub>, k<sub>9</sub> = 9 pour H )

**II.3.5 Les Réactions chimiques en phase gazeuse**

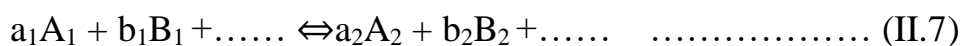
Les réactions chimiques en phase gazeuse se produisent souvent sous l'influence de la température ; certaines espèces réagissent entre elles ou se dissocient.

Pour le calcul des concentrations dans le volume du réacteur, on doit d'abord calculer les constantes de réaction. Où nous calculons les variations des constantes de vitesse chimiques K<sub>r</sub> avec la température T pour les interactions entre molécules et radicaux. La constante de réaction chimique en fonction de la température est :

$$K_r = A_r T^\beta \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Où A<sub>r</sub> et β sont des constantes, E<sub>a</sub> est l'énergie d'activation, et R est la constante des gaz. Pour les unités, A<sub>r</sub> est en mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>; E<sub>a</sub> en KJ. mol<sup>-1</sup>, T en K, et R en J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [11].

Chacune des réactions est réversible, en tenant compte de la vitesse inverse identique au coefficient de vitesse de la réaction directe. Dans le cas général :



La forme générale de la constante de réaction est donnée par :

$$R_k = K_r (T)[A_i]^{a_i}[B_i]^{b_i} \dots \dots \dots (II.8)$$

Où K<sub>r</sub>(T) est la constante de vitesse de réaction, [A<sub>i</sub>], [B<sub>i</sub>] sont les concentrations des espèces, et a<sub>i</sub>, b<sub>i</sub>,..., sont des coefficients stœchiométriques de réactions chimiques, et la loi du taux de consommation est :

$$\frac{d}{dt} [A] = -k_{r1} [A]^a [B]^b + k_{r2} [C]^c [D]^d \dots \dots \dots (II.9)$$

À l'équilibre, nous définissons une constante K<sub>eq</sub>, tel que : K<sub>eq</sub>=K<sub>r1</sub>/K<sub>r2</sub>

La cinétique des produits intermédiaires A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> dépend étroitement des relations entre les deux constantes de réaction k<sub>r1</sub> et k<sub>r2</sub> [49].

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la cinétique de décomposition du carbone pour des dépôts HFCVD. Dans le volume du réacteur, on peut considérer plusieurs types de particules, radicaux. Les réactions chimiques en phase gazeuse considérées sont très nombreuses.

Les références [11] et [50]; montrent les principales réactions dans la phase gazeuse. Ces les réactions ont été déterminées principalement en utilisant l'analyse de sensibilité à la force brute pour différentes températures de gaz et niveaux de dissociation de l'hydrogène.

Nous avons choisi d'étudier 13 réactions chimiques et 9 espèces sur les 37 proposées par Mankelevich et al., et cela a été la dépendance à la pression de la vitesse de réaction a été considérée comme dans [51].

Le tableau II.1 présente les réactions chimiques et les constantes qui se rapportent aux calculs des constantes de réaction [11,50]:

**Tableau II.1** : Réactions chimiques et constantes des réactions chimiques [11, 50].

	Réactifs	Produits	A (cm <sup>3</sup> .s.mol)	β	E <sub>a</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	5.52 × 10 <sup>42</sup>	-8.90	452.09
2	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> + H	1.34 × 10 <sup>33</sup>	-6.18	451.96
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	6.28 × 10 <sup>37</sup>	-8.24	186.89
4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3.12 × 10 <sup>35</sup>	-7.61	31.73
5	CH <sub>4</sub> + H	CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	2.20 × 10 <sup>4</sup>	3.0	36.63
6	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>16</sup>	0	133.10
7	CH <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>13</sup>	0	96.29
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	1.0 × 10 <sup>14</sup>	0	0
9	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	4.0 × 10 <sup>13</sup>	0	0

10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>14</sup>	0	35.58
11	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	5.4 × 10 <sup>2</sup>	3.5	21.81
12	H + H + H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	9.2 × 10 <sup>16</sup>	-0.6	0
13	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.36 × 10 <sup>42</sup>	-7.03	11.56

Dans l'équation de transfert de masse, les termes  $R_k$  des taux de production ou de consommation pour chaque radical ou molécule sont :

$$R_{C_2H_6} = -K_{11}[C_2H_6] - K_{11}[C_2H_6][H] + K_{13}[CH_3][CH_3]$$

$$R_{C_2H_5} = -K_3[C_2H_5] - K_7[CH_3][CH_4] - K_8[C_2H_5][H] + K_{11}[C_2H_6][H]$$

$$R_{C_2H_4} = K_3[C_2H_5] - K_6[CH_3][CH_3] - K_{10}[C_2H_4][H]$$

$$R_{C_2H_3} = K_4[C_2H_2][H] - K_9[C_2H_3][H] - K_{10}[C_2H_4][H]$$

$$R_{C_2H_2} = -K_4[C_2H_2][H] + K_9[C_2H_3][H]$$

$$R_{CH_4} = -K_2[CH_4] - K_5[CH_4][H] - K_7[CH_3][CH_4]$$

$$R_{CH_3} = K_1[C_2H_6] + K_2[CH_4] - K_5[CH_4][H] - k_6[CH_3]^2 -$$

$$K_7[CH_3][CH_4] + K_8[C_2H_5][H] - K_{13}[CH_3]^2$$

$$R_{H_2} = K_5[CH_4][H] + k_6[CH_3][CH_3] + K_7[CH_3][CH_4] + K_9[C_2H_3][H] + K_{10}[C_2H_4][H] + K_{11}[C_2H_6][H] + K_{12}[H][H]$$

$$R_H = K_2[CH_4] + K_3[C_2H_5] - K_4[C_2H_2][H] - K_5[CH_4][H] - k_8[C_2H_5][H] - K_9[C_2H_3][H] - K_{10}[C_2H_4][H] - K_{11}[C_2H_6][H] - K_{12}[H]^2$$

### II.3.6 Les réactions chimiques à la surface

Lorsqu'une particule s'approche d'une surface, on peut remarquer plusieurs phénomènes d'interactions avec la surface. La déposition, la recombinaison et la réflexion sont liées par quatre coefficients. Le coefficient de recombinaison ( $\gamma$ ), le coefficient de

collage (s), le coefficient de réflexion (r) et le coefficient de réactivité à la surface (β). Ces coefficients vérifient :  $r = 1 - \beta$  et  $\beta = \gamma + s$  [18].

Dans nos calculs en volume, nous n'avons pas tenu compte du dépôt et de l'interaction des particules avec la surface. Cette hypothèse n'influencera pas significativement les concentrations dans le volume, la quantité déposée est trop faible par rapport à la quantité initiale : c'est l'effet du bain en physique.

### II.3.7 Les coefficients de diffusion des espèces

Le coefficient de diffusion  $D_k$  d'une particule  $k$  dans un gaz peut être calculé à partir du coefficient  $D_{mk}$  des collisions binaires entre deux espèces  $m$  et  $k$  à l'aide des formules ci-après [52, 53]:

$$D_k = (C_{tot} - C_k) / \left( \sum_{m=1, m \neq k}^{k \max} \frac{C_m}{D_{km}} \right) \dots \dots \dots (II.10)$$

Où  $C_{tot}$  est la concentration totale.

$$D_{mk} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi k_B T / 2M_{mk})^{1/2}}{C_{tot} \pi \sigma_{mk}^2 \Omega_D(T^*)} \dots \dots \dots (II.11)$$

Où :  $C_{tot} = P/k_B T$

$M_{mk}$  est la masse réduite  $M_{mk} = M_m M_k / (M_m + M_k)$ ;

$\sigma_{mk}$  est le diamètre de collision binaire  $\sigma_{mk} = (\sigma_m + \sigma_k) / 2$ ;

$T^* = T / \varepsilon_{mk}$  avec :  $\varepsilon_{mk} = (\varepsilon_m \cdot \varepsilon_k)^{1/2}$  .  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_k$  sont les paramètres de Lennard-Jones.

$$\Omega_D(T^*) = \frac{A}{T^* B} + \frac{C}{e^{DT^*}} + \frac{E}{e^{FT^*}} + \frac{G}{e^{HT^*}} \dots \dots \dots (II.12)$$

Avec : A=1.06036, B=0.15610, C=0.19300, D=0.47635, E=1.03587, F=1.52996, G=1.76474, H=3.89411 [54].

Les paramètres de Lennard-Jones des espèces sont présentés dans me tableau II.2 [55].

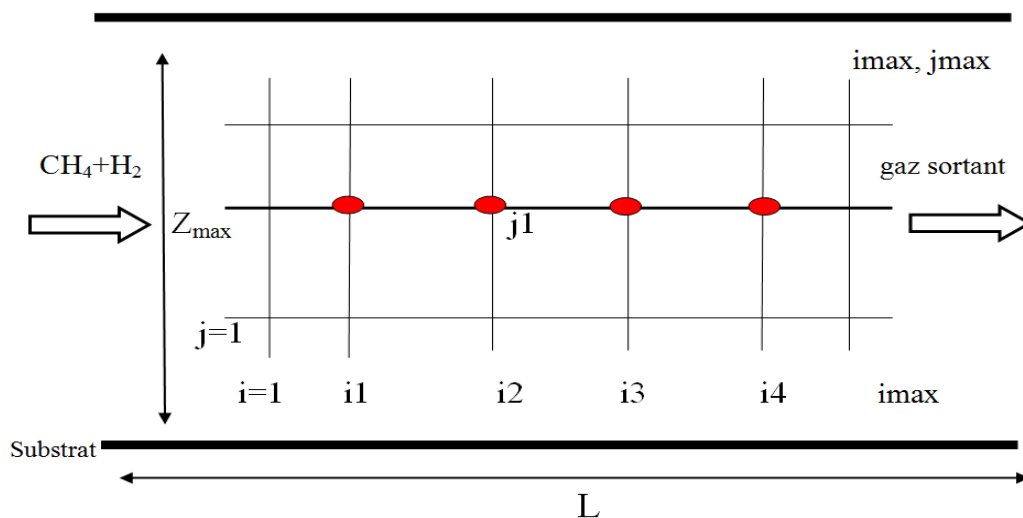
**Tableau II. 2 :** Paramètres de Lennard-Jones [55].

Species	$\sigma_j(\text{Å}^\circ)$	$\varepsilon_j(\text{K})$
CH <sub>4</sub>	3.758	148.6
CH <sub>3</sub>	3.620	121.6
CH <sub>2</sub>	3.491	95.2
H	2.708	37.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.443	215.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4.443	215.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5.118	237.1
CH	3.370	68.6
H <sub>2</sub>	2.827	59.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.163	224.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4.033	231.8

## II.4 Modélisation numérique

Nous discrétisons le domaine spatial du réacteur en nœuds discrets (points). Le pas élémentaire suivant la longueur (x ou composante U de la vitesse) est dx, où  $dx = L/(i_{\max}-1)$ . Le pas élémentaire suivant la largeur (z ou composante W de la vitesse) est dz, où  $dz = Z_{\max}/(j_{\max}-1)$ , où  $Z_{\max}$  est la valeur maximale de la hauteur du réacteur et  $X_{\max}$  est la valeur maximale pour la longueur du réacteur et  $j_{\max}$  et  $i_{\max}$  le nombre de nœuds ou de points pour le calcul numérique. Le gaz entrant est un composé de (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) ; le gaz dans le réacteur est composé de (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, H). Le modèle numérique est basé sur la méthode des volumes finis (FVM) [56]. Les méthodes aux volumes finis ont supplanté les méthodes classiques basées sur les volumes finies dans le traitement des problèmes complexes notamment tridimensionnels.

Comme il est connu dans la FVM, on applique une intégrale sur le volume élémentaire au niveau du nœud (i,j). La figure ci-après représente une description aux points du maillage.



**Figure II. 2 :** Les nœuds du maillage.



Nous appliquons FVM, pour calculer la composante U en résolvant l'équation de Navier-Stokes équation (II.3); la composante W est déduite de l'équation de continuité équation (II.2). Nous appliquons FVM, pour calculer la température T en résolvant l'équation de la chaleur équation (II.1).

Nous appliquons également FVM pour calculer les concentrations d'espèces en phase gazeuse en résolvant l'équation de diffusion équation (II.5).

Les paramètres  $K_r$  et  $R_k$  sont calculés en fonction des données de la température T et des concentrations  $C_k$  du point de coordonnées (x, z).

Pour une valeur donnée i et une valeur variable j, le développement des équations (II.1), (II.3) et (II.5) est de la forme :

$$\alpha_{i,j-1}^i X_{j-1}^i + \alpha_{i,j}^i X_j^i + \alpha_{i,j+1}^i X_{j+1}^i = \beta_j^i \dots \dots \dots (II.13)$$

Où les paramètres  $\alpha_{j,j-1}^i, \alpha_{j,j}^i, \alpha_{j,j+1}^i$  et  $\beta_j^i$  sont des constantes et des paramètres liés aux propriétés physiques et aux valeurs numériques du système discrétisé. Il est clair de voir la forme matricielle  $[A].[X]=[B]$  de l'équation (II.13). La matrice [A] pour les éléments  $\alpha_{j,j-1}^i, \alpha_{j,j}^i, \alpha_{j,j+1}^i$ , le vecteur [B] pour les éléments  $\beta_j^i$  et le vecteur [X] présente la variable inconnue ( $T_j^i, U_j^i$  ou  $C_{k,j}^i$ ). Ce système d'équations couplées est peut être résolu avec la méthode itérative de Gauss-Seidel.

**II.4.1 Les conditions aux limites et initialisations des solutions**

Les conditions aux limites pour les composantes U et W du vecteur de vitesse ( $\vec{V}$ ), température T, et les concentrations  $C_k$  sont les suivantes :

- A l'entrée (x=0):  $U=U_0, W=0, T=T_0 ; C_k=C_{k,z=0} ;$
- A la sortie (x=L):  $(\partial U/\partial x)_{x=L} = 0, W=0, (\partial T/\partial x)_{x=L} = 0, (\partial C_k/\partial x)_{x=L} = 0 ;$
- Aux filaments (x=X<sub>Fil</sub>, z=Z<sub>max</sub>/2):  $U=0, W=0, T=T_{fil} ;$
- Aux substrats (z=0 ou z=Z<sub>max</sub>):  $U=0, W=0, T=T_{sub}, (\partial C_k/\partial z)_x = 0.$

Ces conditions aux limites peuvent prendre la même forme que l'équation (II.13) pour les valeurs correspondantes de i et j.

Pour éviter les problèmes de singularités, nous choisirons des fonctions continues pour l'initialisation des valeurs des composantes des vitesses et l'initialisation des valeurs des températures. Nous choisissons une variation parabolique pour  $U_0(z)$  et une variation linéaire pour  $T_{sub}(x)$  près de l'entrée du réacteur. C'est une initialisation de la solution pour éviter les

problèmes de singularité dans la résolution des équations différentielles et pour assurer une convergence rapide.

Dans le modèle, les seules conditions aux limites sont en entrée  $x = 0$ , au niveau des substrats ( $z = 0$  et  $z = Z_{\max}$ ) et au niveau du filament. La forme plus ou moins linéaire des courbes selon  $x$  pour une valeur donnée de  $z$  est plutôt progressive et pas forcément linéaire ( $T = \alpha \cdot x$ ).

A la sortie pour  $z=0$  ou  $Z_{\max}$ , on a  $T=T_{\text{sub}}$  et pour  $z=Z_{\max}/2$  on a  $T$  environ 500K. Dans les conditions aux limites, on a supposé une dérivée nulle ou une variation lente de la fonction (température).

Pour avoir l'initialisation des concentrations, nous les calculons pour chaque température de 300 K à 2100K; nous utilisons l'Algorithme itératif de Gauss-Seidel pour résoudre les équations des concentrations  $C_{k,0}(i, j)$ :

$$R_k = \sum (\pm K_r(T) [A_m]^\alpha [B_{m'}]^\beta \dots) = 0 \dots \dots \dots (\text{II.14})$$

Où nous écrivons cette équation pour chaque particule et la solution se présente sous la forme d'une matrice  $[A]$ .  $[X] = [B]$ . Pour que les concentrations deviennent une fonction de la température pour les valeurs approximatives des concentrations pour faciliter le processus de calcul.

Où nous avons pris les valeurs des concentrations initiales de l'espèce (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, H) au taux de 0% du gaz total sachant que la concentration initiale d'une molécule CH<sub>4</sub> et une molécule H<sub>2</sub>, nous avons adopté la répartition initiale des gaz à l'entrée du réacteur selon les proportions 5 % et 95 %, respectivement. Cette option permet d'accéder progressivement à des concentrations initiales approximatives.

Nous avons développé un programme numérique en utilisant le langage de FORTRAN; tous les calculs ont été effectués sur un ordinateur ordinaire. Quelques calculs ont été faits au Centre de Ressources Informatiques (CRI) de Kasdi Merbah Ouargla Université (UKMO), pour savoir combien de temps le calcul prend, et pour arriver à une solution convergente. Plusieurs jours de temps de travail du processeur ont été nécessaires. Les temps de calcul typiques étaient d'environ 4 jours (pour Gauss-Seidel = 8000 itérations) lorsqu'ils étaient effectués sur ordinateur ordinaire ; quant au Centre de Ressources Informations (CRI), le compte nécessite moins de temps (17 heures à 20 heures).

Le schéma numérique général pour le calcul de  $T$ ,  $U$ ,  $W$  et  $C_k$  est le suivant :

**Etape I : Initialisation**

- Initialisation de T, U, W avec des valeurs continues et selon des conditions aux limites.

**Etape II : Calcul de T, U, W sans variation de C<sub>k</sub>**

Par une boucle sur l'index i, il faut :

- (a) Calculer T par l'algorithme itératif de Gauss-Seidel;
- (b) Calculer U par l'algorithme itératif de Gauss-Seidel et correction du flux;
- (c) Calculer W à partir de l'équation de continuité;
- (d) Revenir à l'étape (a) jusqu'à convergence pour toutes les valeurs i et j

**Etape III: Calcul de T, U, W et C<sub>k</sub>**

Les valeurs calculées à l'étape II sont des valeurs initiales pour cette étape. Par une boucle sur l'index i, nous devons assurer :

- (a) Initialisation de T, U, W, C<sub>k</sub>;
- (b) Calculer T par l'algorithme itératif de Gauss-Seidel;
- (c) Calculer U par l'algorithme itératif de Gauss-Seidel et correction du flux ;
- (d) Calculer W à partir de l'équation de continuité;
- (e) Calculer k<sub>reac</sub> et D<sub>k</sub> en fonction de z (ou indice j);
- (f) Calculer C<sub>k</sub> par l'algorithme itératif de Gauss-Seidel;
- (g) Revenez à l'étape (b) jusqu'à convergence pour toutes les valeurs i et j.
- (h) Prendre les résultats finaux et calculer les différents paramètres.

### II.5 Organigramme pour le calcul numérique

La figure II.3 présente l'organigramme de calcul des températures, des vitesses et des concentrations

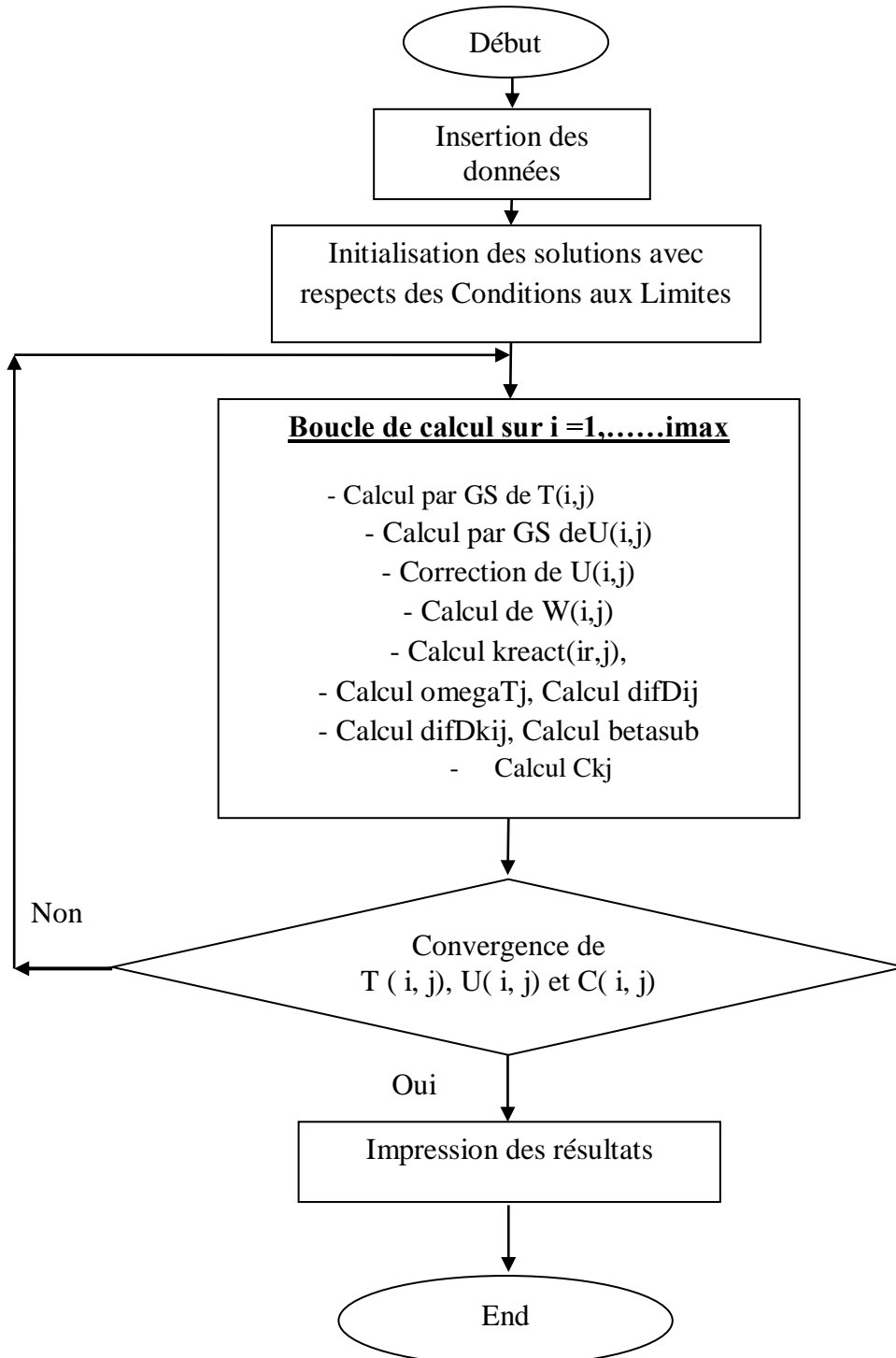


Figure II.3 : Organigramme du calcul numérique.

*Chapitre III :*

*Résultats et discussion*

## Chapitre III : Résultats et discussion

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les principaux résultats du modèle numérique développé pour l'étude de la déposition par procédés HWCVD, il s'agit de l'étude du dépôt de mélange méthane-hydrogène ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ).

Pour étudier l'influence de plusieurs paramètres sur l'écoulement (la vitesse initiale, les dimensions du réacteur, la distance entre filaments, température du filament, température du gaz, température du substrat, la pression, le mélange gazeux). Nous calculerons les températures et les vitesses et les concentrations de chaque radical ou molécule en tout point du réacteur.

Nous étudieront la distribution des températures et des vitesses, les concentrations, d'un mélange gazeux entrant de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  dans le volume de réacteur. La température du fil est  $T_{\text{fil}}=2100\text{K}$ , la température du substrat est  $T_{\text{sub}}=1173\text{K}$  et la température du gaz est  $T_{\text{g}} = 300\text{K}$ . La vitesse initiale est  $U_0=0.01 \text{ m/s}$ . La distance entre les filaments est  $D_{\text{fil}} = 50 \text{ mm}$  pour  $n = 3$  et  $Z_{\text{max}}= 20 \text{ mm}$ ,  $L= 240 \text{ mm}$ ,  $D_{\text{ff}}= 33.3 \text{ mm}$  pour  $n=4$ , la pression  $P_0 = 10^3 \text{ Pa}$  (7.5 Torr). Le mélange gazeux est à 05%  $\text{CH}_4$  et 95%  $\text{H}_2$  et température du filament (2100 K). Ces valeurs sont des données expérimentales utilisées par [2, 3, 11].

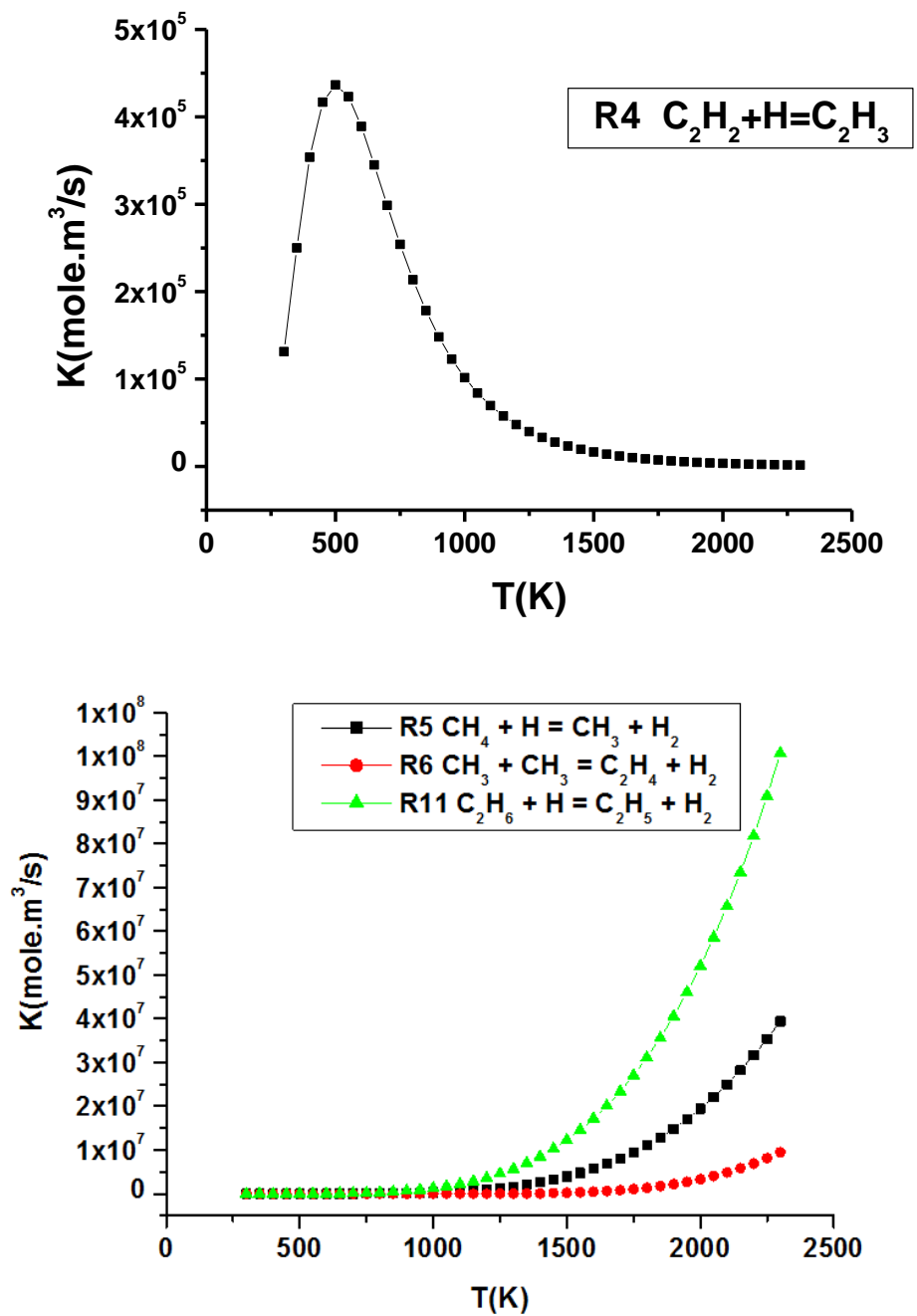
La valeur maximale de  $\Delta x = 2.39 \times 10^{-4} \text{ m}$  et  $\Delta z = 3.98 \times 10^{-5} \text{ m}$  pour  $n = 3$  et pour  $n = 4$   $\Delta z = 3.98 \times 10^{-4} \text{ m}$ .

Notre publication [48] est une présentation de quelques résultats.

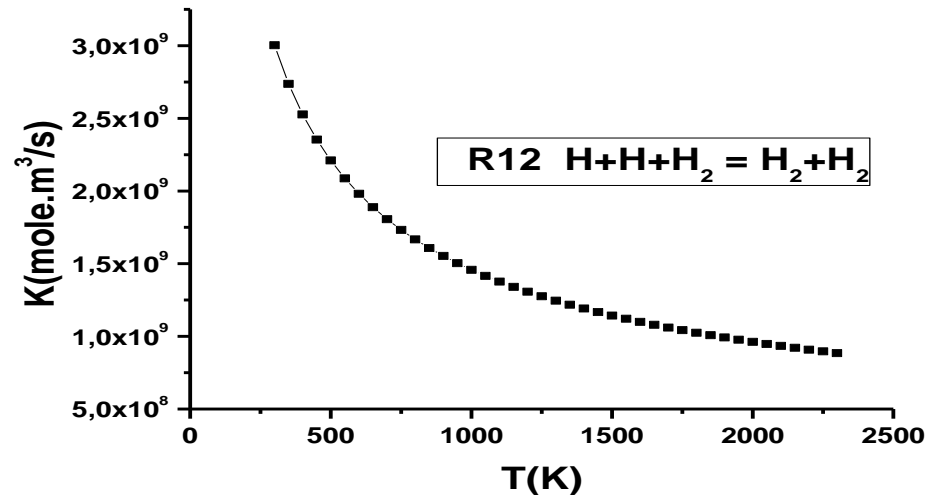
### III.2 Calcul des vitesses de réactions chimiques

Nous calculons les variations des vitesses de réaction  $k_{\text{rea}}$  avec la température  $T$  pour les interactions entre molécules et radicaux du mélange gazeux  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}$ . Les résultats ci-après sont relatifs à quelques réactions chimiques du mélange  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  à différentes températures. Le domaine de variation de température est  $T_{\text{g}}= 300$  à  $T_{\text{fil}} = 2300 \text{ K}$ .

Les figures 1 et 2 montrent les vitesses de variation des constantes par rapport aux réactions  $R_4$  et  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_{11}$  et  $R_{12}$  en fonction de la température  $T$ , pour les réactions dans le tableau II.1 au chapitre II. En général, en augmentant la température de 1000 K à 2100 K, la vitesse de réaction pour certaines réactions augmente [57].



**Figure III.1** : Variation des constantes de vitesse des réactions R4, R5, R6, et R11 à différentes températures.



**Figure III.2 :** Constante de vitesse de la réaction R<sub>12</sub> à différentes températures.

Il est clair de voir les différentes tendances de variation des différentes réactions en fonction de la température. Les différentes zones, dans le réacteur, et autour du filament chaud vont présenter des comportements et des dominances de réactions chimiques différentes.

On définit le rapport  $f_{\text{reac}}$  entre deux constantes de réaction  $k_{ri}$  et  $k_{rj}$ , pour des réactions indépendantes ou des réactions en chaîne, comme:

$$f_{\text{reac}} = k_{ri}/k_{rj} \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

Le tableau III.1 présente les valeurs des rapports entre les vitesses de variation des constantes pour certaines valeurs de température. Pour la réaction en chaîne R<sub>5</sub> et R<sub>7</sub>, donnant un produit intermédiaire CH<sub>3</sub> et les produits finaux C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et H<sub>2</sub>, le rapport  $f_{\text{reac}} = k_1 / k_5$  prend des valeurs supérieures à 10<sup>3</sup> pour des températures variant de 800 K à 1200 K; ce rapport est d'environ 10<sup>2</sup> en dehors de cette plage de température.

**Tableau III.1 :** Variations de rapports de vitesses de réaction f en fonction de la température.

	T (°C)	500	800	1200	1800	2200
1	f=k <sub>1</sub> /k <sub>5</sub>	4.70×10 <sup>2</sup>	8.85×10 <sup>3</sup>	1.50×10 <sup>3</sup>	6.91×10 <sup>2</sup>	6.1×10 <sup>2</sup>
2	f=k <sub>1</sub> /k <sub>6</sub>	3.29×10 <sup>6</sup>	2.25×10 <sup>3</sup>	60.123	8.087	4.573
3	f=k <sub>5</sub> /k <sub>6</sub>	7.005	0.25	0.03	0.01	7.48×10 <sup>-3</sup>
4	f=k <sub>8</sub> /k <sub>4</sub>	2.99 ×10 <sup>16</sup>	9.067×10 <sup>12</sup>	5.55×10 <sup>11</sup>	4.25×10 <sup>11</sup>	7.27×10 <sup>11</sup>
5	f=k <sub>8</sub> /k <sub>6</sub>	2.59×10 <sup>10</sup>	2.08×10 <sup>7</sup>	6.71×10 <sup>5</sup>	1.10×10 <sup>5</sup>	6.92×10 <sup>4</sup>

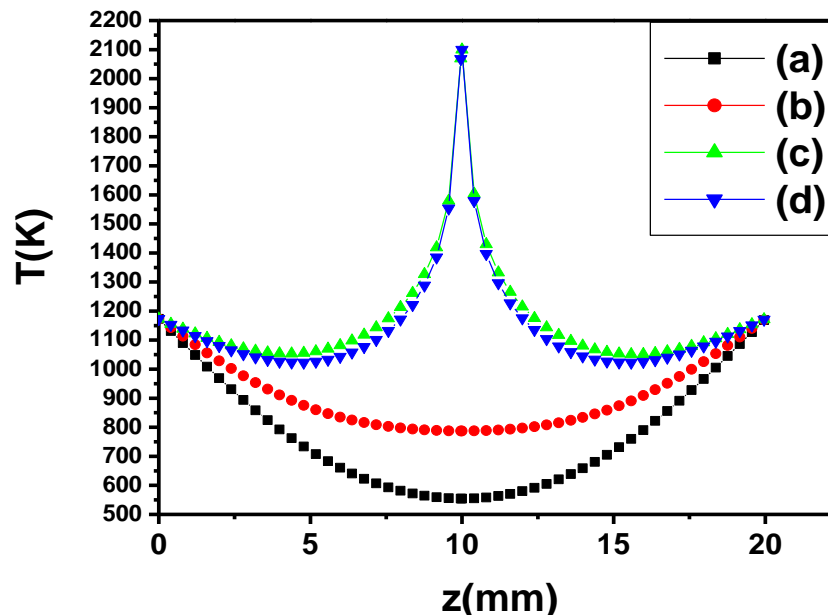


Les constantes de vitesse et les taux de réaction peuvent influencer de manière significative les concentrations de radicaux comme indiqué par les variations du rapport  $f = k_{ri} / k_{rj}$  (Tableau III.1). Bien que les ratios  $f = k_{ri} / k_{rj}$  soient de bons indicateurs de la dynamique de l'évolution des espèces; ils ne suffisent pas. La production ou la consommation d'une espèce est liée aux concentrations. Les valeurs de concentration sont liées aux gradients de concentration, aux gradients de température et aux gradients de vitesses des gaz.

### III.3 Profils de température et vitesse pour $n=3$ et $n=4$

Dans cette partie, nous présentons des distributions de température  $T$  et des distributions de vitesse composants  $U$  et  $W$  pour les valeurs citées. Quelques plans caractéristiques sont définis. Le plan des filaments (au niveau des filaments) est le plan horizontal supportant les filaments pour  $z = Z_{\max} / 2$ ; Le plan d'un filament est le plan vertical contenant un filament ( $x = 7$  cm, 11,99 cm, 16,98 cm ou  $n = 3$  filaments et  $x = 8,66$  cm, 11,99 cm, 15,30 cm, 18,61 cm pour  $n = 4$  filaments). Nous définissons également les plans verticaux entre les filaments (aux milieux des filaments) (exemple  $x = 9,5$  cm pour  $n = 3$  filaments).

La figure III.3 montre la distribution de la température du gaz en fonction de  $z$  aux milieux des filaments et au niveau de chaque filament pour trois et quatre filaments. Les distributions de température sont symétriques.



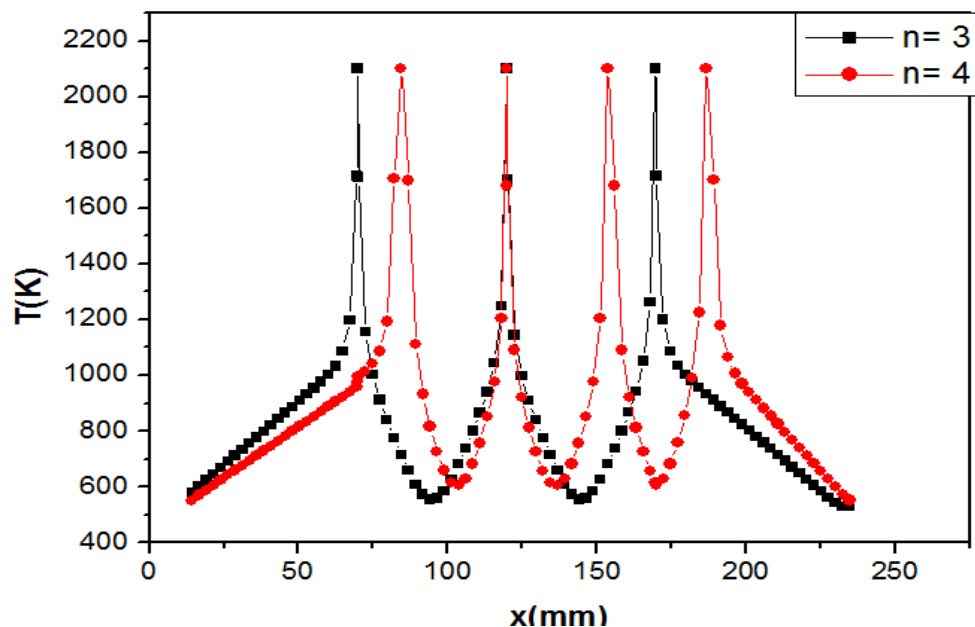
**Figure III.3** : Distribution de  $T$  en fonction de  $z$ ; aux milieux des filaments pour  $n = 3$  (a) et pour  $n = 4$  (b), aux plans verticaux des filaments pour  $n = 3$  (c) et pour  $n = 4$  (d).

La température prend une valeur maximale au centre du réacteur ( $T_{\text{fil}} = 2100\text{K}$ ,  $z = Z_{\text{max}} / 2$ ) lorsque le gaz s'approche des filaments chauds selon la direction  $z$ , puis diminue progressivement lorsque le gaz s'éloigne des filaments (Figure.3, aux plans verticaux des filaments).

Aux milieux des filaments, la température passe pour 3 à 4 filaments de 11,46% (Figure III.3 aux milieux des filaments). Les températures dans les régions centrales, autour des filaments, supérieures aux les températures éloignées de la région du filament; ce résultat confirme avec Wang et al [58].

Les résultats relatifs la distribution de température ont été présentés dans une communication au 3ème Séminaire International sur Mécanique (I.C.M' 2017 Annaba, Algérie / 26 - 27 Avril 2017) [59].

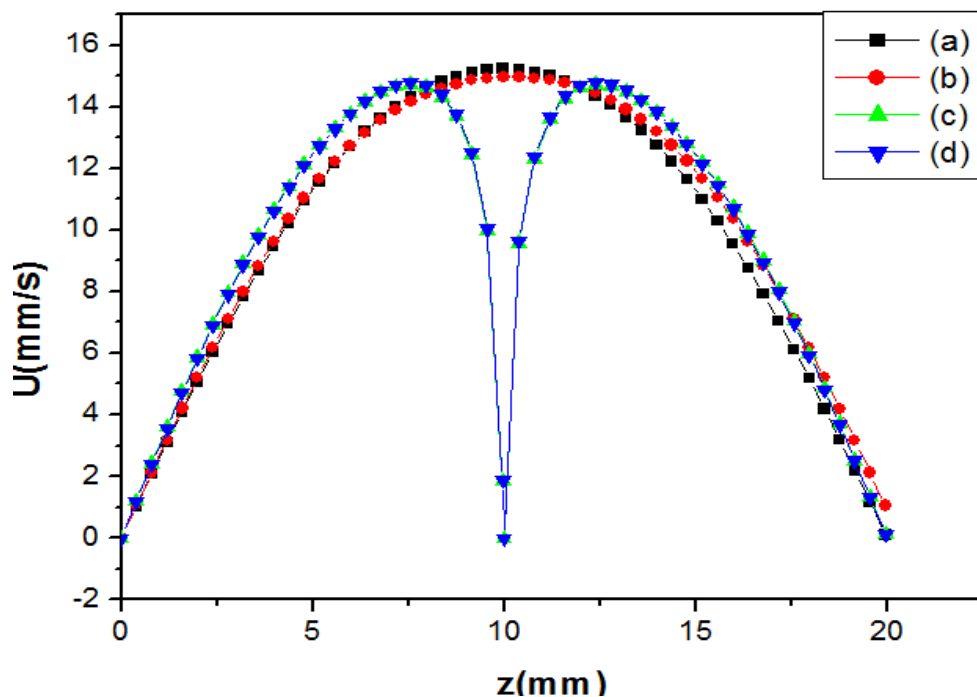
La figure III.4 montre la distribution de  $T$  en fonction de  $x$  pour  $z = Z_{\text{max}} / 2$  et pour  $n = 3$  et  $n = 4$ . La symétrie aux plans verticaux des filaments et aux milieux les filaments est confirmée. L'attribution d'une périodicité aux zones est claire. La différence à l'entrée du réacteur et à la sortie est due aux conditions initiales et aux conditions de l'écoulement du fluide. En effet à l'entrée du réacteur la température du gaz est  $T_0 = 300\text{ K}$  et celle du substrat est  $T_{\text{sub}} = 1173\text{ K}$ ; nous avons supposé une variation linéaire en fonction de  $x$  au niveau de l'entrée des substrats. Ce choix de fonction continue évite les problèmes de singularités lors de la résolution des équations différentielles, comme il a été souligné au chapitre II.



**Figure III.4 :** Distribution de  $T$  en fonction de  $x$  pour  $z = Z_{\text{max}} / 2$  et pour  $n = 3$  et  $n = 4$ .

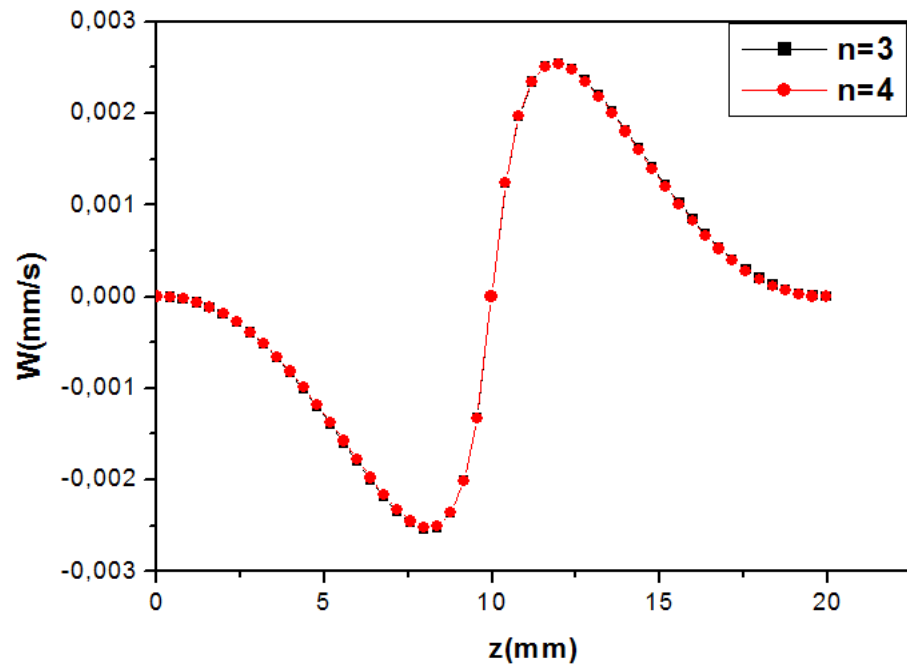
La distribution de vitesse a une forme presque parabolique loin des filaments. La figure III.5 montre la distribution de la composante U de la vitesse en fonction de z aux milieux filaments et aux plans verticaux des filaments pour trois filaments et quatre filaments.

Le gradient accru aux milieux les filaments était beaucoup plus grand que celui des filaments; la valeur maximale de la vitesse  $U_{\max}$  est à 15,23 mm/s (pour  $n = 3$ ) et à 14,96 mm/s (pour  $n = 4$ ). Pour une forme parabolique exacte  $U_{\max} = (3/2) U_0$ . La vitesse atteint des valeurs nulles sur les filaments par l'interaction sévère aux milieux des filaments et l'écoulement du gaz visqueux [2]. Entre filaments, la valeur de  $U_{\max}$  pour 3 filaments est supérieure à celle de 4 filaments de 2,98%. Ces résultats étaient cohérents avec ce qui a été trouvé par [3].



**Figure III.5 :** Distribution de U en fonction de z, aux milieux des filaments pour  $n = 3$  (a) et pour  $n = 4$  (b), aux plans verticaux des filaments pour  $n = 3$  (c) et pour  $n = 4$  (d).

La figure III.6 montre la distribution de la composante W de la vitesse en fonction de z aux milieux des filaments et aux plans verticaux des filaments pour trois filaments et quatre filaments. La distribution de W est également symétrique. Entre les filaments, la composante W est pratiquement nulle du fait de la symétrie des flux dans le réacteur.

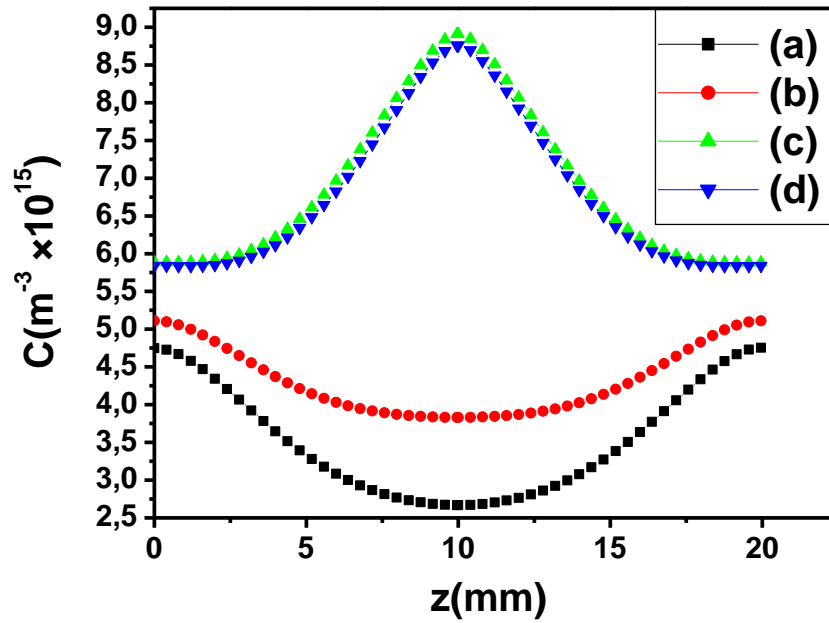


**Figure III.6 :** Distribution de  $W$  en fonction de  $z$  aux plans verticaux des filaments.

### III.4 Profils des concentrations pour $n = 3$ et $n = 4$

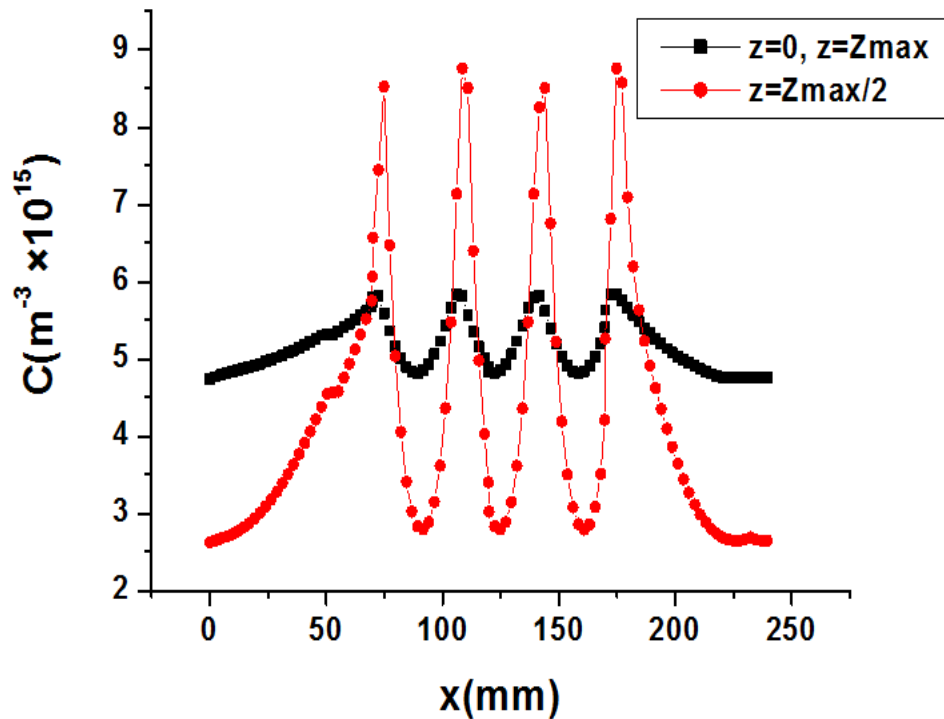
#### III.4.1 Concentration de $\text{CH}_3$

La figure III.7 montre les distributions de concentration du radical  $\text{CH}_3$  en fonction de  $z$  aux plans verticaux des filaments et aux milieux les filaments pour  $n = 3$  et pour  $n = 4$ . Les courbes sont symétriques. Aux plans verticaux des filaments les courbes sont parfaitement identiques, les mêmes pour celles aux milieux les filaments. La comparaison entre les variations de concentrations de  $\text{CH}_3$  en fonction de  $z$  au filament pour  $n = 3$  et  $n = 4$  montre que la concentration de pour  $n = 3$  est plus élevée que celle de  $n = 4$ ; la différence est de 1.59% à 1.79% aux plans verticaux des filaments. Entre les filaments, les concentrations pour  $n = 4$  sont supérieures à celles pour  $n = 3$ , elles sont de 3.95% à 2.24%.



**Figure III.7 :** Distribution de la concentration de  $\text{CH}_3$  en fonction de  $z$ ; aux milieux des filaments pour  $n = 3$  (a) et pour  $n = 4$  (b), aux plans verticaux des filaments pour  $n = 3$  (c) et pour  $n = 4$  (d).

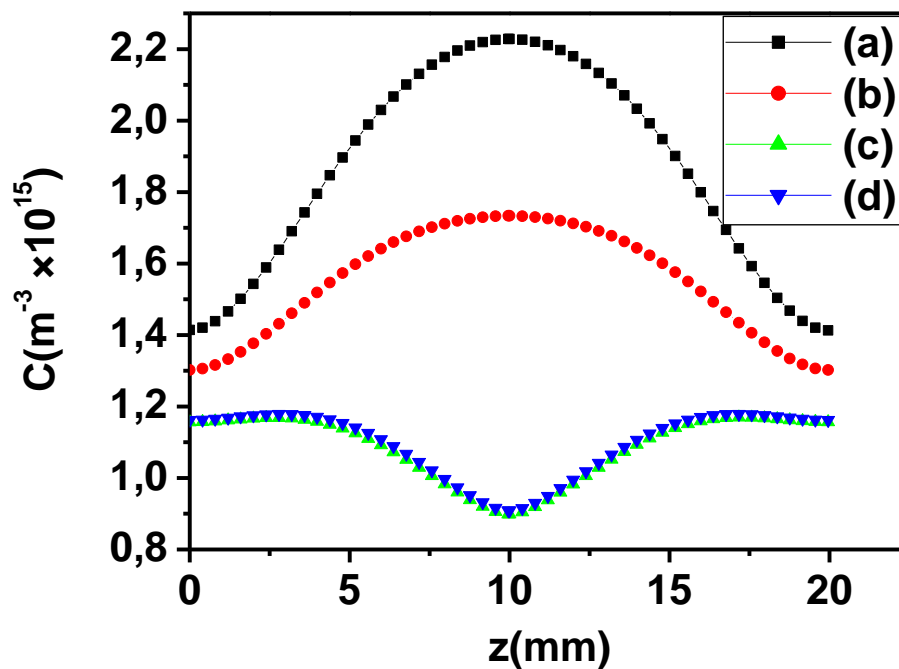
La figure III.8 montre les distributions de concentration de  $\text{CH}_3$  en fonction de  $x$  au plan des filaments ( $z = Z_{\text{max}} / 2$ ) et aux substrats ( $z = 0, z = Z_{\text{max}}$ ) pour  $n = 4$ .



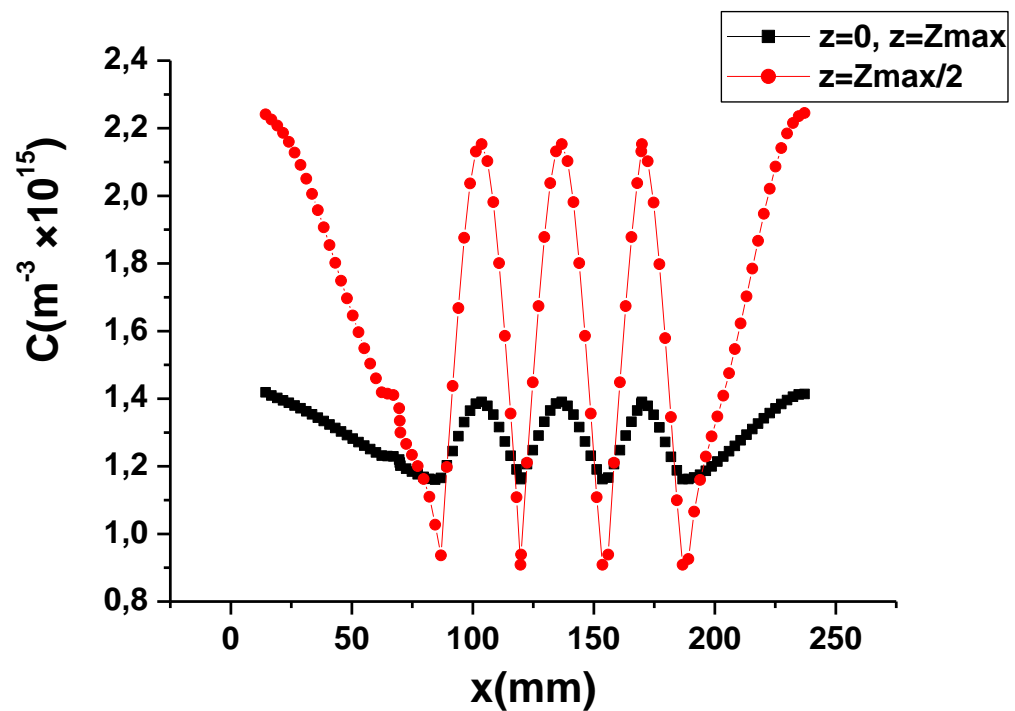
**Figure III.8 :** Distribution de la concentration de  $\text{CH}_3$  en fonction de  $x$  pour  $n = 4$ .

### III.4.2 Concentration de H

La figure III.9 montre les distributions de concentration du radical H en fonction de  $z$  aux plans verticaux des filaments et aux milieux des filaments pour  $n = 3$  et pour  $n = 4$ . La figure III.10 montre les distributions de concentration de H en fonction de  $x$  au plan des filaments ( $z = Z_{\max}/2$ ) et aux substrats ( $z = 0, z = Z_{\max}$ ) pour  $n = 4$ . Les courbes ont les mêmes remarques concernant la symétrie des courbes et l'accord par rapport aux filaments et aux substrats. La comparaison entre les variations de concentrations de H en fonction de  $z$  aux plans verticaux des filaments pour  $n = 3$  et  $n = 4$  montre que les concentrations ont des valeurs approximatives; la différence est d'environ 1.31% à 0.86%, la concentration de pour  $n = 4$  est supérieure à celle de  $n = 3$ . Entre les filaments la concentration de  $n = 3$  est supérieure à celle de  $n = 4$ , la différence est de 3.13% à 2.95%.



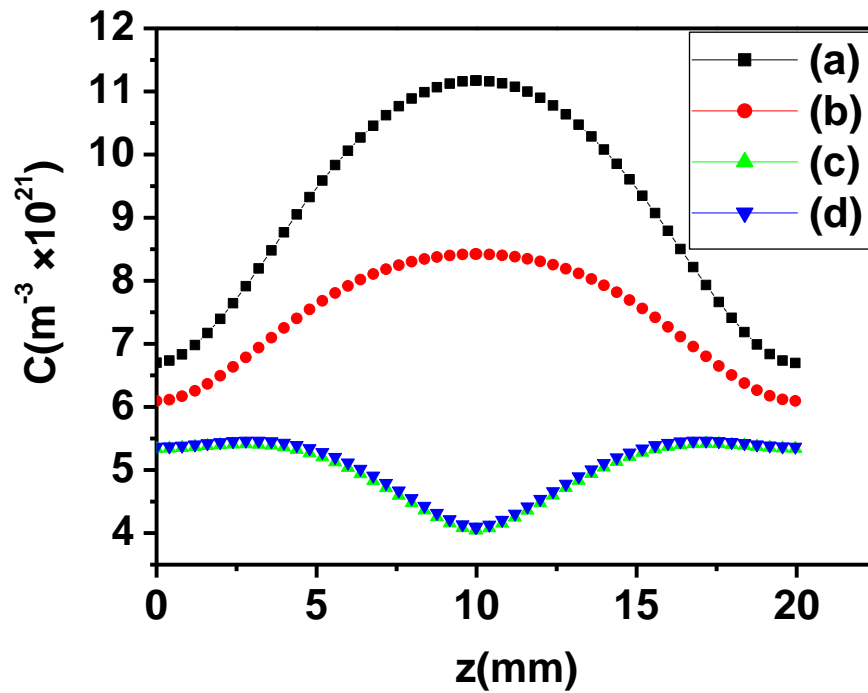
**Figure III.9 :** Distribution de la concentration de H en fonction de  $z$  ; aux milieux des filaments pour  $n = 3$  (a) et pour  $n = 4$  (b), aux plans verticaux des filaments pour  $n = 3$  (c) et pour  $n = 4$  (d).



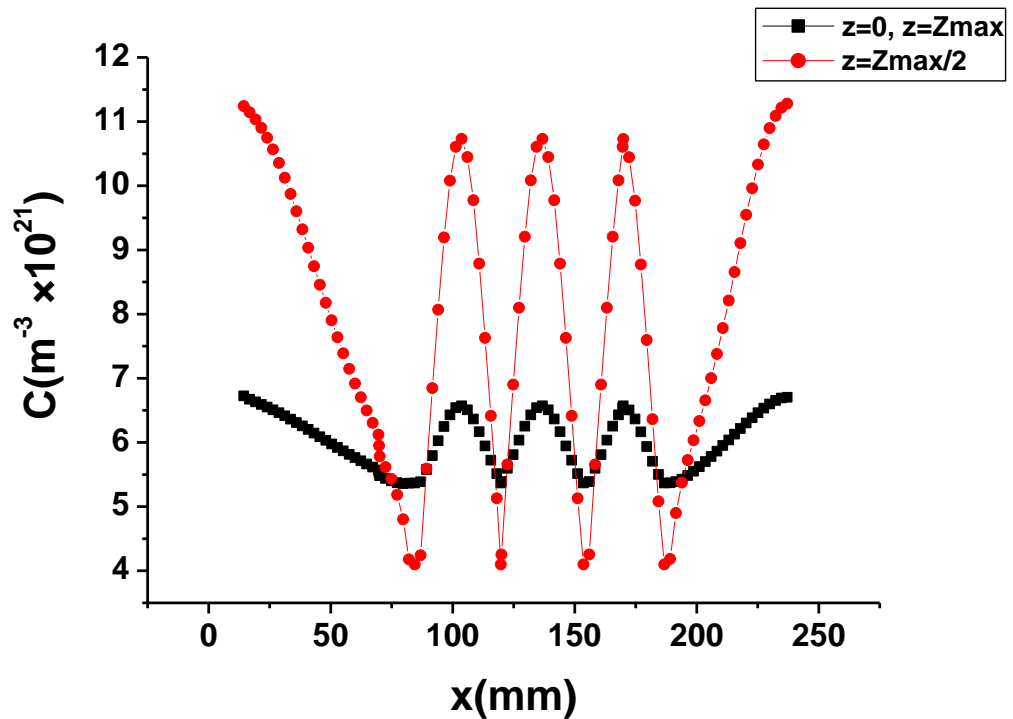
**Figure III.10 :** Distribution de la concentration de H en fonction de x pour  $n = 4$ .

### III.4.3 Concentration de $\text{CH}_4$

La figure III.11 montre les distributions de concentration de la molécule  $\text{CH}_4$  en fonction de  $z$  aux plans verticaux des filaments et aux milieux des filaments pour  $n = 3$  et pour  $n = 4$ . La figure III.12 montre les distributions de concentration de  $\text{CH}_4$  en fonction de  $x$  au plan des filaments ( $z = Z_{\text{max}} / 2$ ) pour  $n = 4$ . Les courbes ont les mêmes remarques concernant la symétrie des courbes et l'accord par rapport aux filaments et aux substrats. La comparaison entre les variations de concentrations de  $\text{CH}_4$  en fonction de  $z$  au filament pour  $n = 3$  et  $n = 4$  montre que les concentrations ont des valeurs approximatives; la différence est d'environ 1.21% à 0.73%, la concentration de pour  $n = 4$  est supérieure à celle de  $n = 3$ . Entre les filaments la concentration de  $n = 3$  est supérieure à celle de  $n = 4$ , la différence est de 4.10% à 2.31%.



**Figure III.11 :** Distribution de la concentration de CH<sub>4</sub> en fonction de z; aux milieux des filaments pour n = 3 (a) et pour n = 4 (b), aux plans verticaux des filaments pour n = 3 (c) et pour n = 4 (d).

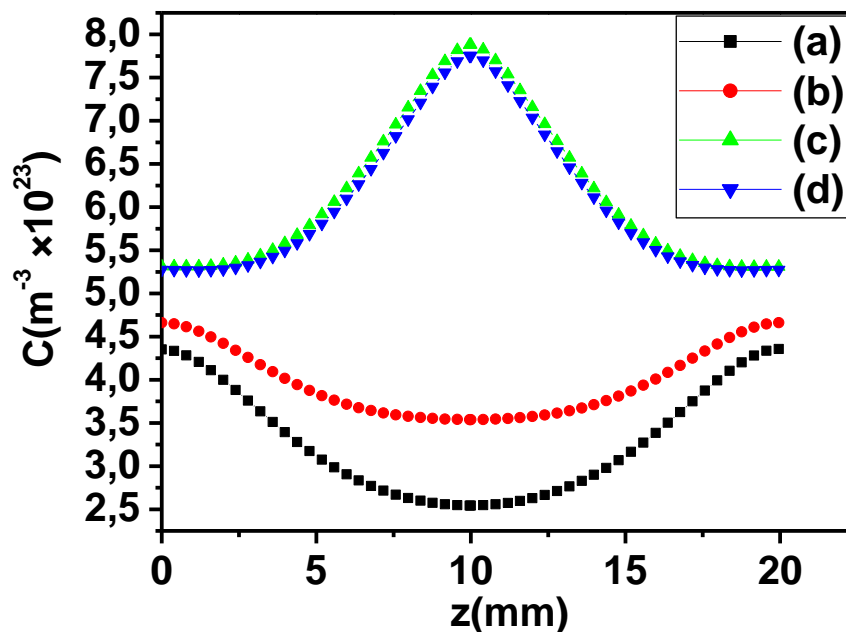


**Figure III.12 :** Distribution de la concentration de CH<sub>4</sub> en fonction de x pour n = 4.

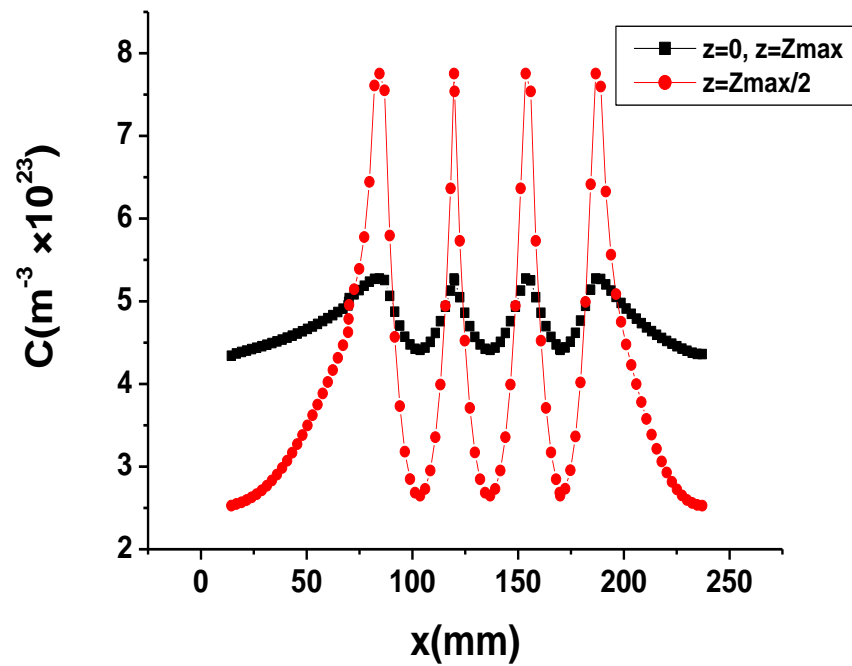


### III.4.4 Concentration de H<sub>2</sub>

La figure III.13 montre les distributions de concentration de la molécule H<sub>2</sub> en fonction de  $z$  aux plans verticaux des filaments et aux milieux des filaments pour  $n = 3$  et pour  $n = 4$ . La figure III.14 montre les distributions de concentration de H<sub>2</sub> en fonction de  $x$  au plan des filaments ( $z = Z_{\max}/2$ ) pour  $n = 4$ . Les courbes ont les mêmes remarques concernant la symétrie des courbes et l'accord par rapport aux filaments et aux substrats. La comparaison entre les variations de concentrations de H<sub>2</sub> en fonction de  $z$  au filament pour  $n = 3$  et  $n = 4$  montre que la concentration de H<sub>2</sub> pour  $n = 3$  est supérieure à celle de  $n = 4$ ; la différence est de 1.64% aux plans verticaux des filaments. Entre les filaments, les concentrations pour  $n = 4$  sont supérieures à celles pour  $n = 3$ , elles sont de 3.78% à 3.34%.

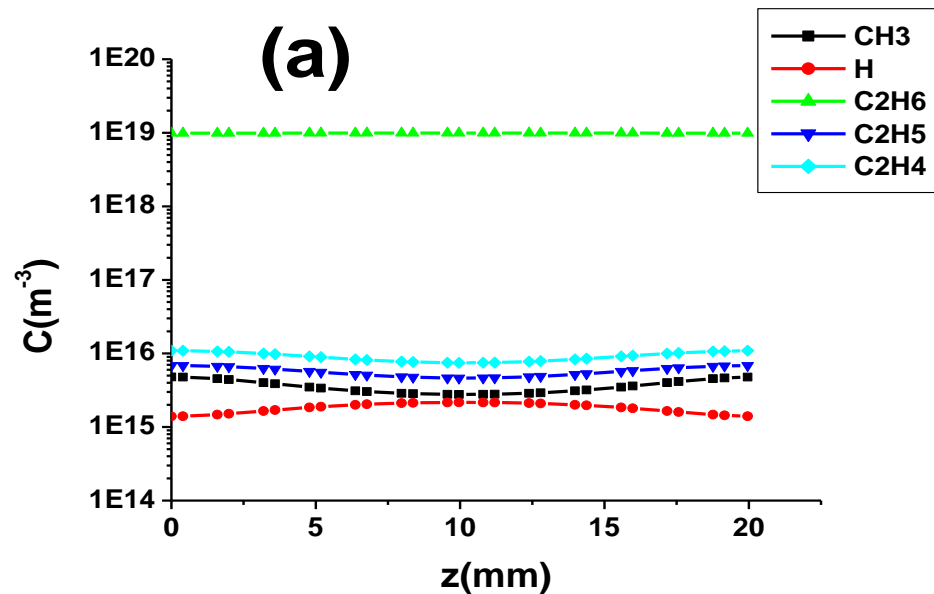


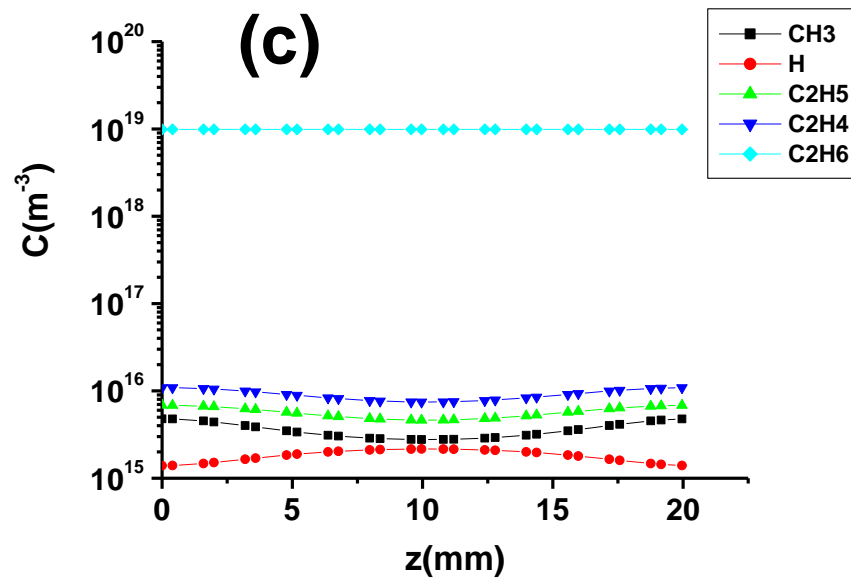
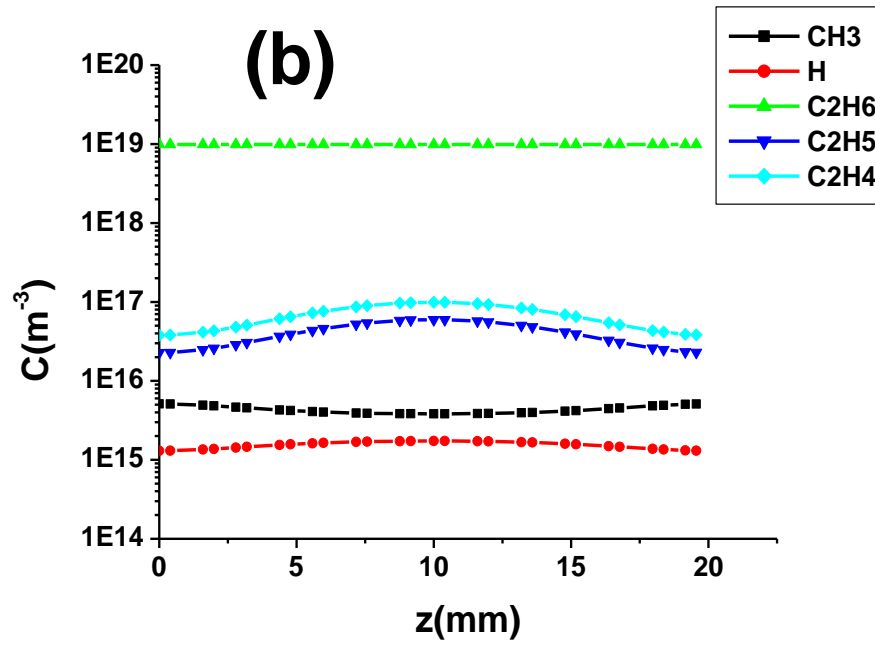
**Figure III.13 :** Distribution de la concentration de H<sub>2</sub> en fonction de  $z$ ; aux milieux des filaments pour  $n = 3$  (a) et pour  $n = 4$  (b), aux plans verticaux des filaments pour  $n = 3$  (c) et pour  $n = 4$  (d).

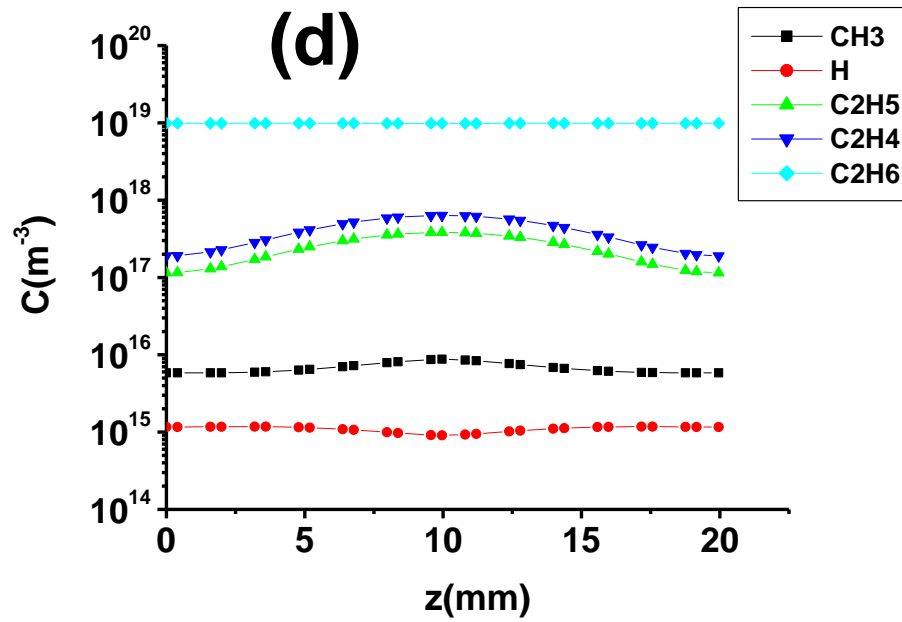


**Figure III.14 :** Distribution de la concentration de  $H_2$  en fonction de  $x$  pour  $n = 4$ .

Les figures III.15 montre les concentrations  $C_k$  des différentes molécules et radicaux en fonction de  $z$ ,  $n = 4$ , aux milieux des filaments (Figures III.15. a – c) et aux plans verticaux des filaments (Figures III.15.b – d).







**Figures III. 15 :** Concentrations  $C_k$  de molécules et de radicaux en fonction de  $z$ , pour  $n = 4$ , (a), (c) : aux milieux des filaments, (b), (d) : aux plans verticaux des filaments.

Le tableau III.2 présente la comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux milieux des filaments.

**Tableau III.2 :** Comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux milieux des filaments.

milieux des filaments	( $n = 3$ )	( $n = 4$ )
T (K)	548.20	605.03
U (mm/s)	15.35	14.89
$C_{CH_3}$ ( $m^{-3}$ )	$2.63 \times 10^{15}$	$2.77 \times 10^{15}$
$C_H$ ( $m^{-3}$ )	$0.89 \times 10^{15}$	$0.92 \times 10^{15}$
$C_{CH_2}$ ( $m^{-3}$ )	$2.55 \times 10^{23}$	$2.36 \times 10^{23}$
$C_{CH_4}$ ( $m^{-3}$ )	$3.98 \times 10^{21}$	$4.19 \times 10^{21}$
$C_{C_2H_5}$ ( $m^{-3}$ )	$1.82 \times 10^{15}$	$4.65 \times 10^{15}$

Le tableau III.3 présente la comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux plans verticaux des filaments.

**Tableau III.3 :** Comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux plans verticaux des filaments.

plans verticaux des filaments.	( $n = 3$ )	( $n = 4$ )
$C_{CH_3}$ ( $m^{-3}$ )	$8.92 \times 10^{15}$	$8.73 \times 10^{15}$
$C_H$ ( $m^{-3}$ )	$2.24 \times 10^{15}$	$2.14 \times 10^{15}$
$C_{H_2}$ ( $m^{-3}$ )	$7.93 \times 10^{23}$	$7.79 \times 10^{23}$
$C_{CH_4}$ ( $m^{-3}$ )	$11.23 \times 10^{21}$	$10.79 \times 10^{21}$
$C_{C_2H_5}$ ( $m^{-3}$ )	$4.02 \times 10^{17}$	$3.82 \times 10^{17}$

Le tableau III.4 présente la comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux  $Z_{max}/2$

**Tableau III.4 :** Comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux  $Z_{max}/2$ .

	filaments plans $n = 3, z = Z_{max}/2$	filaments plans $n = 4, z = Z_{max}/2$
$H_2$	$3.93 \times 10^{23}$	$4.10 \times 10^{23}$
$CH_4$	$7.96 \times 10^{21}$	$7.94 \times 10^{21}$
$C_2H_6$	$9.92 \times 10^{16}$	$9.88 \times 10^{18}$
$C_2H_4$	$1.34 \times 10^{17}$	$1.50 \times 10^{17}$
$C_2H_5$	$8.29 \times 10^{16}$	$94.85 \times 10^{15}$
$CH_3$	$4.23 \times 10^{15}$	$4.29 \times 10^{15}$
$H$	$1.64 \times 10^{15}$	$1.64 \times 10^{15}$
$C_2H_3$	$9.90 \times 10^8$	$947.61 \times 10^6$
$C_2H_2$	0.012	0.013

Le tableau III.5 présente la comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux  $z = 0, z = Z_{max}$

**Tableau III.5 :** Comparaison entre  $n = 3$  et  $n = 4$  aux  $z = 0, z = Z_{max}$ .

	substrats $n = 3, z = 0, z = Z_{max}$	substrats $n = 4, z = 0, z = Z_{max}$
$H_2$	$4.7210 \times 10^{23}$	$4.74 \times 10^{23}$
$CH_4$	$6.02 \times 10^{21}$	$6.70 \times 10^{21}$
$C_2H_6$	$9.92 \times 10^{16}$	$9.89 \times 10^{18}$
$C_2H_4$	$4.75 \times 10^{16}$	$5.25 \times 10^{16}$
$C_2H_5$	$2.90 \times 10^{16}$	$32.89 \times 10^{15}$
$CH_3$	$5.18 \times 10^{15}$	$5.16 \times 10^{15}$
$H$	$1.29 \times 10^{15}$	$1.28 \times 10^{15}$
$C_2H_3$	$1.15 \times 10^8$	$128.02 \times 10^6$
$C_2H_2$	0.0079	0.0081

Nous remarquons dans les figures III.15 qu'il existe un ordre en présence d'espèces différentes dans le réacteur, les molécules de  $C_2H_6$  sont dominantes aux milieux des fils pour  $n = 3$  et  $n = 4$ . Pour le troisième et quatrième ordre, il y a  $C_2H_4$  et  $C_2H_5$  avec des valeurs de concentration proches ( $10^{16} m^{-3}$  à  $10^{15} m^{-3}$ ). Aux plans verticaux des filaments les molécules de  $C_2H_4$  sont dominantes pour  $n = 3$  dans l'ordre de  $7.26 \times 10^{17} m^{-3}$  puis suivi de  $C_2H_5$  et  $C_2H_6$  de l'ordre de (de  $10^{17} m^{-3}$  à  $4.34 \times 10^{17} m^{-3}$ ).

La figure III.16 montre la distribution de concentration de  $C_2H_5$  en fonction de  $x$  au plan des filaments ( $z = Z_{max} / 2$ ) et aux substrats ( $z = 0, z = Z_{max}$ ) pour  $n = 4$ .

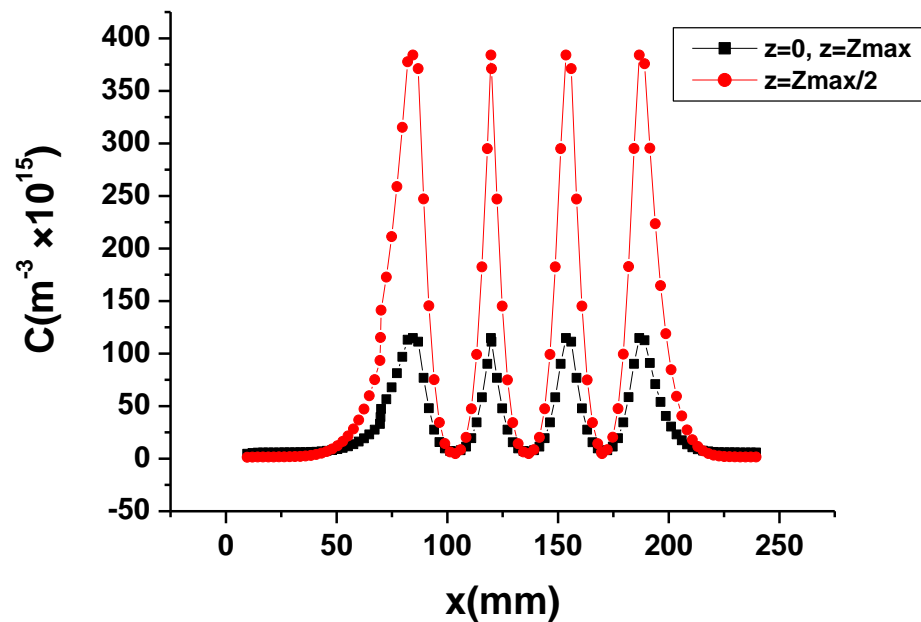


Figure III.16 : Distribution de concentration de  $C_2H_5$  en fonction de  $x$  pour  $n = 4$ .

### III.5 Les isothermes pour différentes valeurs de température et les surfaces des concentrations

Une isotherme de température est une ligne ou frontière fictive au niveau de laquelle la température est constante. Où, il est une ligne qui joint les points de température moyenne identique pour une période donnée, c'est donc une ligne ou une surface passant par des points d'égale température. Aux isothermes sont liées les températures et leurs variations ; à ces secondes mesures sont rattachées des variations de grandeurs physiques diverses, pression, position et transformation de la matière..... etc.

La définition vaut aussi les surfaces d'égales concentrations, elles sont des surfaces passant par des points d'égale les concentrations.

La figure III.17 montre les isothermes pour différentes valeurs de température pour les températures  $T_1 = 1200$  K,  $T_2 = 1300$  K,  $T_3 = 1400$  K,  $T_4 = 1500$  K,  $T_5 = 1600$  K, où (a) et (b) les représente pour  $n = 3$  et  $n = 4$ .

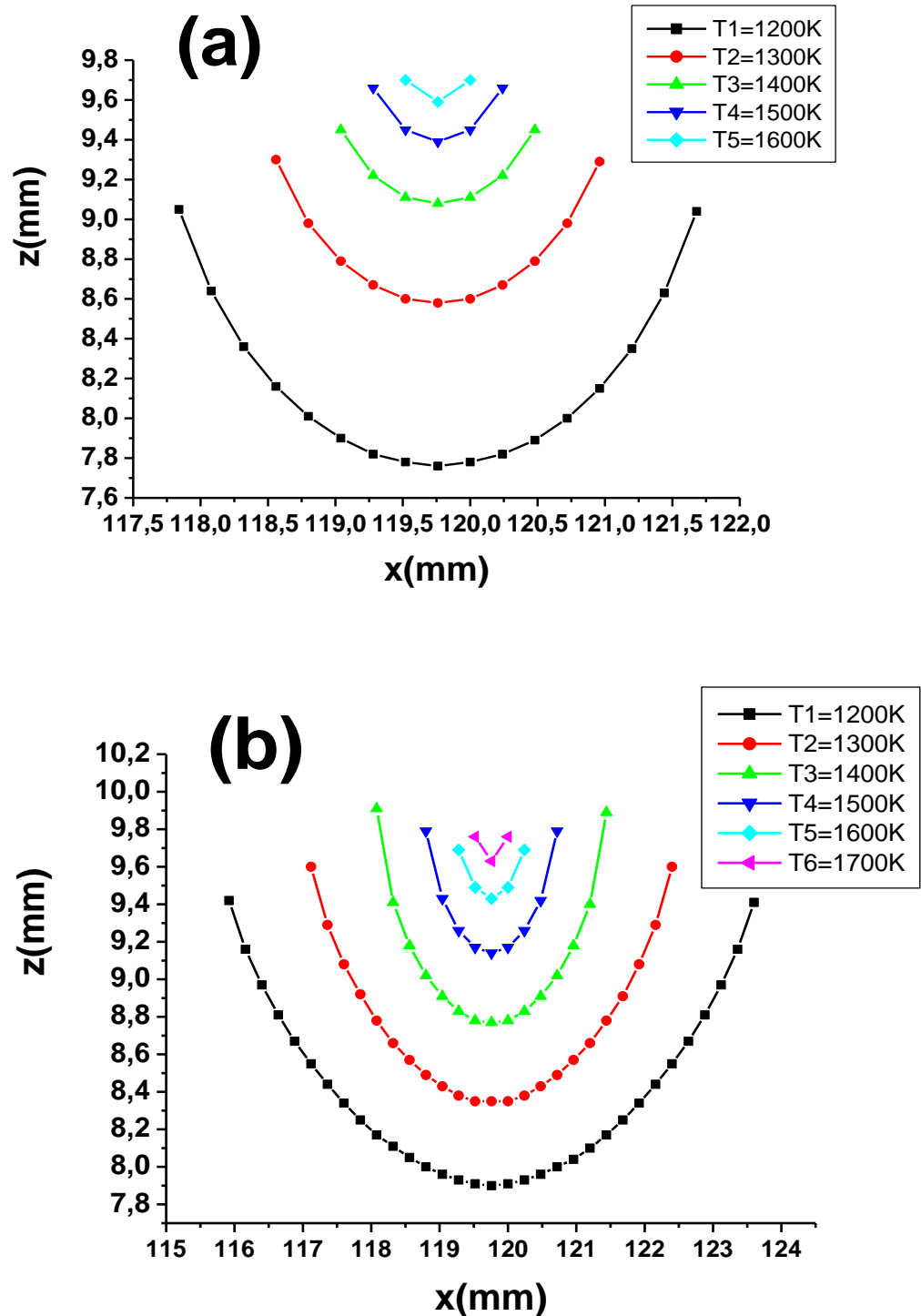
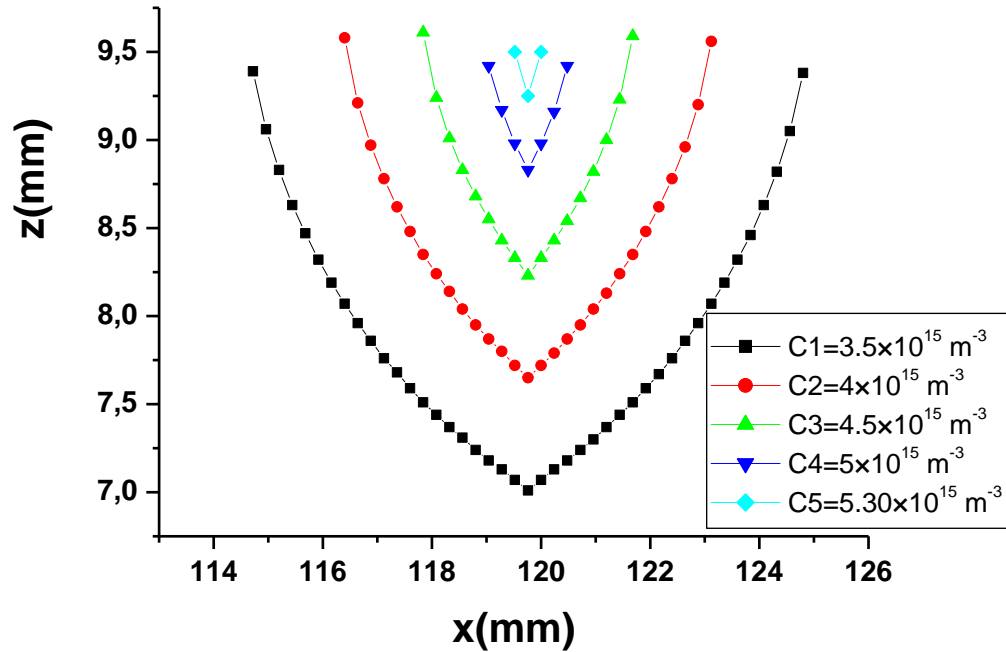


Figure III.17 : Les isothermes pour différentes valeurs de température : (a) pour  $n = 3$ , (b) pour  $n = 4$ .

La figure III.18 montre des surfaces d'égales concentrations du radical  $\text{CH}_3$  autour d'un filament chaud, dans le plan  $xz$ , pour des concentrations  $C_1 = 3.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 4 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 4.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 5.30 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ , varié en gradients le long des directions  $x$  et  $z$ .

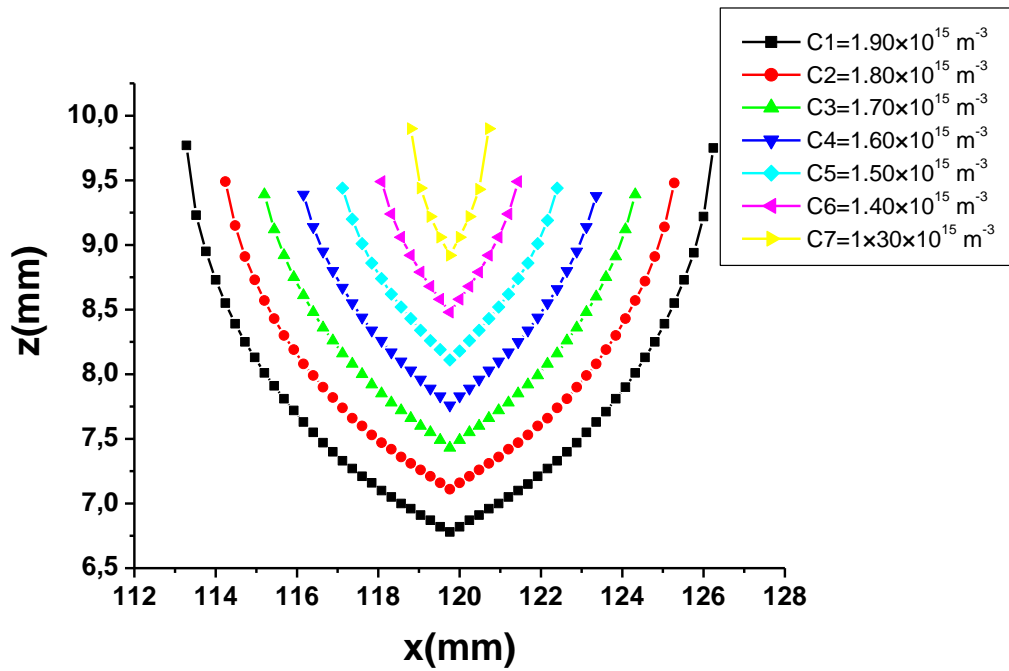
Les surfaces d'égales concentrations diminuent lorsque la section  $x$  est proche des filaments.



**Figure III.18 :** Surfaces d'égales concentrations de  $\text{CH}_3$  autour d'un filament chaud pour  $C_1 = 3.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 4 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 4.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 5.30 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ .

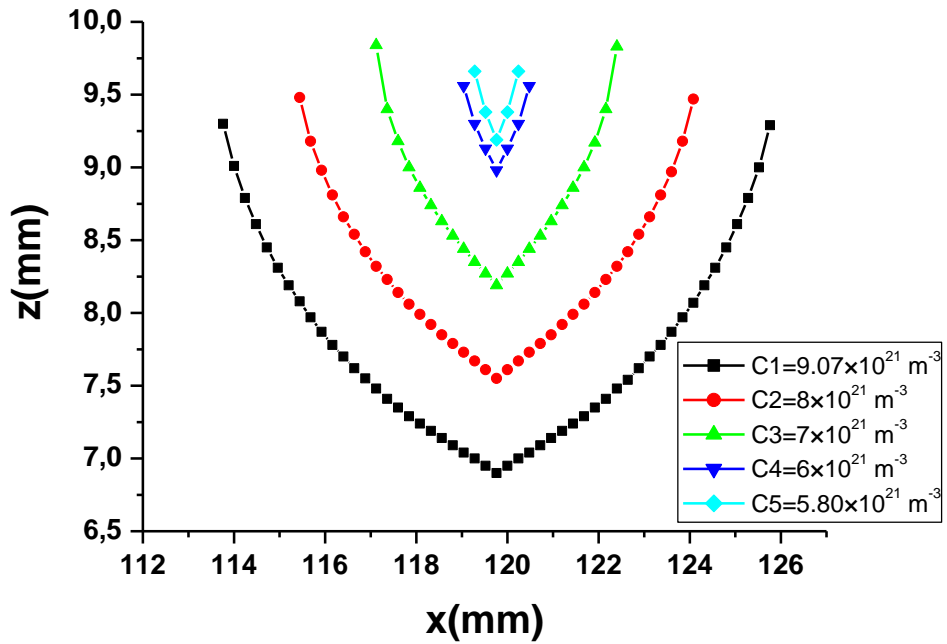
La figure III.19 montre des surfaces d'égales concentrations du radical  $\text{H}$  autour d'un filament chaud pour des concentrations  $C_1 = 1.90 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 1.80 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 1.70 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 1.60 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 1.50 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_6 = 1.40 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_7 = 1.30 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ .





**Figure III.19 :** Surfaces d'égalité de concentration de H autour d'un filament chaud pour  $C_1 = 1.90 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 1.80 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 1.70 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 1.60 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 1.50 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_6 = 1.40 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_7 = 1.30 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ .

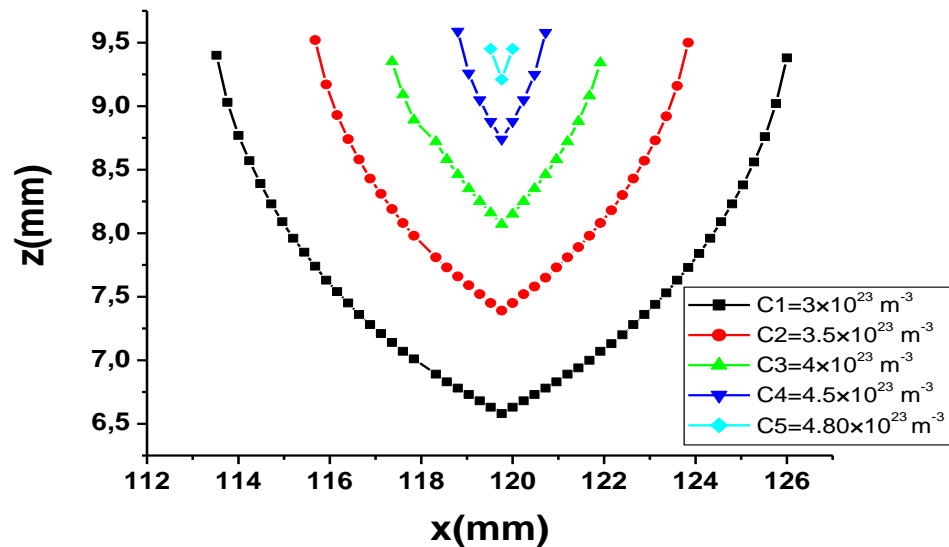
La figure III.20 montre des surfaces d'égalité de concentration de molécule  $\text{CH}_4$  autour d'un filament chaud pour les concentrations  $C_1 = 9.07 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 5.80 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  pour  $n=4$ .



**Figure III.20** : Surfaces d'égalité de concentration de  $\text{CH}_4$  autour d'un filament chaud

pour  $C_1 = 9.07 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 5.80 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ .

La figure III.21 montre des surfaces d'égalité de concentration de molécule  $\text{H}_2$  autour d'un filament chaud  $C_1 = 3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 3.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 4.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 4.80 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ .



**Figure III.21** : Surfaces d'égalité de concentration de  $\text{H}_2$  autour d'un filament chaud pour  $C_1 = 3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_2 = 3.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_3 = 4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_4 = 4.5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ,  $C_5 = 4.80 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  pour  $n = 4$ .

### III.6 Effet du mélange gazeux sur les concentrations pour $n=4$

Les figures III.22, III.23, III.24 et III.25 présentent les concentrations des molécules  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  aux milieux des filaments pour différentes concentrations du mélange gazeux de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (7.44%  $\text{CH}_4$  et 92.56%  $\text{H}_2$ ), (5%  $\text{CH}_4$  et 95%  $\text{H}_2$ ), (3.86%  $\text{CH}_4$  et 96.14%  $\text{H}_2$ ), (1%  $\text{CH}_4$  et 99%  $\text{H}_2$ ) respectivement [11].

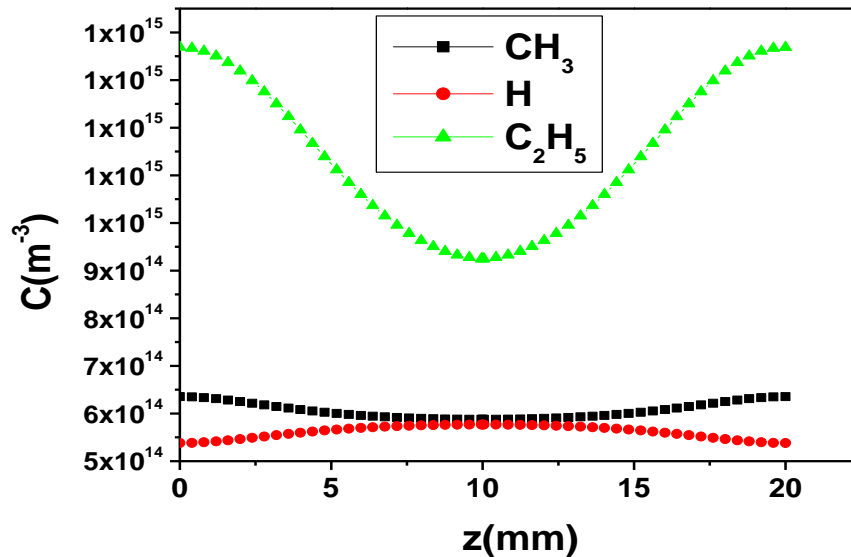


Figure III.22 : Concentration des molécules pour une concentration de  $\text{CH}_4$  de 1%.

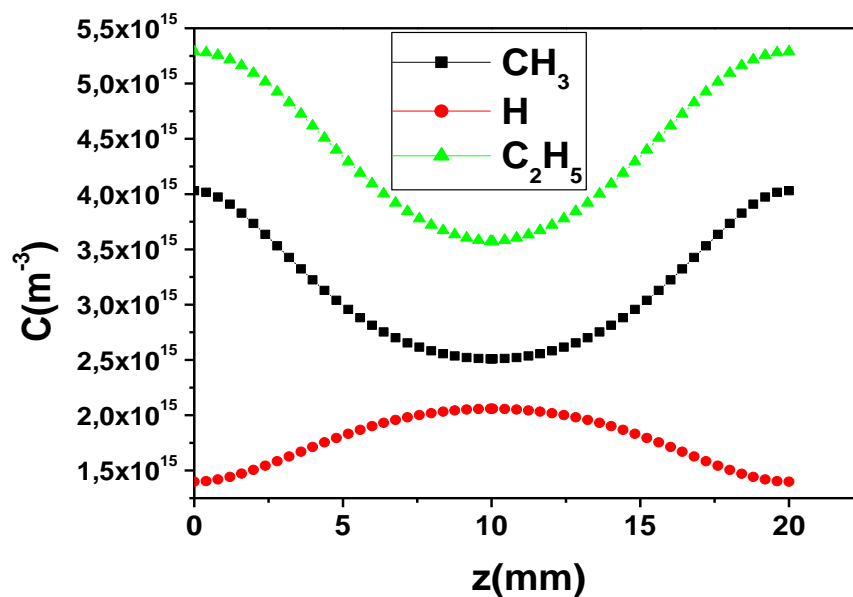


Figure III.23 : Concentration des molécules pour une concentration de  $\text{CH}_4$  de 3.86%.

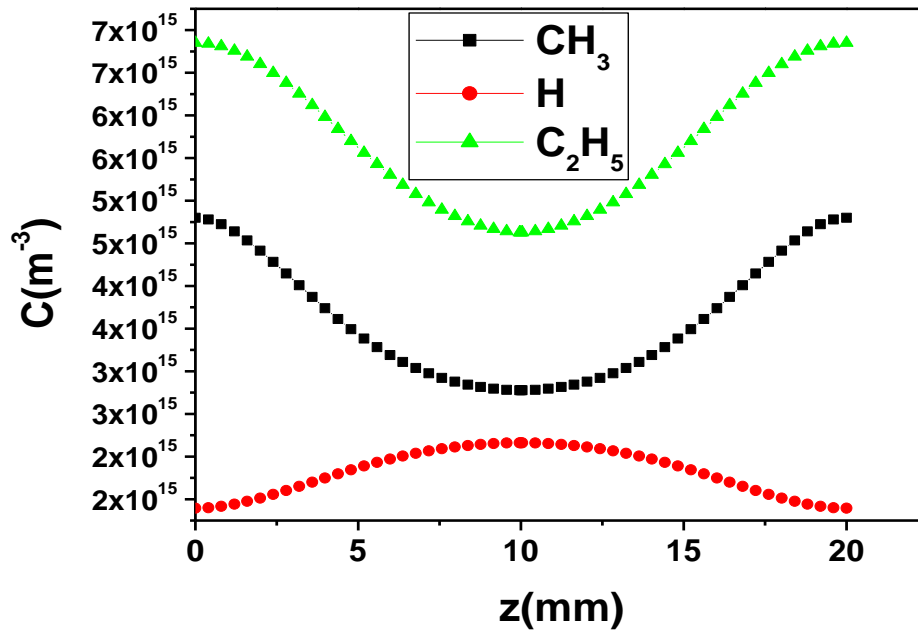


Figure III.24 : Concentration des molécules pour une concentration de  $CH_4$  de 5%.

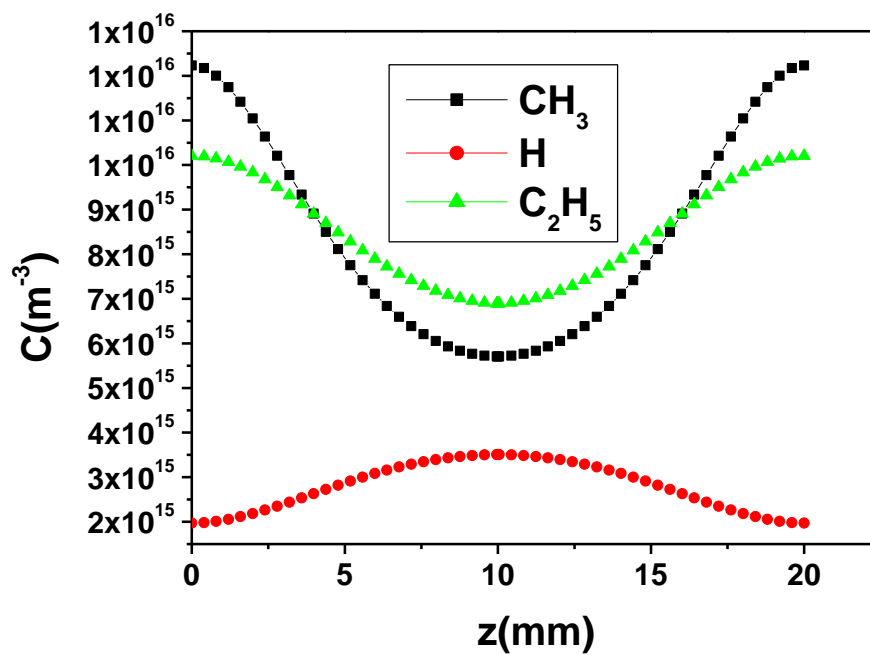


Figure III.25 : Concentration des molécules pour une concentration de  $CH_4$  de 7.44%.

Nous remarquons que les concentrations  $CH_3$  augmente avec l'augmentation mélange gazeux d'un pourcentage 8.96% à 94.2%.

Même note pour les concentrations H il augmente d'un pourcentage 83.30% à 75.47% et aussi des concentrations  $C_2H_5$  augmentent 86%.

Les figures III.26, III.27, III.28 et III.29 présentent les concentrations des molécules  $CH_3$ , H,  $C_2H_5$  aux plans verticaux des filaments pour différentes concentrations du mélange gazeux de  $CH_4/H_2$  (7.44%  $CH_4$  et 92.56%  $H_2$ ) (5%  $CH_4$  et 95%  $H_2$ ), (3.86%  $CH_4$  et 96.14%  $H_2$ ), (1%  $CH_4$  et 99%  $H_2$ ) respectivement [11].

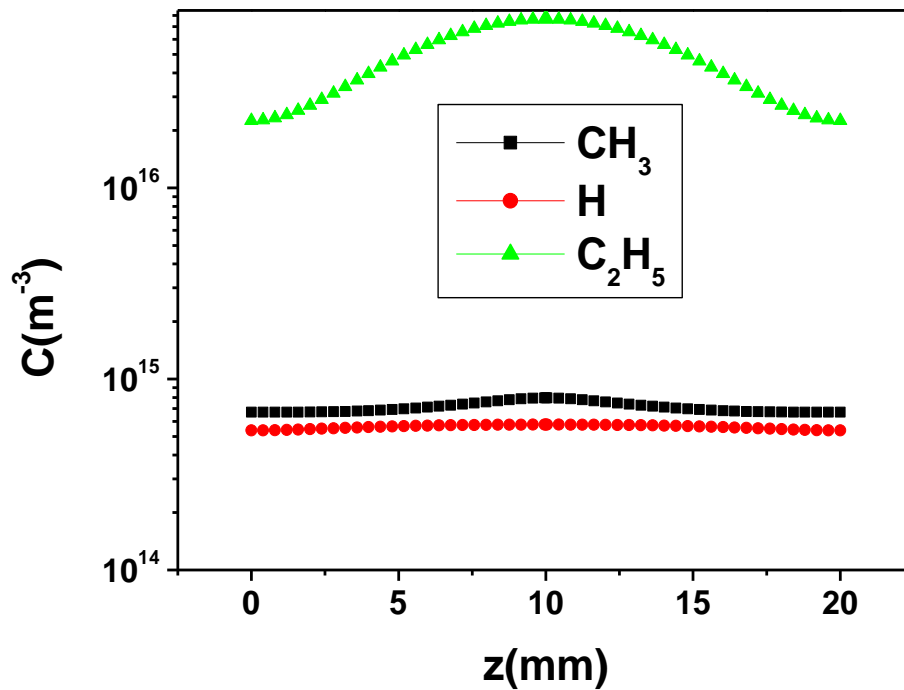


Figure III.26 : Concentration des molécules pour une concentration de  $CH_4$  de 1%.

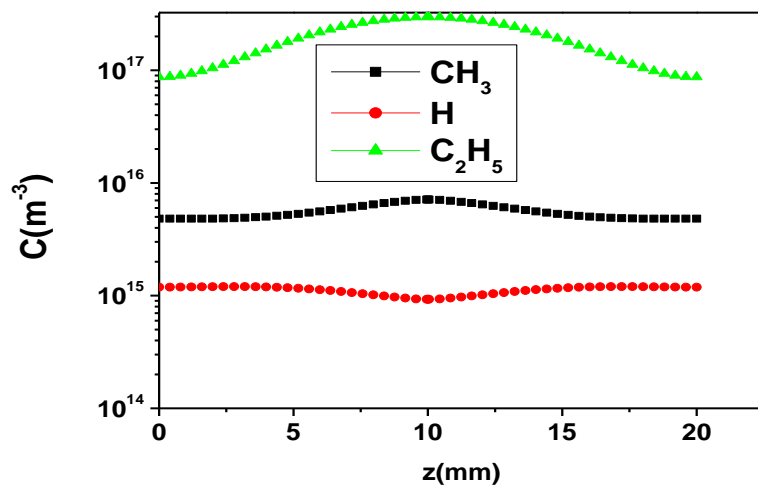


Figure III.27 : Concentration des molécules pour une concentration de  $CH_4$  de 3.86%.

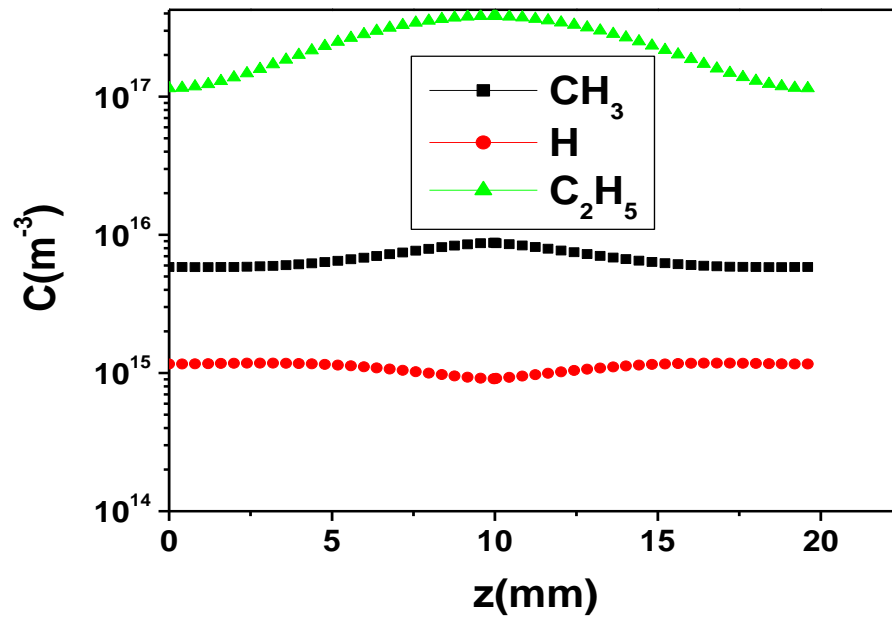


Figure III.28 : Concentration des molécules pour une concentration de  $\text{CH}_4$  de 5%.

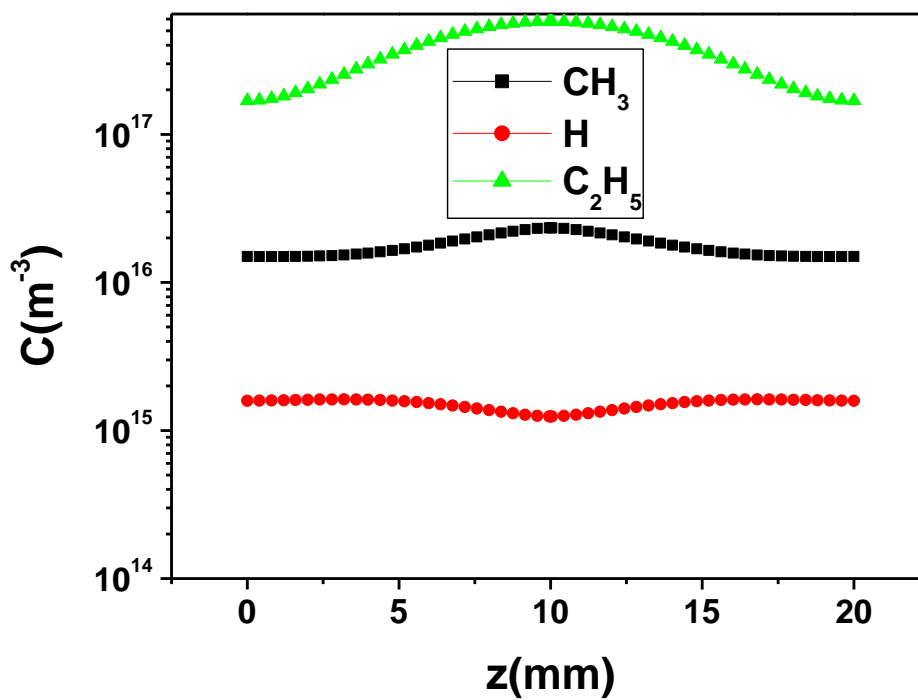


Figure III.29 : Concentration des molécules pour une concentration de  $\text{CH}_4$  de 7.44%.

Nous remarquons que les concentrations  $\text{CH}_3$  augmente avec l'augmentation mélange gazeux d'un pourcentage 95 % à 96 %.

Même note pour les concentrations H il augmente d'un pourcentage 52 % à 67% et aussi des concentrations  $\text{C}_2\text{H}_5$  augmentent 85% à 87%.

Généralement on remarque qu'avec une augmentation du mélange gazeux les concentrations augmentent considérablement aux milieux des filaments et aux plans verticaux des filaments.

Les figures III.30, III.31, III.32 et III.33 présentent les concentrations des molécules  $\text{CH}_3$ , H,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  aux milieux des filaments pour différentes concentrations du mélange gazeux de (7.44%  $\text{CH}_4$  et 92.56%  $\text{H}_2$ ) (5%  $\text{CH}_4$  et 95%  $\text{H}_2$ ), (3.86%  $\text{CH}_4$  et 96.14%  $\text{H}_2$ ), (1%  $\text{CH}_4$  et 99%  $\text{H}_2$ ) respectivement [11].

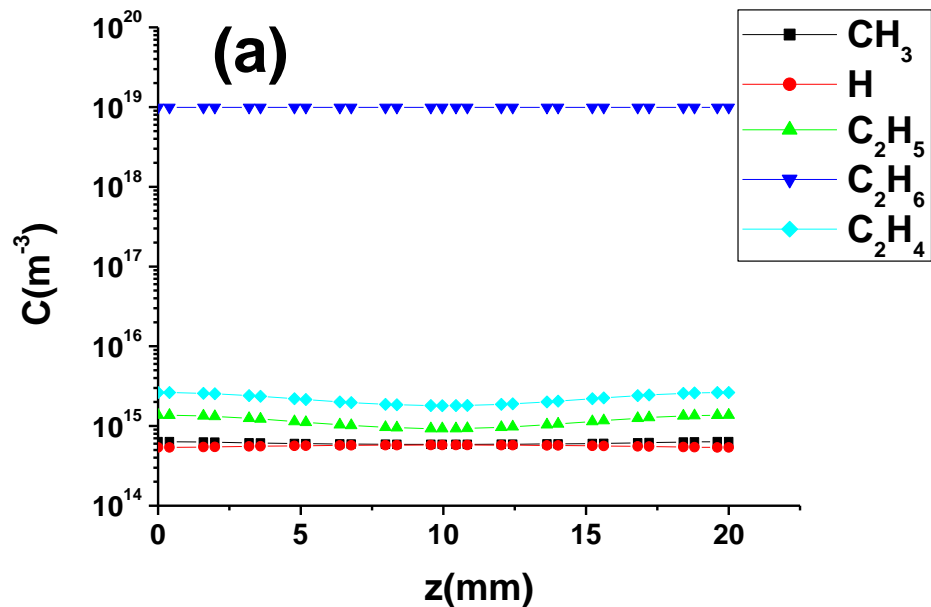


Figure III.30 : Concentration des molécules pour une concentration de  $\text{CH}_4$  de 1%.

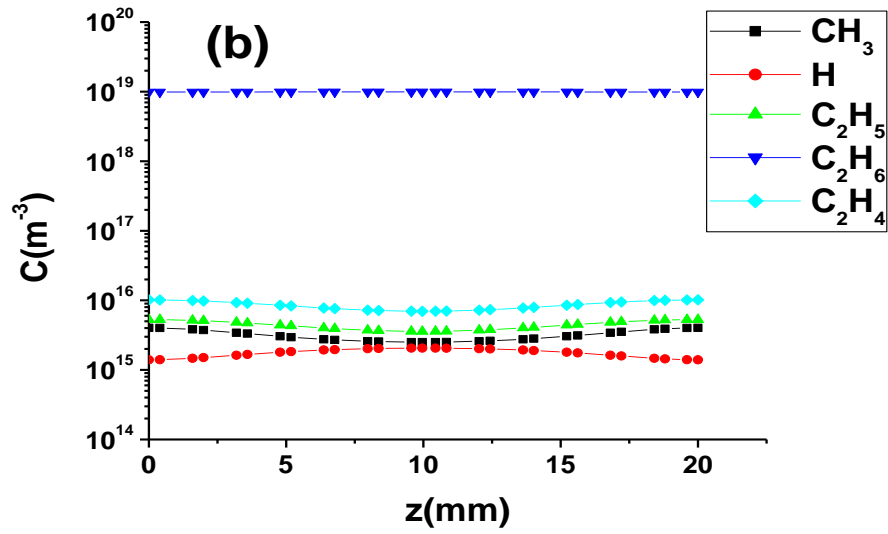


Figure III.31 : Concentration des molécules pour une concentration de CH<sub>4</sub> de 3.86%.

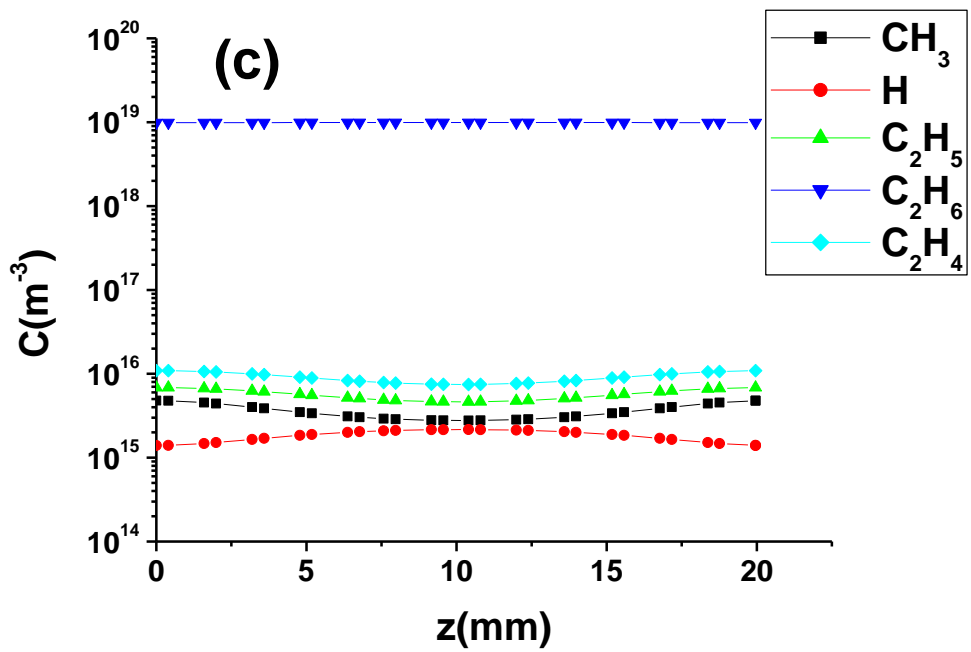


Figure III.32 : Concentration des molécules pour une concentration de CH<sub>4</sub> de 5%.



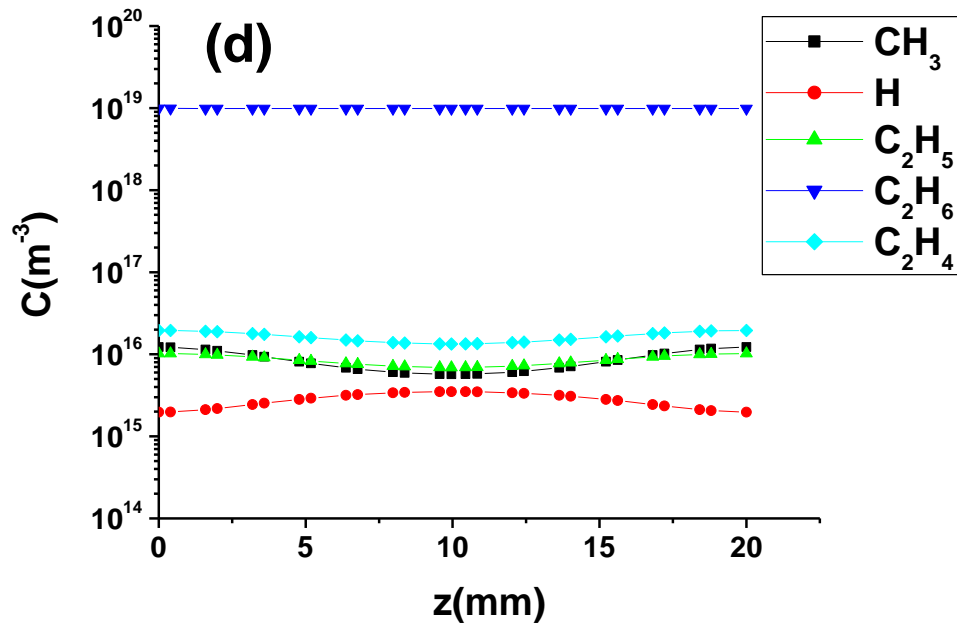


Figure III.33 : Concentration des molécules pour une concentration de  $CH_4$  de 7.44%.

Les figures III.34, III.35, III.36 et III.37 présentent les concentrations des molécules  $CH_3$ ,  $H$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  aux plans verticaux des filaments pour différentes concentrations du mélange gazeux de  $CH_4/H_2$  (7.44%  $CH_4$  et 92.56%  $H_2$ ) (5%  $CH_4$  et 95%  $H_2$ ), (3.86%  $CH_4$  et 96.14%  $H_2$ ), (1%  $CH_4$  et 99%  $H_2$ ) respectivement [11].

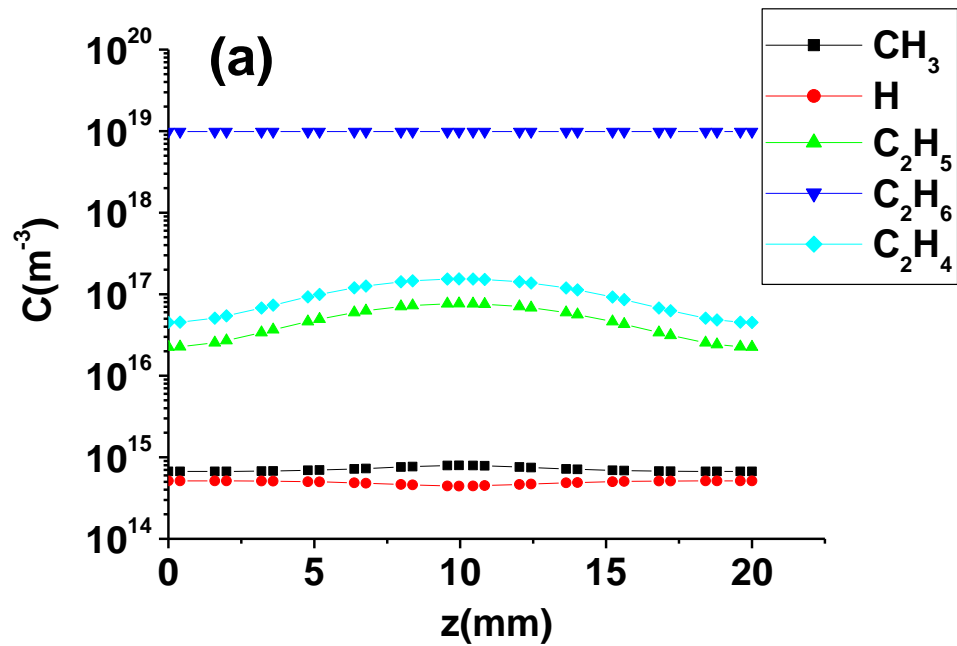


Figure III.34: Concentration des molécules pour une concentration de  $CH_4$  de 1%.

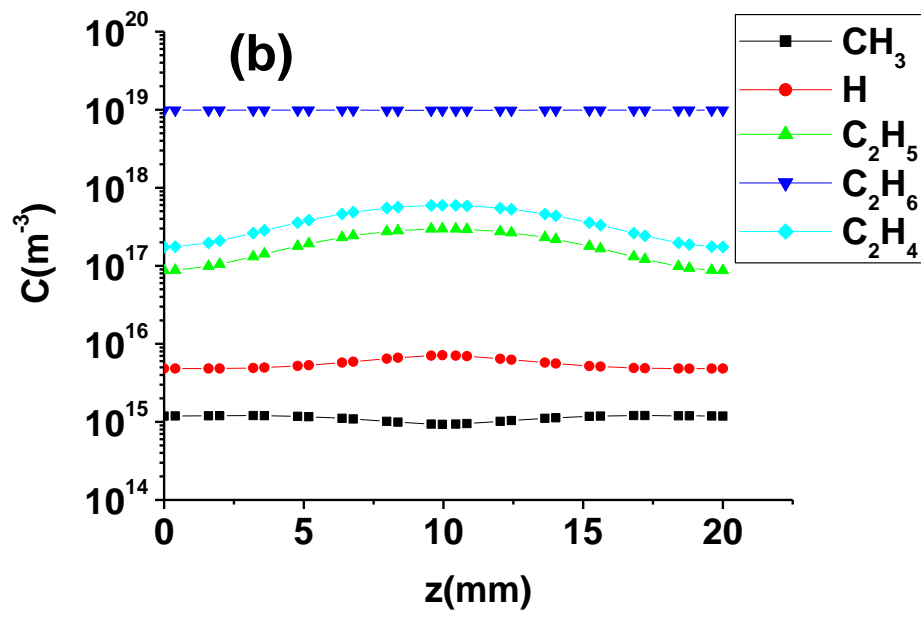


Figure III.35 : Concentration des molécules pour une concentration de CH<sub>4</sub> de 3.86%.

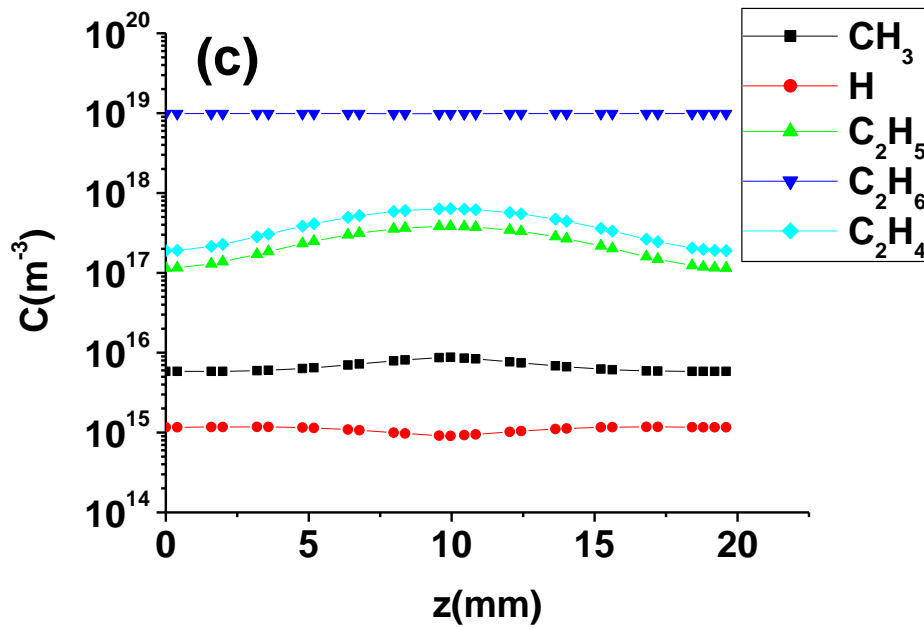
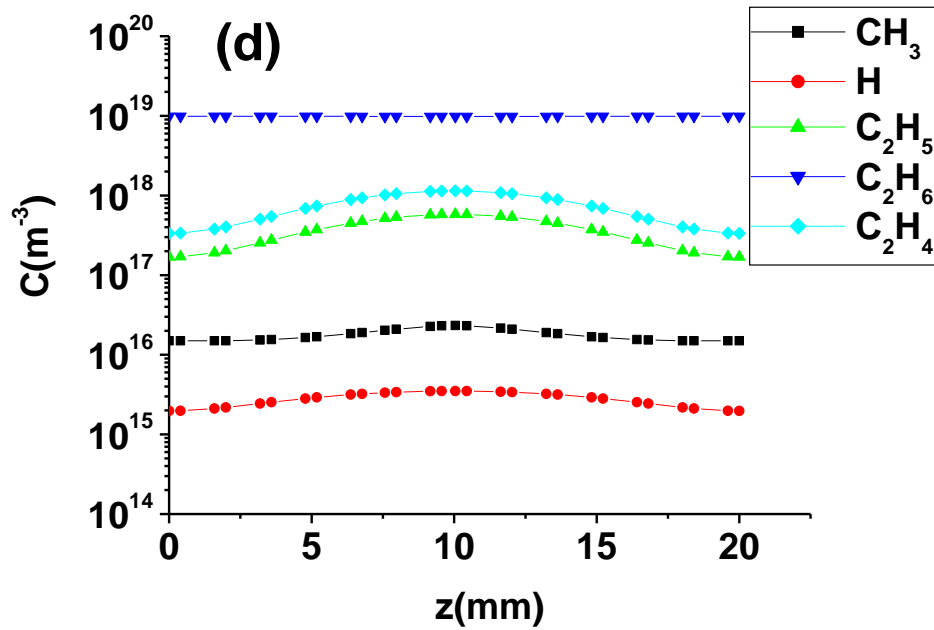


Figure III.36 : Concentration des molécules pour une concentration de CH<sub>4</sub> de 5%.



**Figure III.37** : Concentration des molécules pour une concentration de  $\text{CH}_4$  de 7.44%.

Nous remarquons que les concentrations ces espèces  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , diminuent aux milieux des filaments et aux plans verticaux des filaments avec flux  $\text{CH}_4$  montant, en raison de la pression constante. Le temps de séjour des différentes espèces diminue lorsque le débit d'entrée de  $\text{CH}_4$  augmente. Lorsque le temps de séjour de l'espèce diminue, les molécules sont pompées plus rapidement hors du réacteur [55].

Le tableau III.6 montre les valeurs des concentrations des radicaux pour différentes valeurs du mélange gazeux à proximité des substrats  $z=0$ ,  $z=Z_{\max}$

**Tableau III.6** : Valeurs moyennes des concentrations des radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  à proximité des substrats  $z=0$ ,  $z=Z_{\max}$  pour les différentes valeurs du mélange gazeux.

$\text{H}_2\%$	99%	96.14%	95%	92.56%
$\text{CH}_4 \%$	1%	3.86%	5 %	7.44%
$C_{\text{CH}_3\text{moy}} (\text{m}^{-3})$	$6.5 \times 10^{14}$	$4.36 \times 10^{15}$	$5.16 \times 10^{15}$	$1.33 \times 10^{16}$
$C_{\text{Hmoy}} (\text{m}^{-3})$	$5.28 \times 10^{14}$	$1.41 \times 10^{15}$	$1.28 \times 10^{15}$	$1.77 \times 10^{16}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{ moy}} (\text{m}^{-3})$	$5.98 \times 10^{15}$	$2.63 \times 10^{16}$	$3.28 \times 10^{16}$	$5.08 \times 10^{16}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{ moy}} (\text{m}^{-3})$	$1.35 \times 10^{16}$	$5.20 \times 10^{16}$	$5.25 \times 10^{16}$	$9.99 \times 10^{16}$

Les concentrations  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  augmentent avec l'augmentation du mélange gazeux, pour les concentrations de  $\text{CH}_3$  augmentent de 1% à 7.44% au taux de 95%

Pour les concentrations de H augmentent de 1% à 7.44% au taux de 97%. Pour les concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> augmentent de 1% à 7.44 % au taux de 88.2%. Pour les concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmentent de 1% à 7.44 % au taux de 86.5%.

Le tableau III.7 montre les valeurs des concentrations des radicaux pour différentes valeurs du mélange gazeux à proximité plans des filaments  $z = Z_{\max}/2$ .

**Tableau III.7 :** Valeurs moyennes des concentrations des radicaux H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> à proximité plans des filaments  $z = Z_{\max}/2$  pour les différentes valeurs du mélange gazeux.

H <sub>2</sub> %	99%	96.14%	95%	92.56%
CH <sub>4</sub> %	1%	3.86%	5 %	7.44%
C <sub>CH<sub>3</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	$6.36 \times 10^{14}$	$3.83 \times 10^{15}$	$4.29 \times 10^{15}$	$1.11 \times 10^{16}$
C <sub>Hmoy</sub> (m <sup>-3</sup> )	$5.42 \times 10^{14}$	$1.58 \times 10^{15}$	$1.64 \times 10^{15}$	$2.38 \times 10^{15}$
C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	$1.72 \times 10^{16}$	$7.74 \times 10^{16}$	$9.48 \times 10^{16}$	$1.50 \times 10^{17}$
C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	$3.99 \times 10^{16}$	$1.54 \times 10^{17}$	$1.50 \times 10^{17}$	$2.96 \times 10^{17}$

Les concentrations CH<sub>3</sub>, H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmentent avec l'augmentation du mélange gazeux, pour les concentrations de CH<sub>3</sub> augmentent de 1% à 7.44% au taux de 94%.

Pour les concentrations de H augmentent de 1% à 7.44 % au taux de 72.2%, pour les concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> augmentent de 1% à 7.44% au taux de 88.5%, pour les concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmentent de 1% à 7.44 % au taux de 86.5%.

### III.7 Effet de la température de substrat sur les concentrations pour n= 4

La température du substrat est l'un des nombreux paramètres qui influencent les profils de concentration des espèces et taux de croissance. Ce qui suit sont les changements dans les concentrations que le changement des températures de substrat  $T_{\text{sub}} = 500\text{K}, T_{\text{sub}} = 800\text{K}, T_{\text{sub}} = 1173\text{K}, T_{\text{sub}} = 1400\text{K}$ .

Le tableau III.8 montre les valeurs des concentrations des radicaux pour différentes valeurs de température du substrat à proximité des substrats  $z=0, z=Z_{\max}$

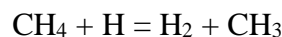
**Tableau III.8 :** Valeurs moyennes des concentrations des radicaux CH<sub>3</sub>, H, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> à proximité des substrats z=0, z=Z<sub>max</sub> pour les différentes valeurs de température du substrat.

	T <sub>sub</sub> =500K	T <sub>sub</sub> =800K	T <sub>sub</sub> =1173K	T <sub>sub</sub> =1400K
C <sub>CH<sub>3</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	2.74×10 <sup>15</sup>	3.27×10 <sup>15</sup>	5.16×10 <sup>15</sup>	6.86×10 <sup>15</sup>
C <sub>Hmoy</sub> (m <sup>-3</sup> )	2.22×10 <sup>15</sup>	1.89×10 <sup>15</sup>	1.28×10 <sup>15</sup>	1.05×10 <sup>15</sup>
C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	2.47×10 <sup>16</sup>	2.95×10 <sup>16</sup>	3.28×10 <sup>16</sup>	6.17×10 <sup>16</sup>
C <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	4.86×10 <sup>16</sup>	4.87×10 <sup>16</sup>	5.25×10 <sup>16</sup>	1.01×10 <sup>17</sup>
C <sub>CH<sub>4</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	1.12×10 <sup>22</sup>	9.27×10 <sup>22</sup>	5.95×10 <sup>21</sup>	4.80×10 <sup>21</sup>
C <sub>H<sub>2</sub>moy</sub> (m <sup>-3</sup> )	2.56×10 <sup>23</sup>	3.06×10 <sup>23</sup>	4.77×10 <sup>23</sup>	6.16×10 <sup>23</sup>

Les concentrations CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmentent avec l'augmentation de la température du substrat, comme il a été trouvé dans [60].

A. Yankelevich et al. [60] ont montré que la concentration de CH<sub>3</sub> augmentait de 26% pour une température du substrat variant de T<sub>sub</sub> = 137 K à T<sub>sub</sub> = 973 K. Dans notre travail, nous remarquons aussi que la concentration CH<sub>3</sub> augmente de 60% pour une variation de la température du substrat de 500 K à 1400K ; l'augmentation est plus élevée. Ceci est en accord avec les résultats de E.J. Corat et D. G. Goodwin [61] ; où ils ont constaté que la concentration de CH<sub>3</sub> augmente avec l'augmentation de la température du substrat de 700 à 1000 K. Ceci est à voir pour une augmentation de la température du gaz, à partir du chauffage du substrat, modifiant les valeurs des constantes de vitesse d'équilibre [62].

En tant que réaction principale pour produire le radical de méthyle



Dans cette réaction, l'une des espèces actives qui participent le plus souvent principalement à la réaction de surface peuvent être les atomes d'hydrogène du radical méthyle [63].

La concentration de CH<sub>3</sub> se lie à la concentration d'hydrogène atomique et de méthane.

Pour les concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> augmentant de T<sub>sub</sub>=500K à T<sub>sub</sub>=1400K de 59%.

La concentration d'hydrogène près du substrat diminue avec l'augmentation de la température du substrat. Il diminue de T<sub>sub</sub>=500K à T<sub>sub</sub>=1400K de 52.72%

La concentration CH<sub>4</sub> diminue lorsque le substrat se réchauffe de T<sub>sub</sub>= 500K à T<sub>sub</sub>= 1400K de 57%, et c'est ce qu'a trouvé [61,64], pour les concentrations de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmentent de T<sub>sub</sub>= 500K à T<sub>sub</sub>= 1400K de 51%.

Le tableau III.9 montre les valeurs des concentrations des radicaux pour différentes valeurs de température du substrat à z = Z<sub>max</sub>/2.

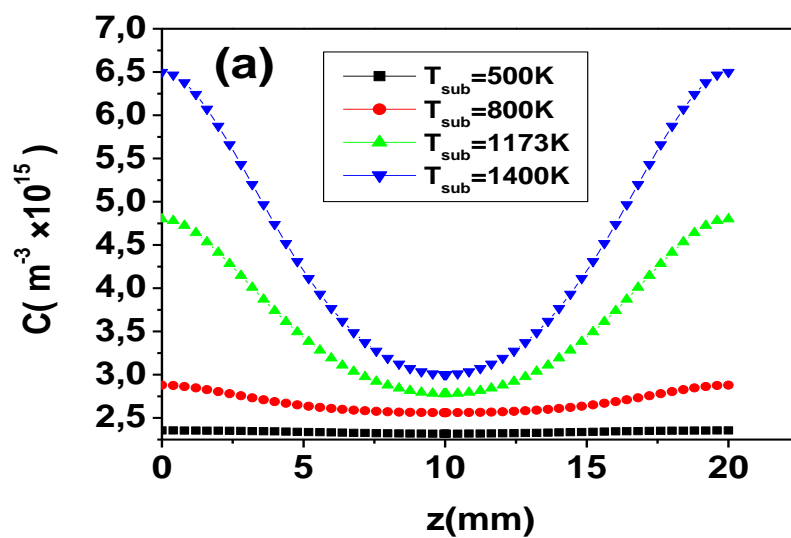
**Tableau III.9** : Valeurs moyennes des concentrations des radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  à  $z=Z_{\text{max}}/2$  pour les différentes valeurs de température du substrat.

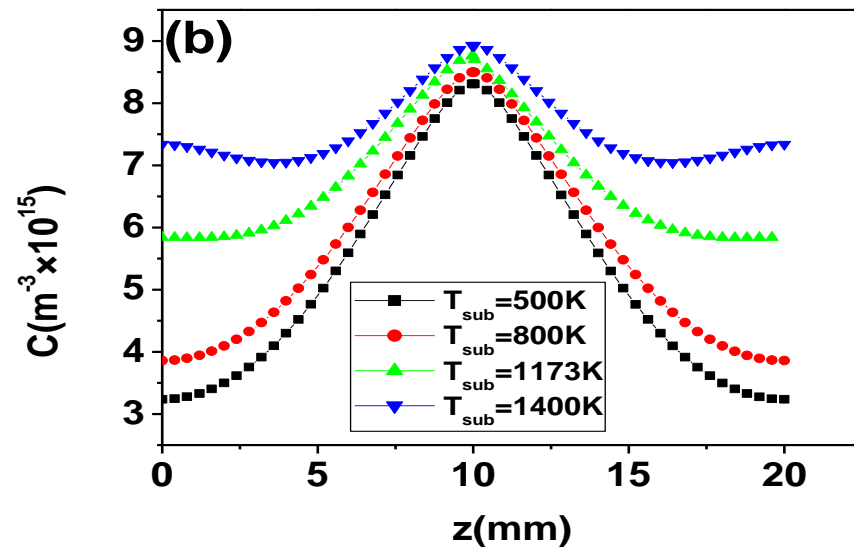
	$T_{\text{sub}}=500\text{K}$	$T_{\text{sub}}=800\text{K}$	$T_{\text{sub}}=1173\text{K}$	$T_{\text{sub}}=1400\text{K}$
$C_{\text{CH}_3\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$4.04 \times 10^{15}$	$4.25 \times 10^{15}$	$4.29 \times 10^{15}$	$4.92 \times 10^{15}$
$C_{\text{Hmoy}}(\text{m}^{-3})$	$1.79 \times 10^{15}$	$1.72 \times 10^{15}$	$1.64 \times 10^{15}$	$1.49 \times 10^{14}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$8.65 \times 10^{16}$	$1.03 \times 10^{17}$	$1.05 \times 10^{17}$	$1.13 \times 10^{17}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$1.71 \times 10^{17}$	$1.71 \times 10^{17}$	$1.50 \times 10^{17}$	$1.83 \times 10^{17}$
$C_{\text{CH}_4\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$8.80 \times 10^{21}$	$8.37 \times 10^{21}$	$7.61 \times 10^{21}$	$7.15 \times 10^{21}$
$C_{\text{H}_2\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$3.52 \times 10^{23}$	$3.89 \times 10^{23}$	$4.22 \times 10^{23}$	$4.46 \times 10^{23}$

Nous remarquons dans le tableau III.9 que les concentrations  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  augmentent avec l'augmentation de la température du substrat, pour les concentrations de  $\text{CH}_3$  augmentant de  $T_{\text{sub}}=500\text{K}$  à  $T_{\text{sub}}=1400\text{K}$  de 17.82%, pour les concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_5$  augmentant de  $T_{\text{sub}}=500\text{K}$  à  $T_{\text{sub}}=1400\text{K}$  de 23.45%.

Les concentrations  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_4$  diminue avec l'augmentation de la température du substrat, pour les concentrations de  $\text{H}$  diminue de  $T_{\text{sub}}=500\text{K}$  à  $T_{\text{sub}}=1400\text{K}$  de 91.67%, pour les concentrations de  $\text{CH}_4$  diminue de  $T_{\text{sub}}=500\text{K}$  à  $T_{\text{sub}}=1400\text{K}$  de 18.75%, pour les concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_4$  augmentant de  $T_{\text{sub}}=500\text{K}$  à  $T_{\text{sub}}=1400\text{K}$  de 6.55%.

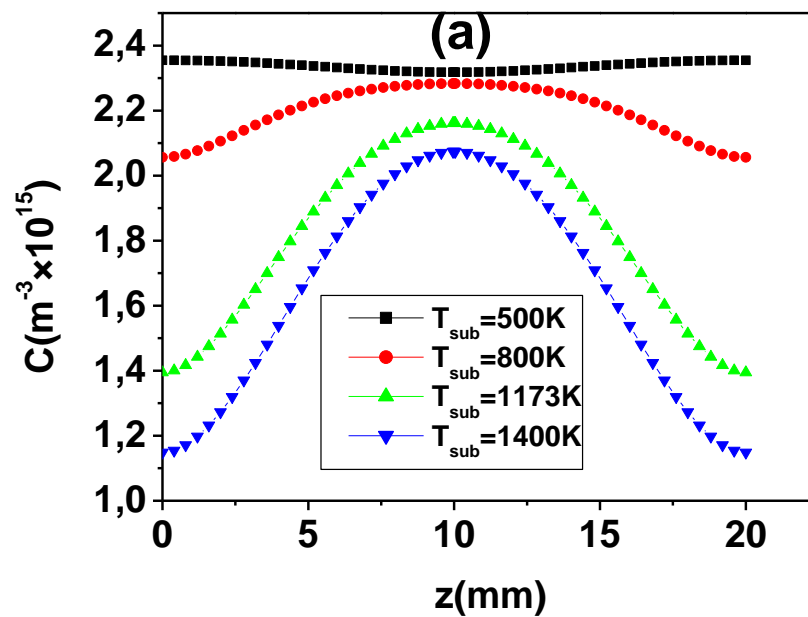
Les figures III.38 présentent les concentrations des molécules  $\text{CH}_3$  pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

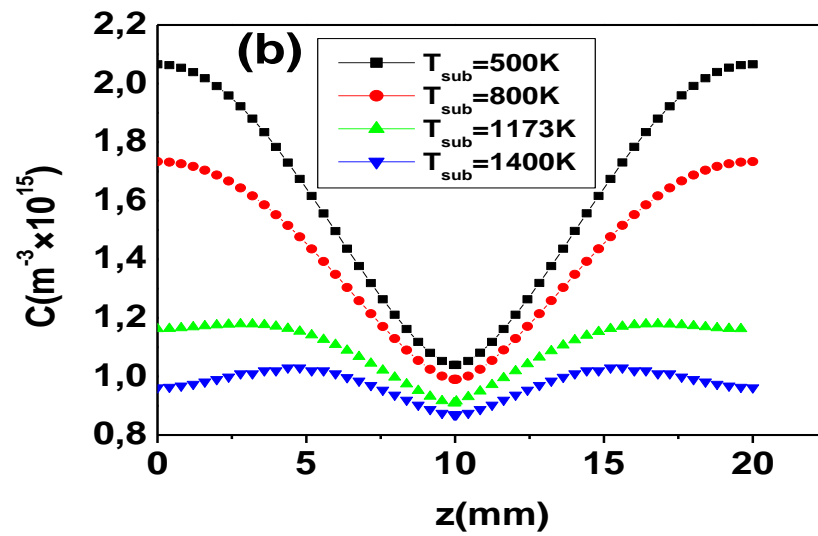




**Figure III.38** : Concentration des molécules  $\text{CH}_3$  pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

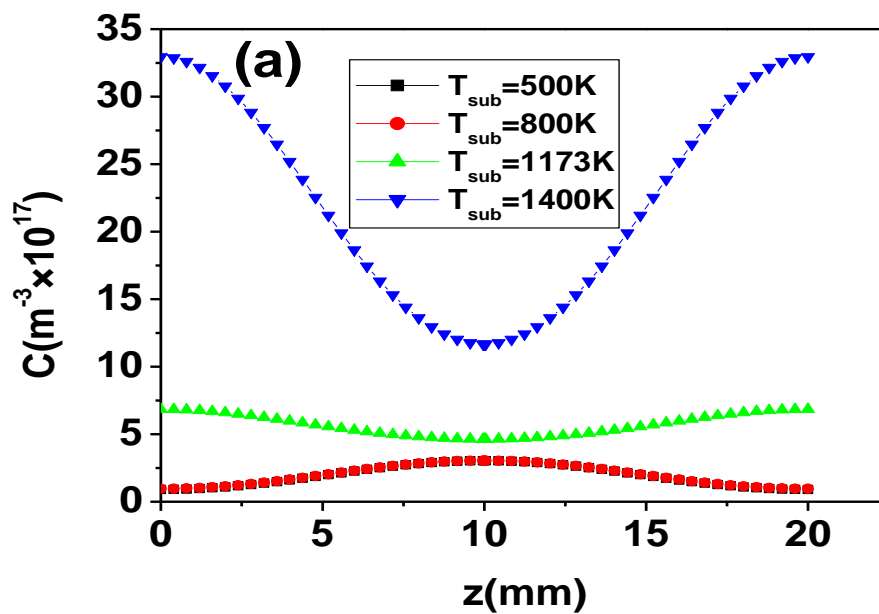
Les figures III.39 présentent les concentrations des molécules H pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.



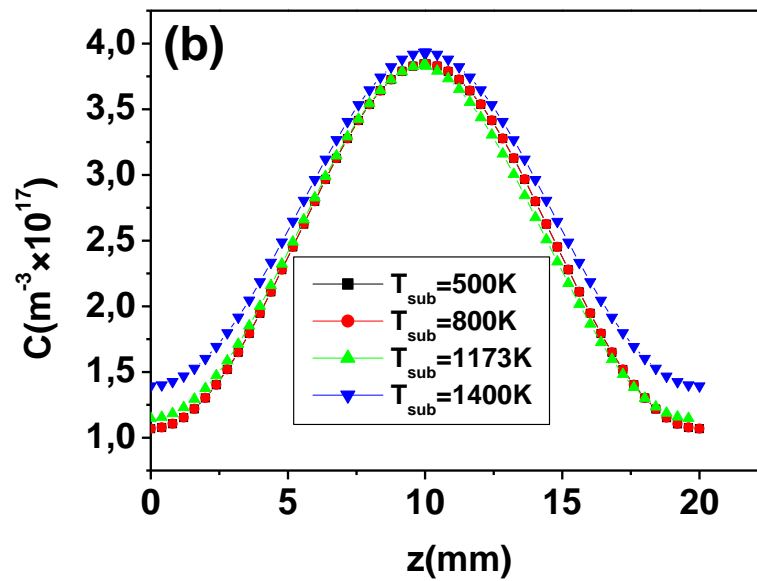


**Figure III.39** : Concentration des molécules H pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

Les figures III.40 présentent les concentrations des molécules  $\text{C}_2\text{H}_5$  pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

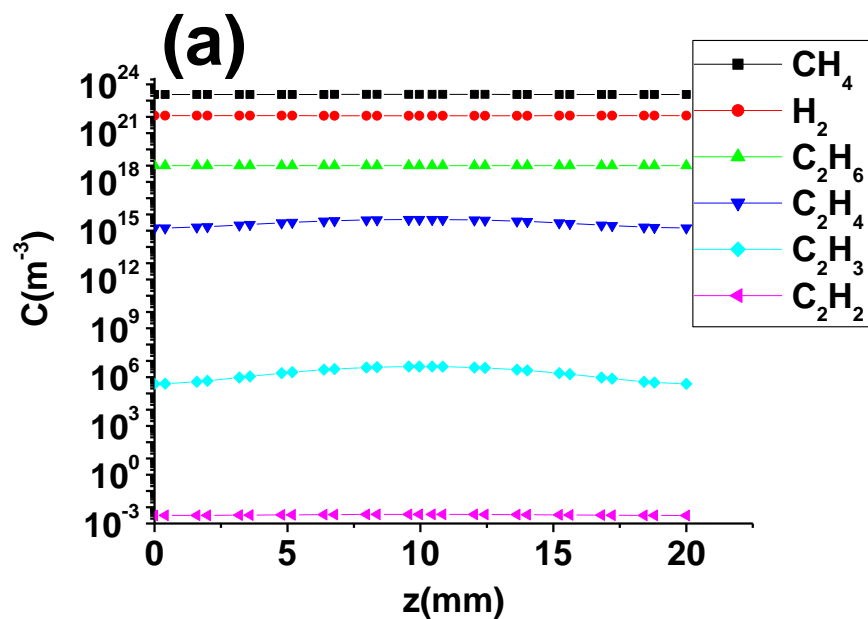


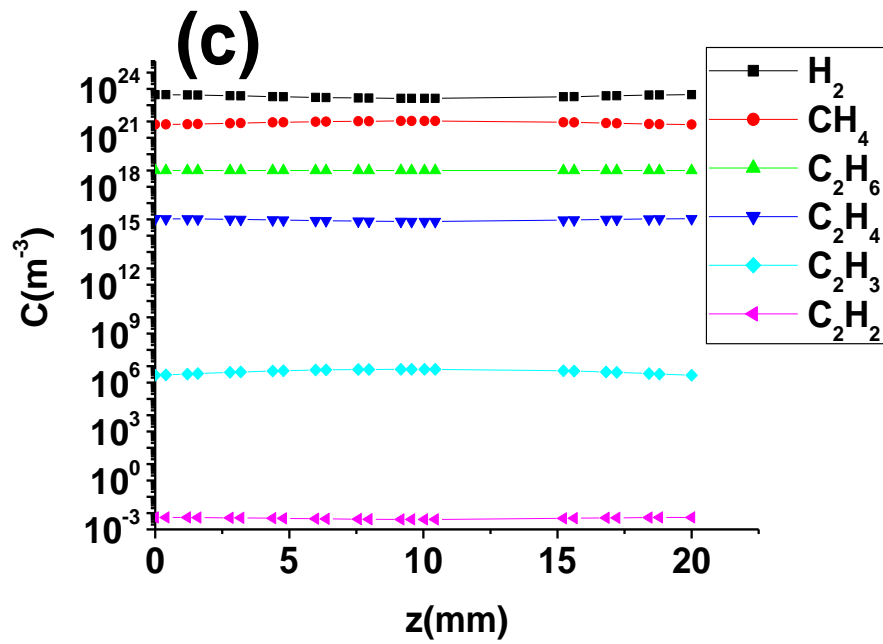
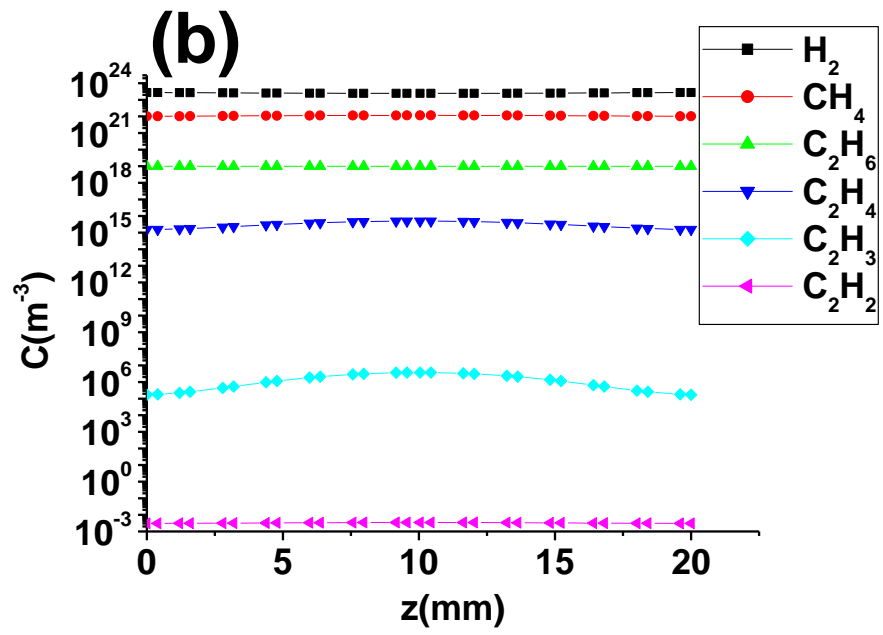


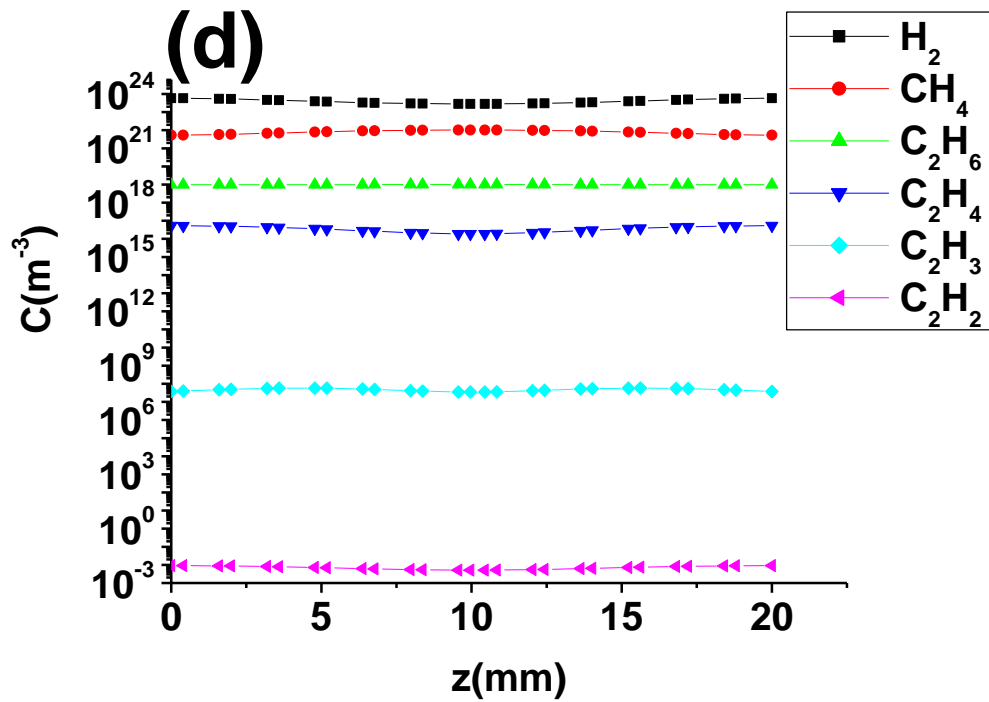


**Figure III.40** : Concentration des molécules  $C_2H_5$  pour les différentes valeurs de température du substrat (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

Les figures III.41 présentent les concentrations des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour de température du substrat  $T_{sub} = 500\text{ K}$ ,  $T_{sub} = 800\text{ K}$ ,  $T_{sub} = 1173\text{ K}$ ,  $T_{sub} = 1400\text{ K}$  aux milieux des filaments.

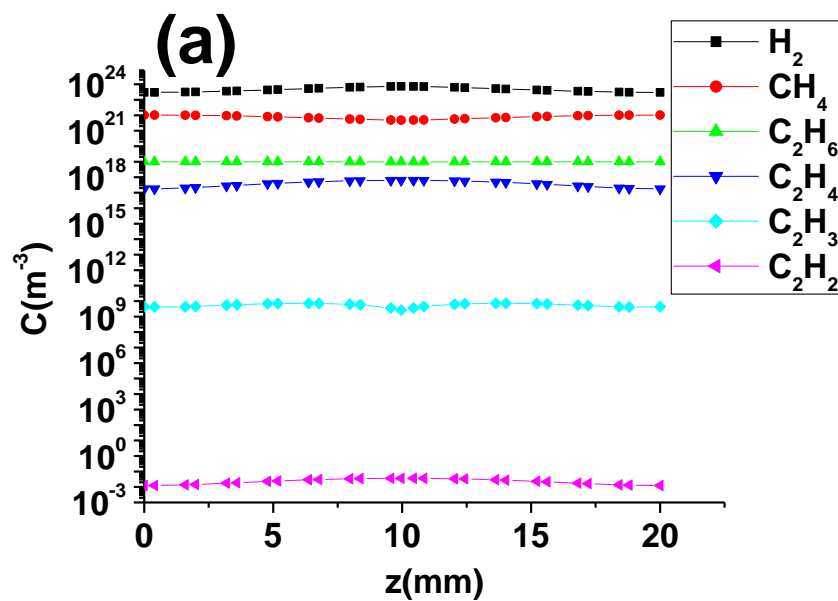


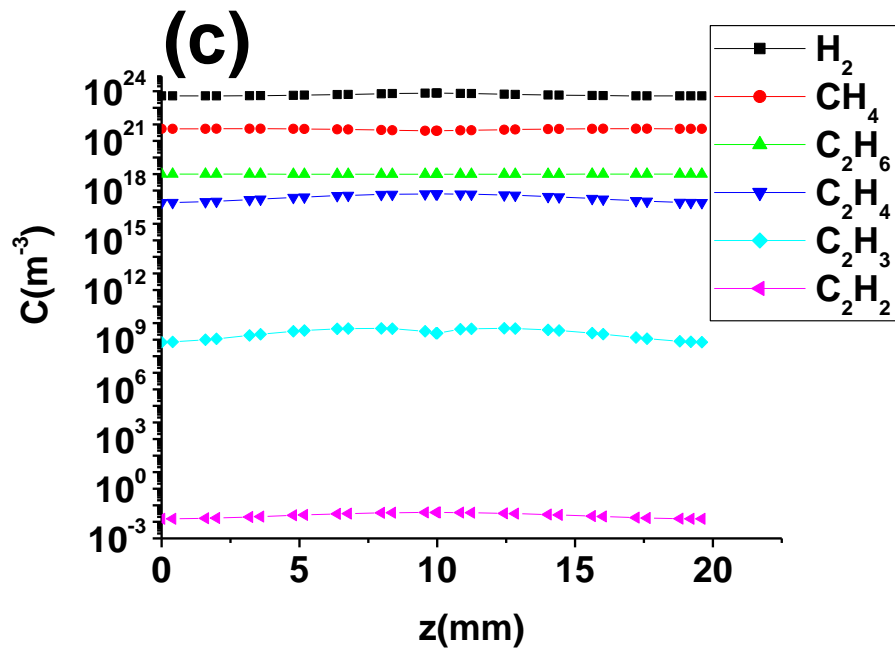
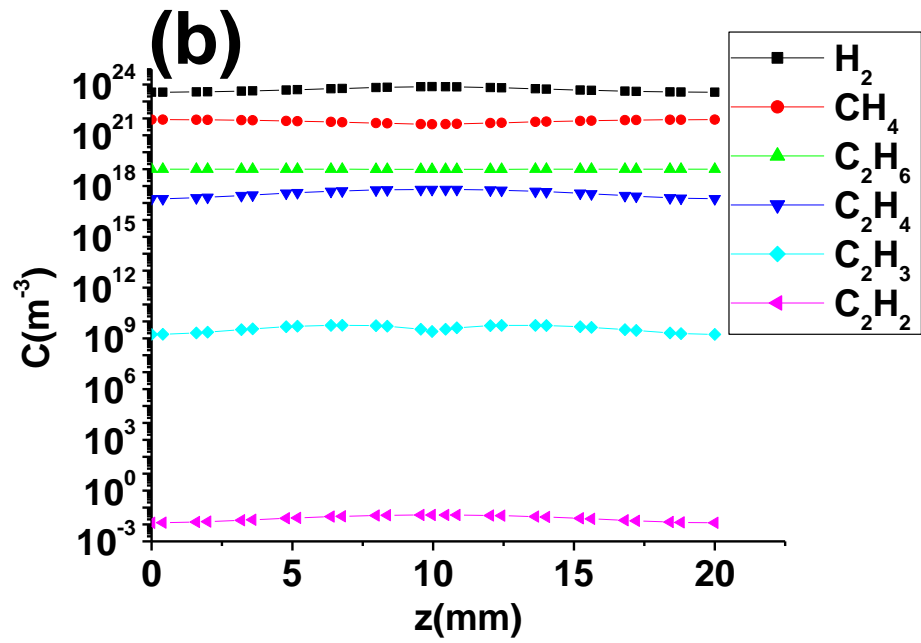


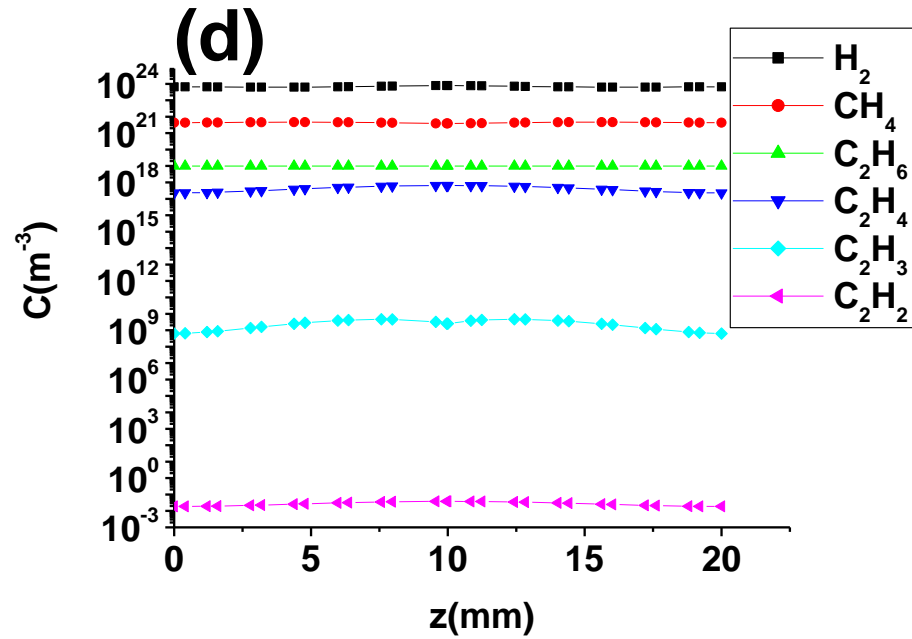


**Figure III.41** : Concentration des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour de température du substrat (a) $T_{sub}=500K$ , (b) $T_{sub}= 800K$ , (c) $T_{sub}= 1173 K$ , (d) $T_{sub}= 1400K$  aux milieux des filaments.

Les figures III.42 présentent les concentrations des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour de température du substrat  $T_{sub}= 500 K$ ,  $T_{sub}= 800 K$ ,  $T_{sub}= 1 173 K$ ,  $T_{sub}= 1400 K$  aux plans verticaux des filaments.







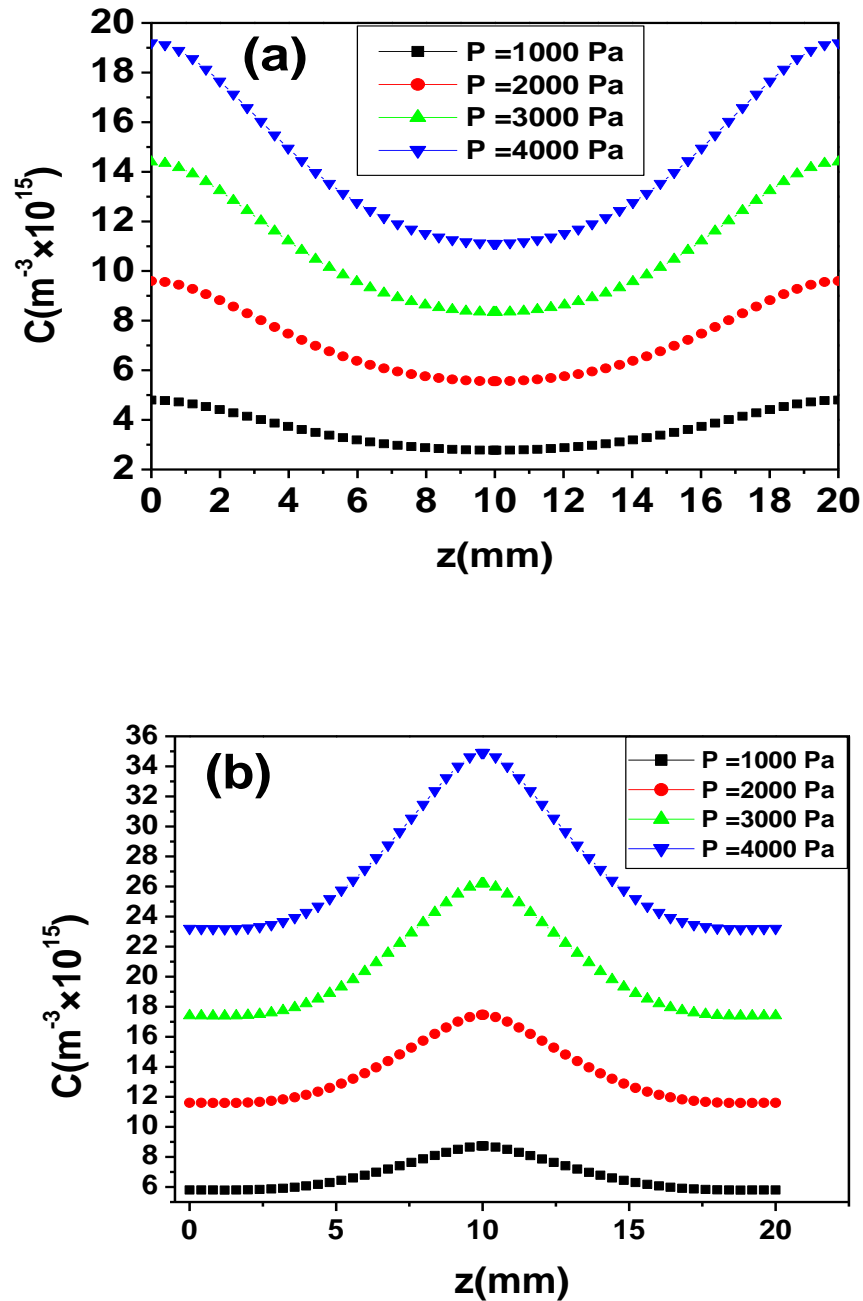
**Figure III.42** : Concentration des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour de température du substrat (a) $T_{sub}=500K$ , (b) $T_{sub}= 800K$ , (c) $T_{sub}= 1173 K$ , (d) $T_{sub}= 1400K$  aux plans verticaux des filaments.

**Tableau III.10** : Les concentrations des radicaux pour différentes valeurs de température du substrat aux milieux des filaments.

	$T_{sub}=500K$	$T_{sub}=800K$	$T_{sub}=1173K$	$T_{sub}=1400K$
$C_{CH3,min} (m^{-3})$	$2.45 \times 10^{15}$	$3.56 \times 10^{15}$	$2.78 \times 10^{15}$	$3 \times 10^{15}$
$C_{CH3,max} (m^{-3})$	$2.51 \times 10^{15}$	$2.88 \times 10^{15}$	$4.80 \times 10^{15}$	$6.50 \times 10^{15}$
$C_{H,min} (m^{-3})$	$2.32 \times 10^{15}$	$2.06 \times 10^{15}$	$1.39 \times 10^{15}$	$1.15 \times 10^{15}$
$C_{H,max} (m^{-3})$	$2.35 \times 10^{15}$	$2.28 \times 10^{15}$	$2.16 \times 10^{15}$	$2.07 \times 10^{15}$
$C_{C_2H_5,min} (m^{-3})$	$9.06 \times 10^{14}$	$9.60 \times 10^{14}$	$4.63 \times 10^{15}$	$1.17 \times 10^{15}$
$C_{C_2H_5,max} (m^{-3})$	$3.03 \times 10^{15}$	$3.05 \times 10^{15}$	$6.85 \times 10^{15}$	$3.30 \times 10^{15}$
$C_{C_2H_4,min} (m^{-3})$	$1.47 \times 10^{15}$	$1.56 \times 10^{15}$	$7.46 \times 10^{15}$	$1.89 \times 10^{16}$
$C_{C_2H_4,max} (m^{-3})$	$4.93 \times 10^{15}$	$4.69 \times 10^{15}$	$1.09 \times 10^{16}$	$5.32 \times 10^{16}$
$C_{C_2H_6,min} (m^{-3})$	$2.916 \times 10^{18}$	$9.90 \times 10^{18}$	$9.880 \times 10^{18}$	$9.868 \times 10^{18}$
$C_{C_2H_6,max} (m^{-3})$	$2.917 \times 10^{18}$	$9.91 \times 10^{18}$	$9.882 \times 10^{18}$	$9.90 \times 10^{18}$
$C_{C_2H_3,min} (m^{-3})$	$3.86 \times 10^5$	$1.71 \times 10^5$	$2.80 \times 10^6$	$3.50 \times 10^7$
$C_{C_2H_3,max} (m^{-3})$	$4.44 \times 10^6$	$3.72 \times 10^6$	$6.51 \times 10^6$	$5.80 \times 10^7$
$C_{C_2H_2,min} (m^{-3})$	$3.13 \times 10^{-3}$	$3.09 \times 10^{-3}$	$4.09 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-3}$
$C_{C_2H_2,max} (m^{-3})$	$3.66 \times 10^{-3}$	$3.48 \times 10^{-3}$	$5.42 \times 10^{-3}$	$9.12 \times 10^{-3}$

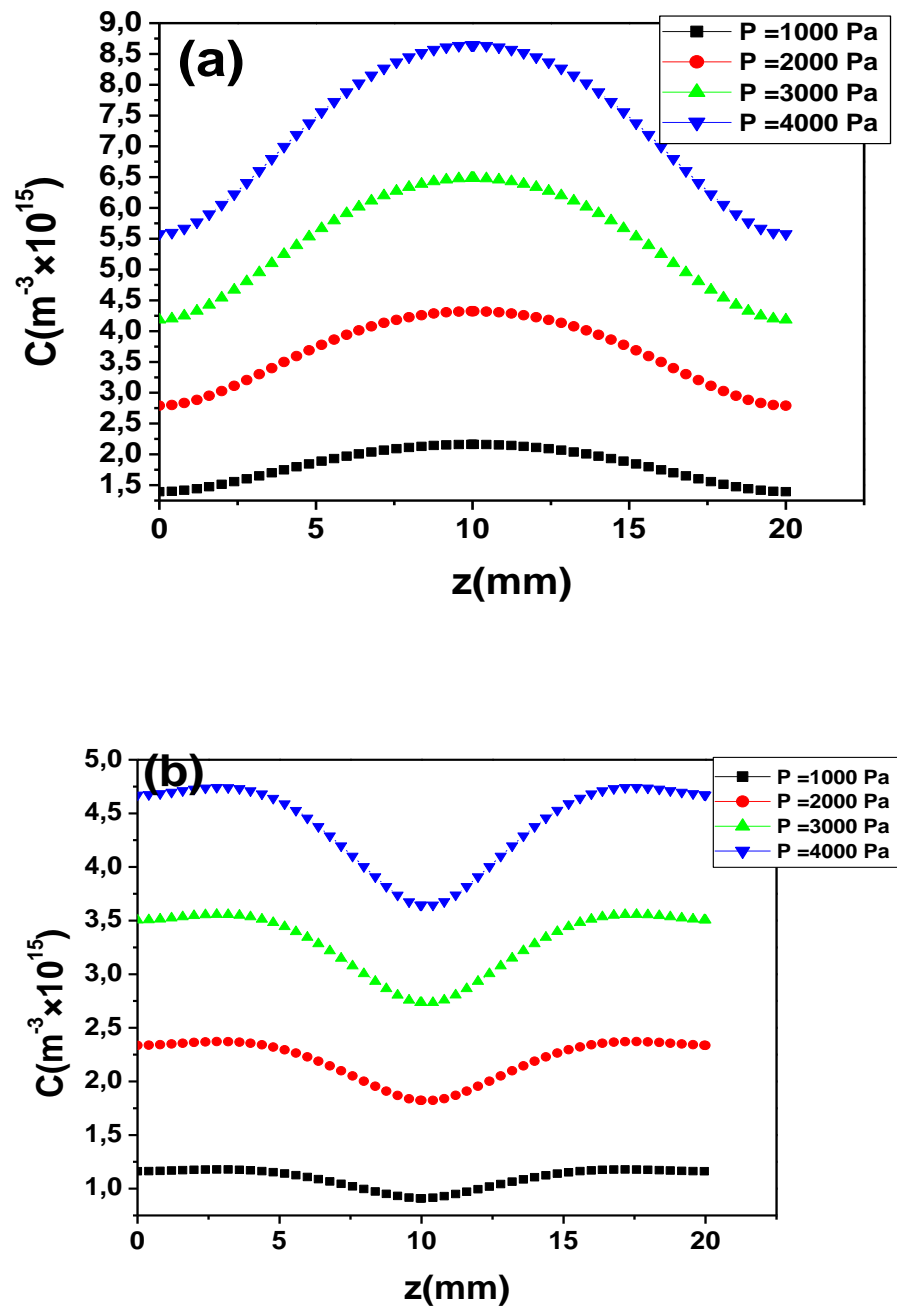
### III.8 Effet de la pression sur les concentrations pour $n = 4$

Les figures III.43 présentent les concentrations des molécules  $\text{CH}_3$  pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.



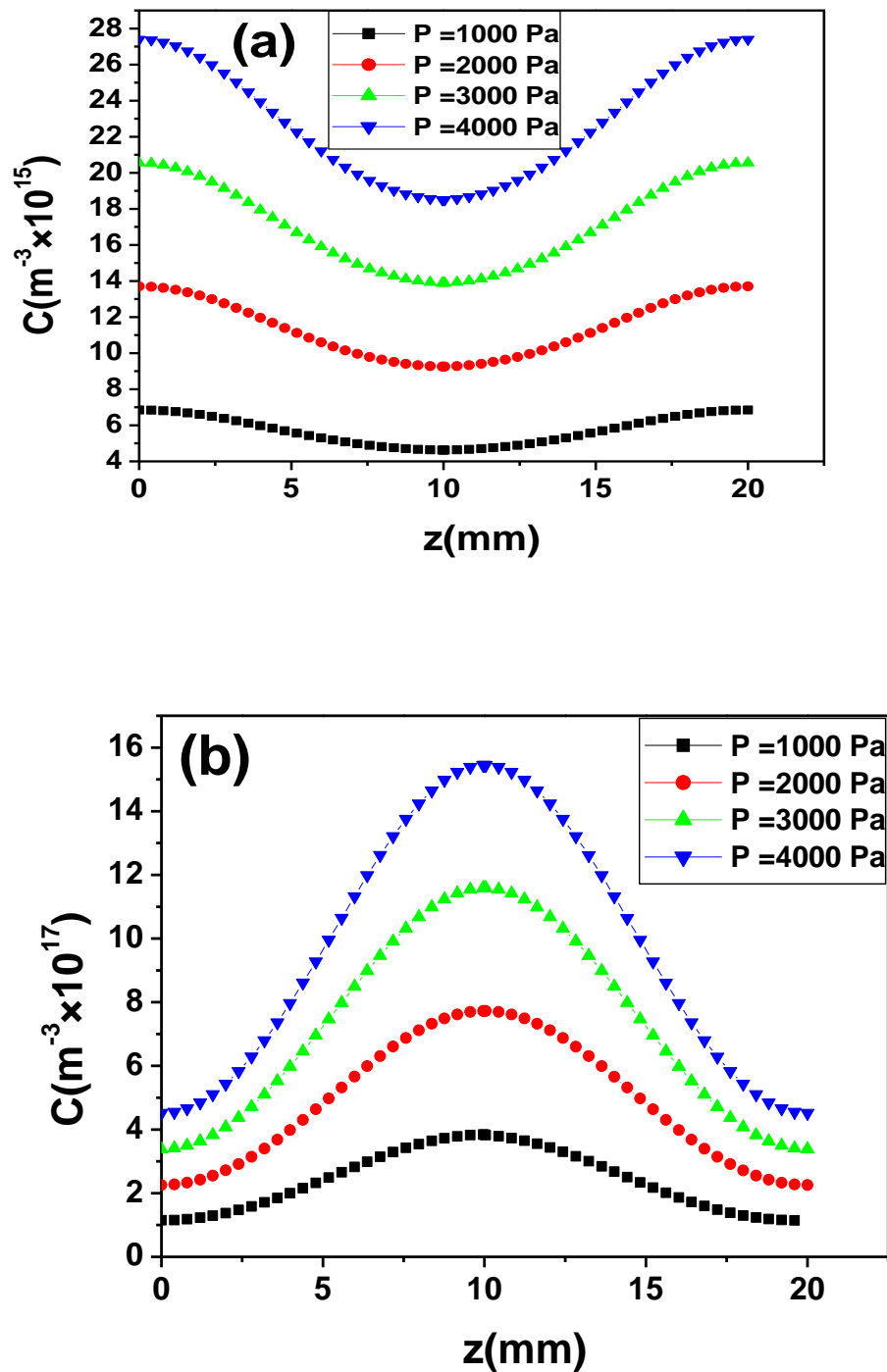
**Figure III.43 :** Concentration des molécules  $\text{CH}_3$  pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

Les figures III.44 présentent les concentrations des molécules  $\text{H}$  pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.



**Figure III.44** : Concentration des molécules H pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

Les figures III.45 présentent les concentrations des molécules  $\text{C}_2\text{H}_5$  pour les différentes valeurs de la pression (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

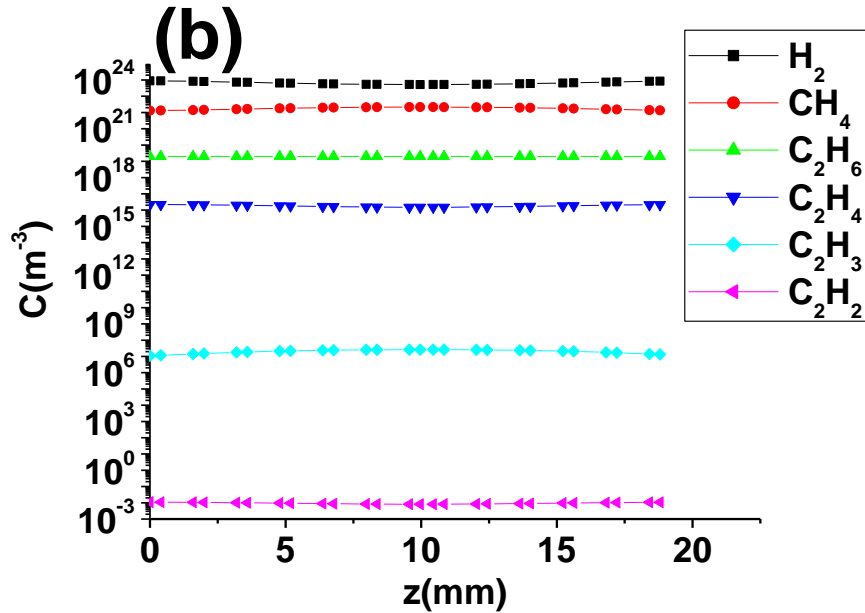
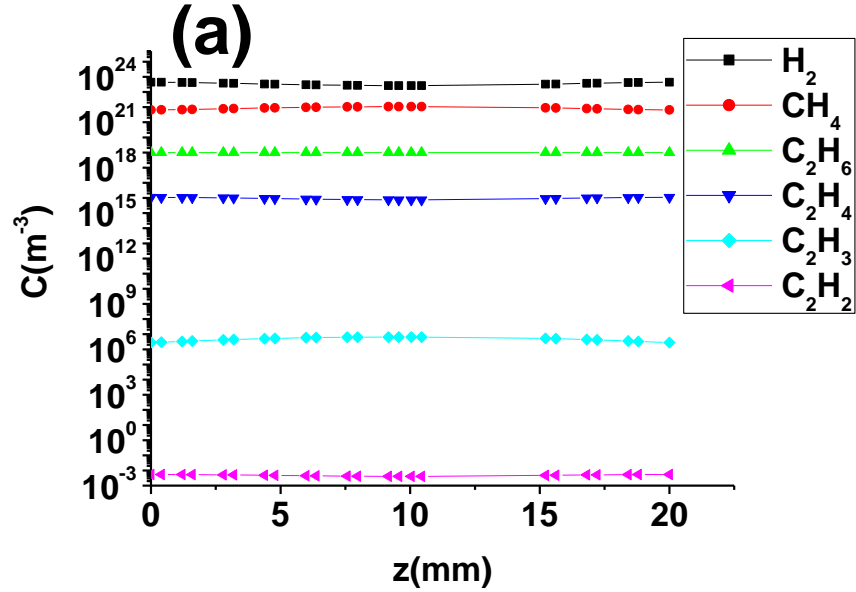


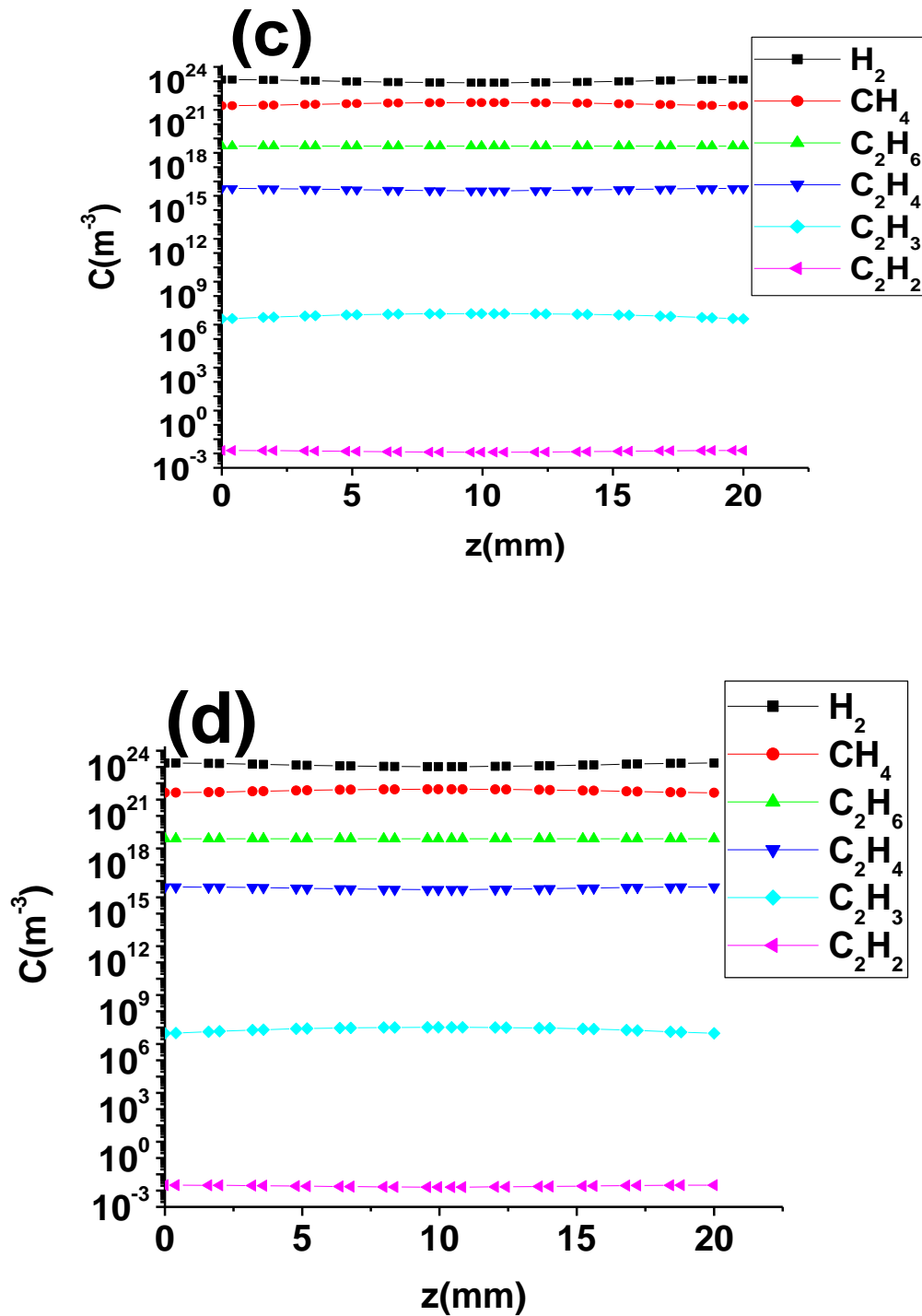
**Figure III.45** : Concentration des molécules  $C_2H_5$  pour les différentes valeurs de la pression  
 (a) aux milieux des filaments (b) aux plans verticaux des filaments.

Nous remarquons des figures précédentes les concentrations  $CH_3$ ,  $H$  et  $C_2H_5$  augmentent considérablement avec l'augmentation de la pression aux milieux des filaments et aux plans verticaux des filaments.



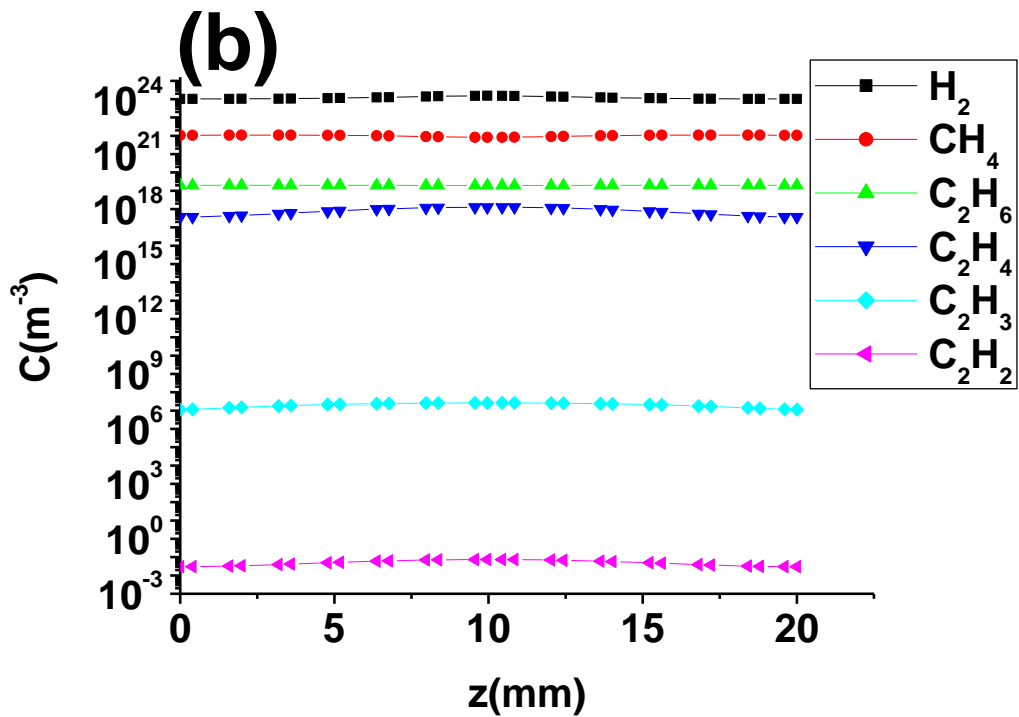
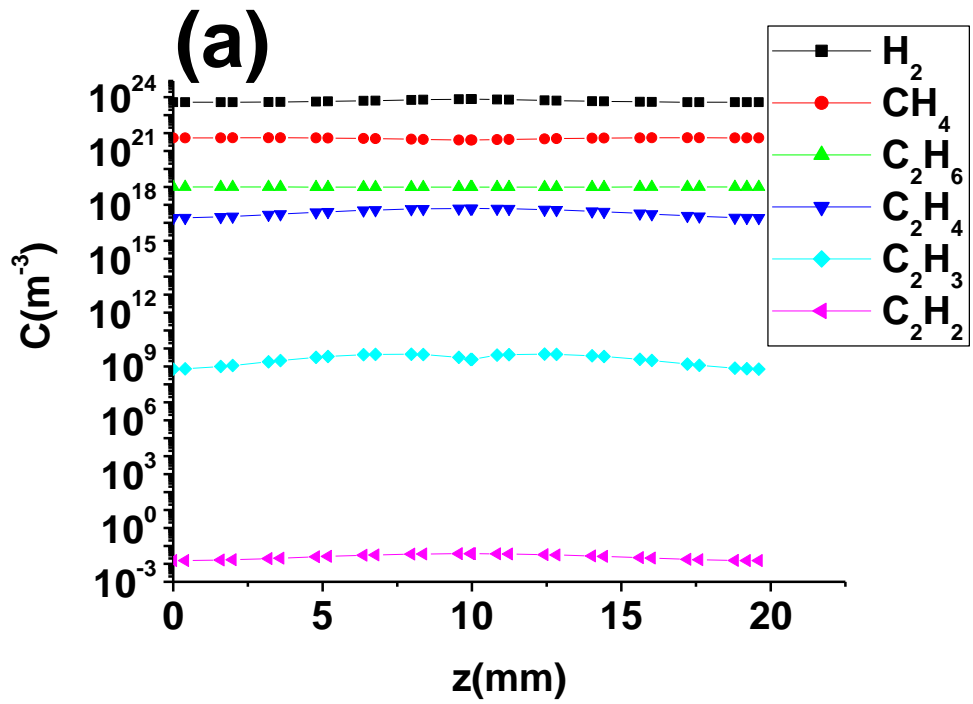
Les figures III.46 présentent les concentrations des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour la pression  $P = 1000$  Pa,  $P = 2000$  Pa,  $P = 3000$  Pa,  $P = 4000$  Pa aux milieux des filaments.

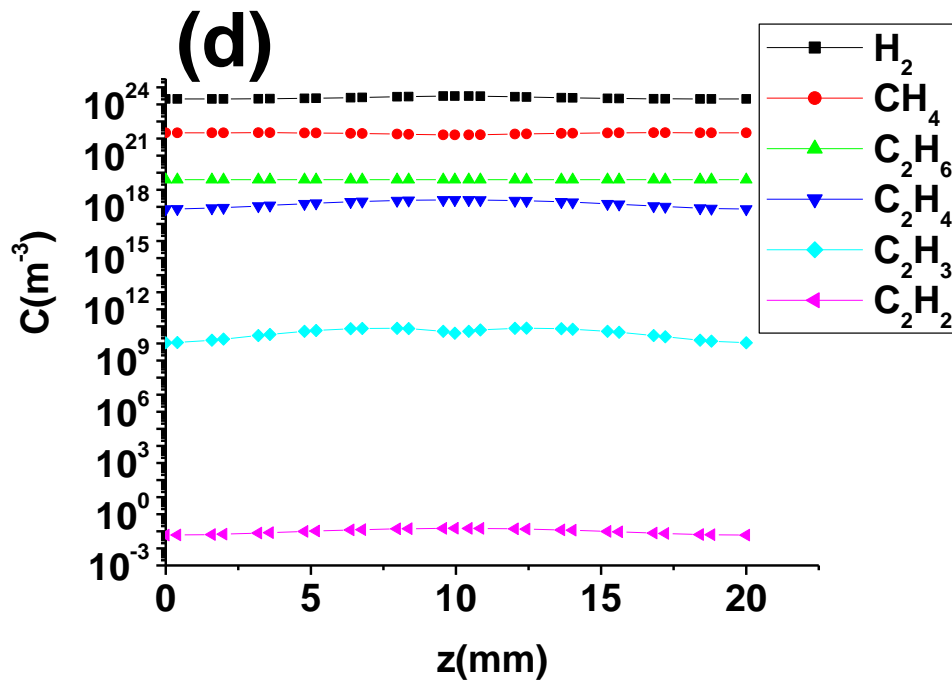
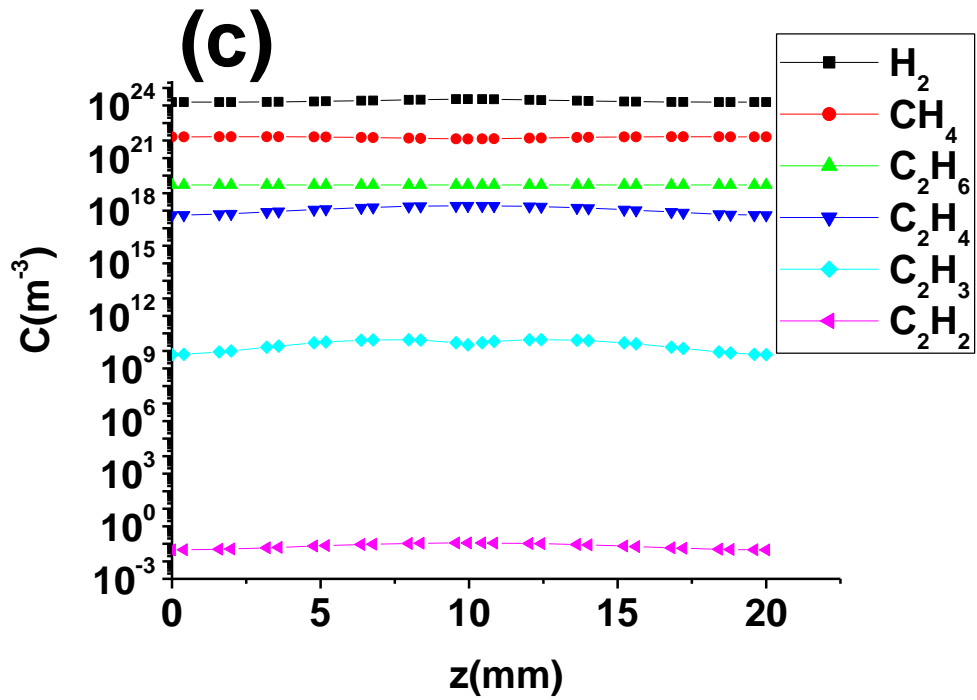




**Figure III.46** : Concentration des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour la pression (a)  $P=1000$  Pa, (b)  $P=2000$  Pa, (c)  $P=3000$  Pa, (d)  $P=4000$  Pa aux milieux des filaments.

Les figures III.47 présentent les concentrations des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$  pour la pression  $P = 1000$  Pa,  $P = 2000$  Pa,  $P = 3000$  Pa,  $P = 4000$  Pa aux plans verticaux des filaments.





**Figure III.47** : Concentration des molécules  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  pour la pression (a)  $P=1000$  Pa, (b)  $P=2000$  Pa, (c)  $P=3000$  Pa, (d)  $P=4000$  Pa aux plans verticaux des filaments.

Le tableau III.11 montre les valeurs des concentrations des radicaux pour différentes valeurs de pression à proximité des substrats  $z=0$ ,  $z=Z_{\text{max}}$ .

**Tableau III.11** : Valeurs moyennes des concentrations des radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  et à proximité des substrats  $z=0$ ,  $z=Z_{\text{max}}$  pour différentes valeurs de pression.

	P=1000 Pa	P=2000 Pa	P=3000 Pa	P=4000 Pa
$C_{\text{CH}_3\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$2.74 \times 10^{15}$	$1.04 \times 10^{16}$	$1.56 \times 10^{16}$	$2.08 \times 10^{16}$
$C_{\text{Hmoy}}(\text{m}^{-3})$	$2.22 \times 10^{15}$	$2.56 \times 10^{15}$	$3.84 \times 10^{15}$	$5.12 \times 10^{15}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$2.47 \times 10^{16}$	$6.82 \times 10^{16}$	$1.02 \times 10^{17}$	$1.36 \times 10^{17}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$4.86 \times 10^{16}$	$6.82 \times 10^{16}$	$1.86 \times 10^{17}$	$2.24 \times 10^{17}$
$C_{\text{CH}_4\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$1.12 \times 10^{22}$	$1.20 \times 10^{22}$	$1.79 \times 10^{22}$	$2.39 \times 10^{22}$
$C_{\text{H}_2\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$2.56 \times 10^{23}$	$9.49 \times 10^{23}$	$1.42 \times 10^{24}$	$1.90 \times 10^{24}$

Nous remarquons du tableau III.11 les concentrations  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  augmentent avec l'augmentation de la pression, au taux de 86.83%, 81.84%, 56.64%, 53.14%, 86.53% respectivement.

Le tableau III.12 montre les valeurs des concentrations des radicaux pour différentes valeurs de pression à  $z=Z_{\text{max}}/2$ .

**Tableau III.12** : Valeurs moyennes des concentrations des radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  à  $z=Z_{\text{max}}/2$  pour différentes valeurs de pression.

	P = 1000Pa	P = 2000Pa	P = 3000Pa	P = 4000Pa
$C_{\text{CH}_3\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$4.29 \times 10^{15}$	$9.04 \times 10^{15}$	$1.35 \times 10^{16}$	$1.81 \times 10^{16}$
$C_{\text{Hmoy}}(\text{m}^{-3})$	$1.64 \times 10^{15}$	$3.21 \times 10^{15}$	$4.81 \times 10^{15}$	$6.42 \times 10^{15}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$1.05 \times 10^{17}$	$2.01 \times 10^{17}$	$3.02 \times 10^{17}$	$4.02 \times 10^{17}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_4\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$1.50 \times 10^{17}$	$2.01 \times 10^{17}$	$4.96 \times 10^{17}$	$6.63 \times 10^{17}$
$C_{\text{CH}_4\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$7.61 \times 10^{21}$	$1.55 \times 10^{22}$	$2.32 \times 10^{22}$	$3.10 \times 10^{21}$
$C_{\text{H}_2\text{moy}}(\text{m}^{-3})$	$4.22 \times 10^{23}$	$8.25 \times 10^{23}$	$1.24 \times 10^{24}$	$1.65 \times 10^{24}$

Nous remarquons du le tableau III.12 les concentrations  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{H}$  et  $\text{H}_2$  augmentent avec l'augmentation de la pression, au taux de 76.30%, 73.88%, 74.45%, 74.42% respectivement et pour les concentrations de  $\text{CH}_4$  diminue de  $P = 1000 \text{ Pa}$  à  $P = 4000 \text{ Pa}$  de 59.29%.

### III.9 Effet de la distance filaments-substrats sur les concentrations pour $n = 4$

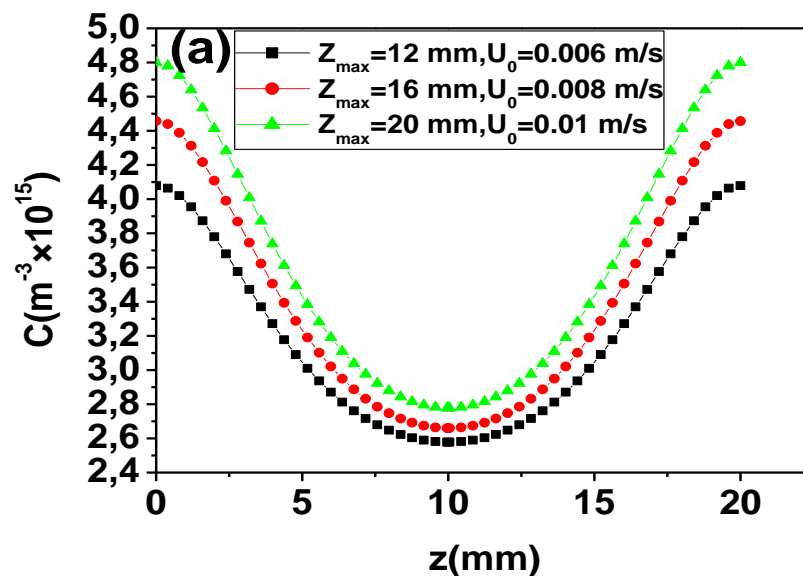
Le tableau III.13 montre les effets de la distance filaments-substrats sur les concentrations pour  $n = 4$ .

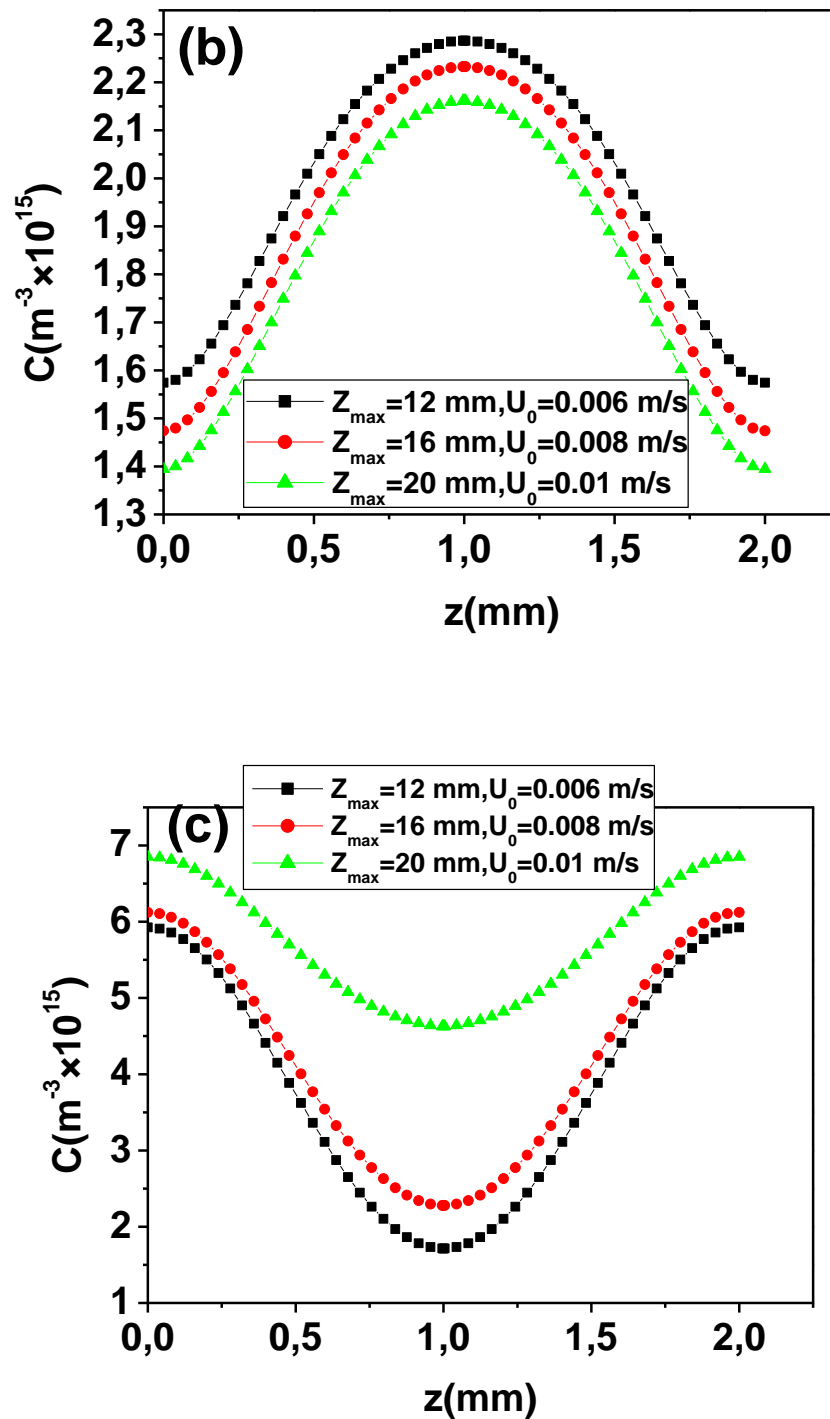
**Tableau III.13 :** Effet de la distance filaments-substrats sur les concentrations pour  $n = 4$ .

	$Z_{\max} = 12 \text{ mm}$ $U_0 = 0.006 \text{ m/s}$	$Z_{\max} = 16 \text{ mm}$ $U_0 = 0.008 \text{ m/s}$	$Z_{\max} = 20 \text{ mm}$ $U_0 = 0.01 \text{ m/s}$
$U_{\max, z_{\max}/2} \text{ (mm/s)}$	15.37	15.20	14.96
$T_{\min, z_{\max}/2} \text{ (K)}$	549.19	576.64	602.84
$C_{\text{CH}_3, \text{moy}, z_{\max}/2} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$3.60 \times 10^{15}$	$3.89 \times 10^{15}$	$4.41 \times 10^{15}$
$C_{\text{CH}_3, \text{moy}, z=0} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$4.41 \times 10^{15}$	$4.81 \times 10^{15}$	$5.20 \times 10^{15}$
$C_{\text{H}, \text{moy}, z_{\max}/2} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$1.83 \times 10^{15}$	$1.74 \times 10^{15}$	$1.61 \times 10^{15}$
$C_{\text{H}, z=0} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$1.46 \times 10^{15}$	$1.36 \times 10^{15}$	$1.28 \times 10^{15}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_5, \text{moy}, z_{\max}/2} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$6.58 \times 10^{16}$	$7.40 \times 10^{16}$	$9.77 \times 10^{16}$
$C_{\text{C}_2\text{H}_5, \text{moy}, z=0} \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$2.50 \times 10^{16}$	$2.70 \times 10^{16}$	$3.40 \times 10^{16}$

Nous remarquons de le tableau III.13 le changement la distance filaments-substrats, il a un effet sur les concentrations en substrats ( $z = 0, z = Z_{\max}$ ) et le plan des filaments ( $z = Z_{\max}/2$ ) et sur la température.

Les figures III.48 présentent les concentrations des molécules  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$  pour les différentes valeurs de  $Z_{\max}$  et  $U_0$  aux milieux des filaments.





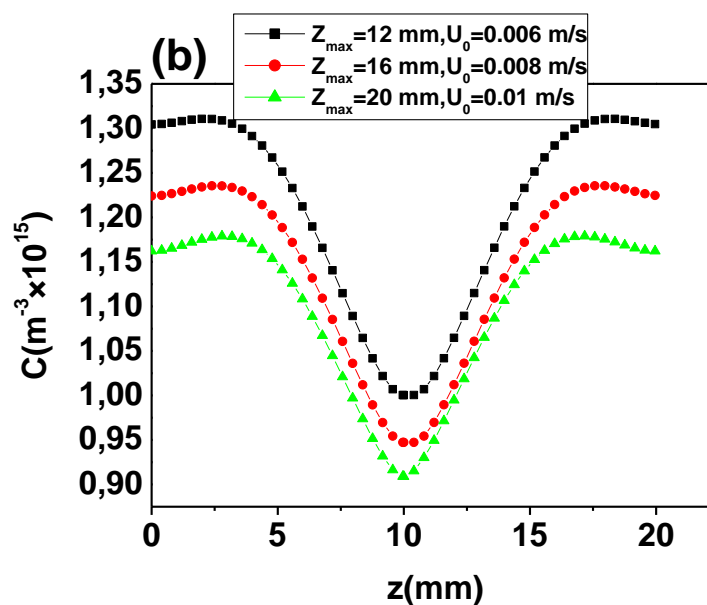
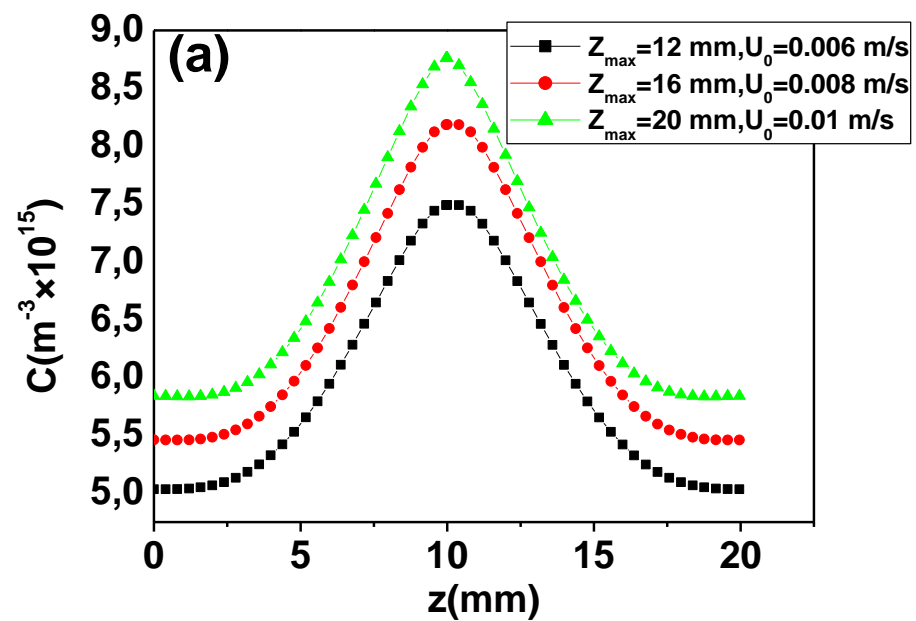
**Figure III.48** : Concentration des molécules  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$  pour les différentes valeurs de  $Z_{\text{max}}$  et  $U_0$  aux milieux des filaments ; (a)  $\text{CH}_3$ , (b)  $\text{H}$ , (c)  $\text{C}_2\text{H}_5$

Nous remarquons une augmentation les concentrations de  $\text{CH}_3$  de  $Z_{\text{max}}=12\text{mm}$  à  $Z_{\text{max}}=20\text{mm}$  de 8.56 % pour  $Z_{\text{max}}=20\text{mm}$  et 3.68% pour  $Z_{\text{max}}=16\text{mm}$ .

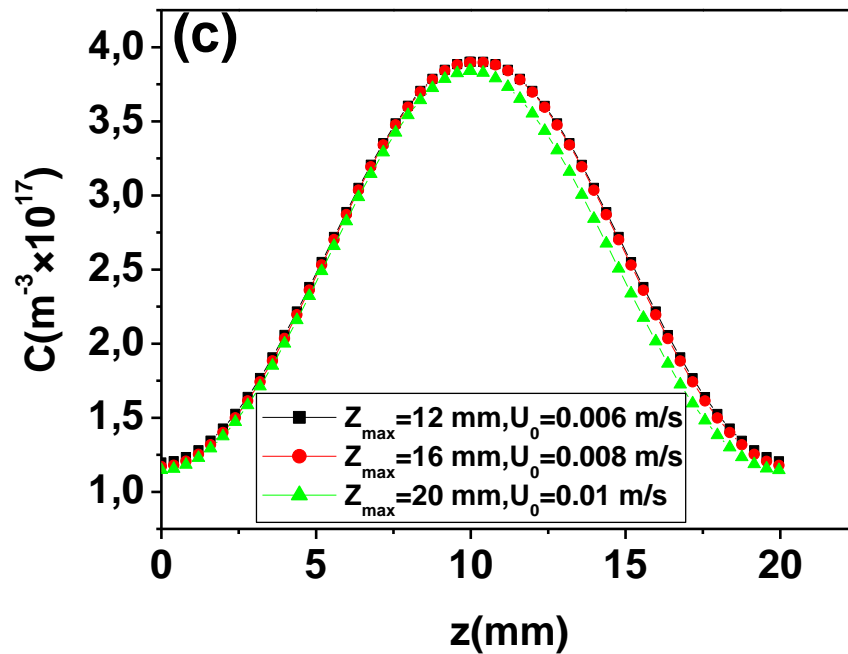
Pour le radical H, les concentrations diminuent de  $Z_{\max}=12\text{mm}$  à  $Z_{\max}=20\text{mm}$  de 5.85% pour  $Z_{\max}=20\text{mm}$  et 2.70% pour  $Z_{\max}=16\text{mm}$ .

Pour le radical  $\text{C}_2\text{H}_5$ , les concentrations augmentent de  $Z_{\max}=12\text{mm}$  à  $Z_{\max}=20\text{mm}$  de 62.60% pour  $Z_{\max}=20\text{mm}$  et 21.52% pour  $Z_{\max}=16\text{mm}$ .

Les figures III.49 présentent les concentrations des molécules  $\text{CH}_3$ , H et  $\text{C}_2\text{H}_5$  pour les différentes valeurs de  $Z_{\max}$  et  $U_0$  aux plans verticaux des filaments.







**Figure III.49** : Concentration des molécules CH<sub>3</sub>, H et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> pour les différentes valeurs de Z<sub>max</sub> et U<sub>0</sub> aux plans verticaux des filaments; (a) CH<sub>3</sub>, (b) H, (c) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

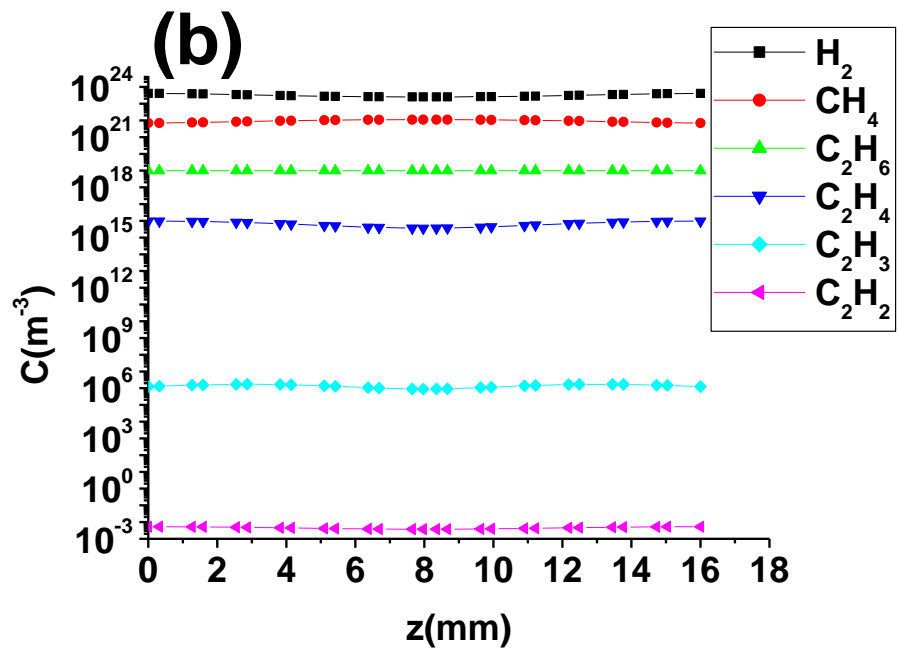
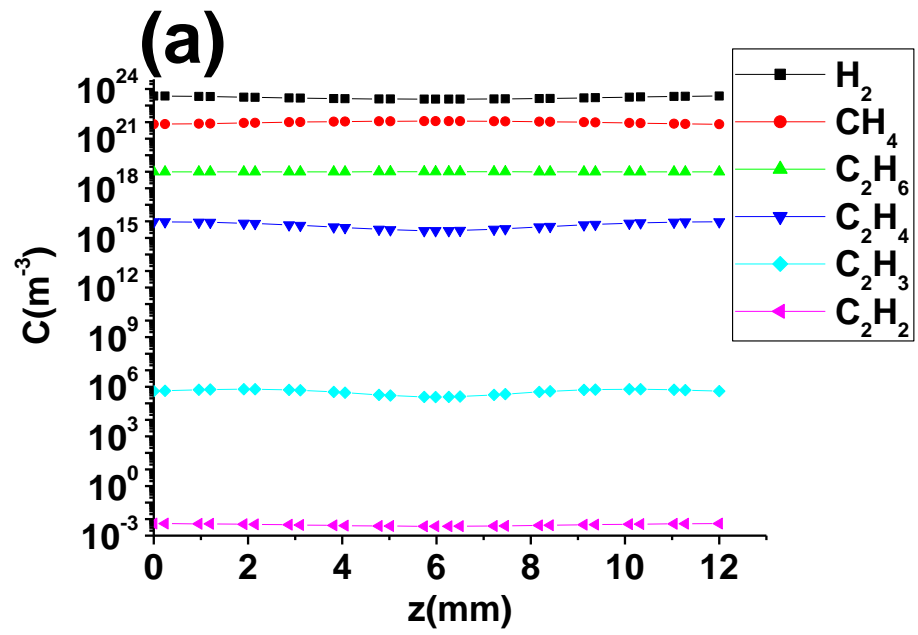
Nous remarquons à partir des figures précédentes une augmentation des concentrations de CH<sub>3</sub> de Z<sub>max</sub>=12mm à Z<sub>max</sub>=20mm de 14.49% pour Z<sub>max</sub>=20mm et 9.21% pour Z<sub>max</sub>=16mm.

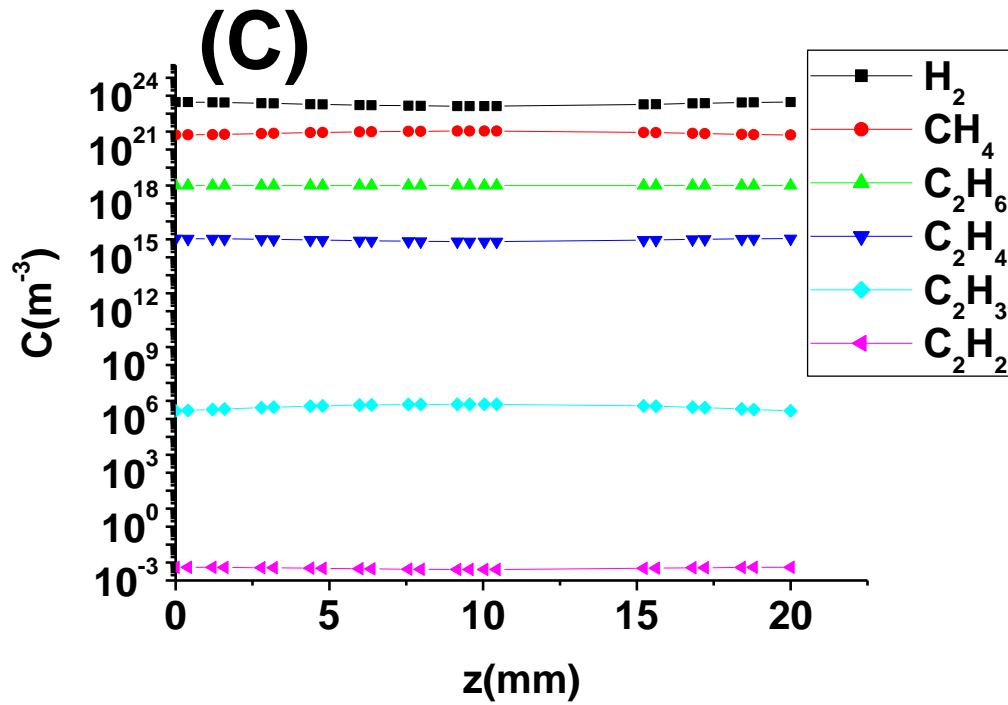
Pour le radical H, les concentrations diminuent de Z<sub>max</sub>=12mm à Z<sub>max</sub>=20mm de 9.14% pour Z<sub>max</sub>=20mm et 5.31% pour Z<sub>max</sub>=16mm.

Pour le radical C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nous remarquons les concentrations pour Z<sub>max</sub>=12mm et Z<sub>max</sub>=16mm sont identiques, pour Z<sub>max</sub>=20mm les concentrations augmentent de 1.53%.

Généralement nous observons la distance filaments-substrats, il a un effet significatif sur les concentrations CH<sub>3</sub>, H et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> aux milieux des filaments et aux plans verticaux des filaments.

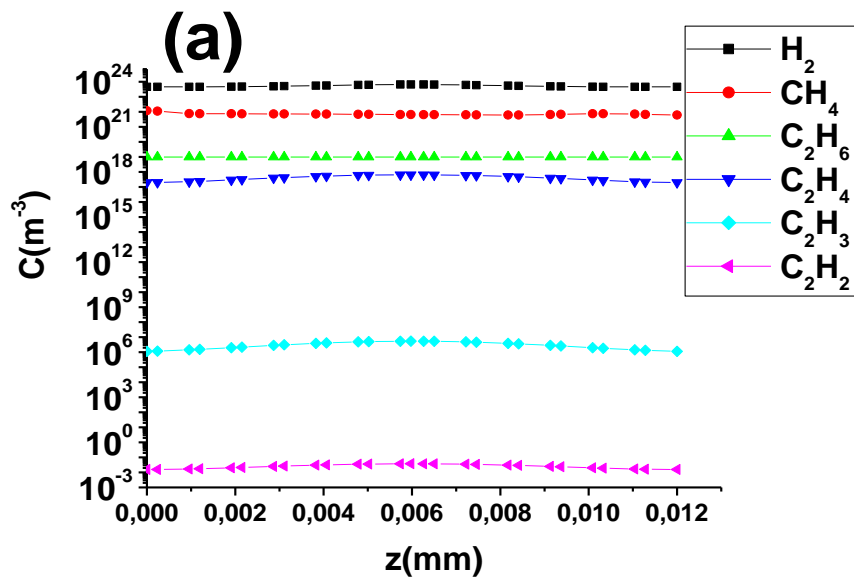
Les figures III.50 présente les concentrations des molécules H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour les différentes valeurs de Z<sub>max</sub> et U<sub>0</sub> aux milieux des filaments.

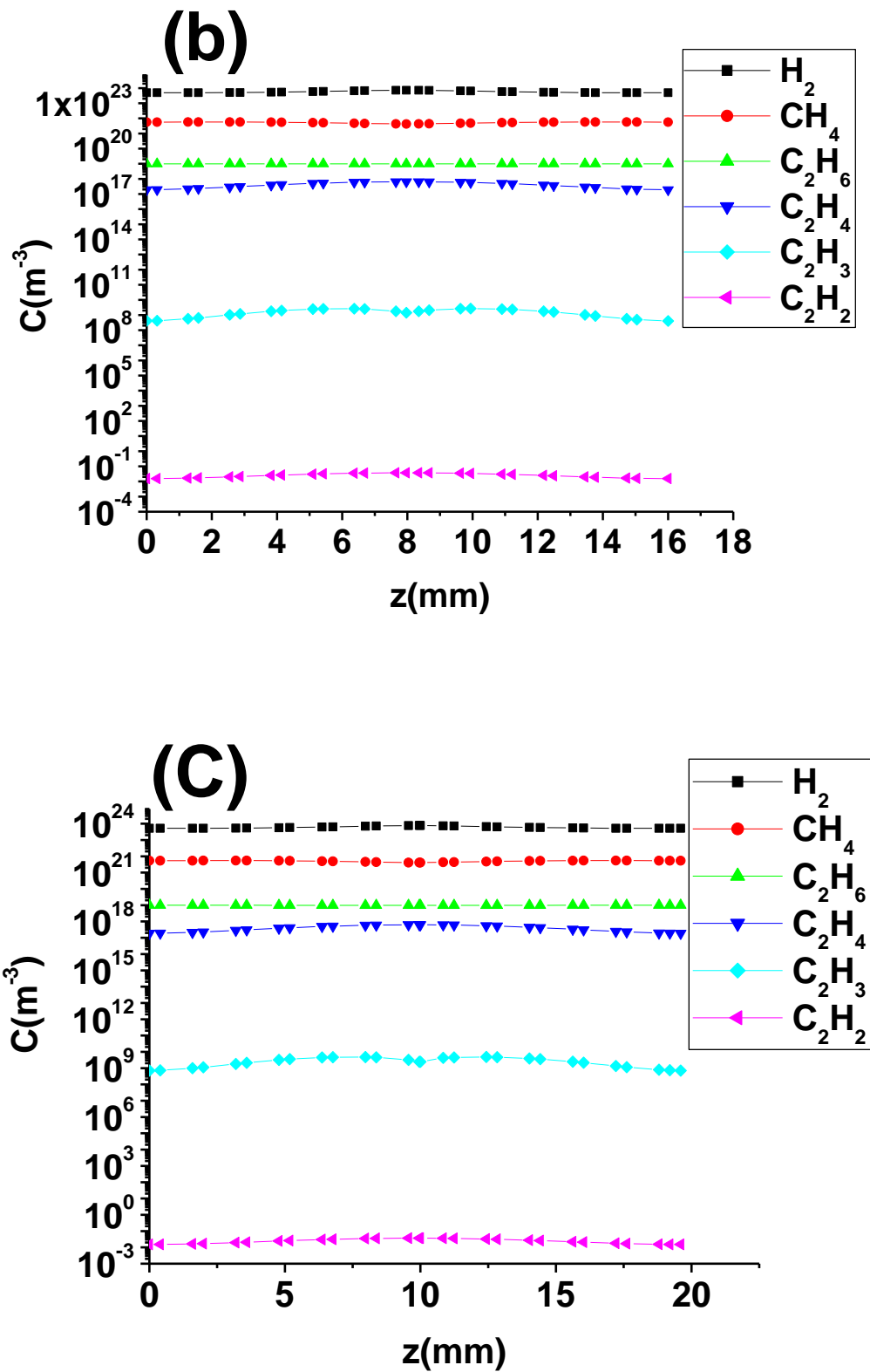




**Figure III.50:** Concentration des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$  et  $C_2H_2$  pour les différentes valeurs de  $Z_{max}$  et  $U_0$  aux milieux des filaments. (a)  $Z_{max}=12$  mm,  $U_0=0.006$  m/s, (b)  $Z_{max}=16$  mm,  $U_0=0.008$  m/s, (c)  $Z_{max}=20$  mm,  $U_0=0.008$  m/s

Les figures III.51 présentent les concentrations des molécules  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$  et  $C_2H_2$  pour les différentes valeurs de  $Z_{max}$  et  $U_0$  aux plans verticaux des filaments.

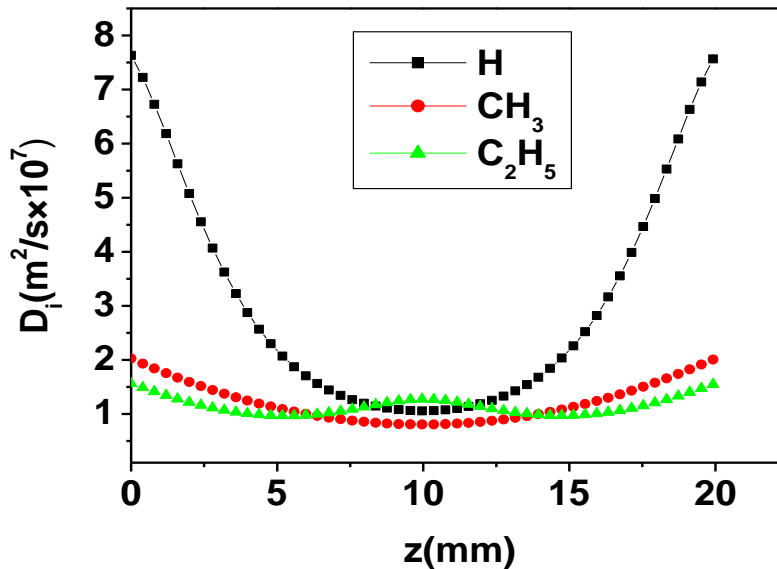




**Figure III.51** : Concentration des molécules  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  pour les différentes valeurs de  $Z_{\text{max}}$  et  $U_0$  aux plans verticaux des filaments. (a)  $Z_{\text{max}}=12\text{mm}$ ,  $U_0=0.006\text{m/s}$ , (b)  $Z_{\text{max}}=16\text{mm}$ ,  $U_0=0.008\text{m/s}$ , (c)  $Z_{\text{max}}=20\text{mm}$ ,  $U_0=0.008\text{m/s}$ .

### III.10 Les coefficients de diffusion des espèces

Les figures III.52 présentent les coefficients de diffusion des molécules H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> en fonction Z.



**Figure III.52 :** Les coefficients de diffusion des molécules H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> en fonction Z.

Le tableau III.14 présente les coefficients de diffusion moyenne des molécules H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

**Tableau III.14 :** Les coefficients de diffusion moyen des molécules H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Radical	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Diffusion (m <sup>2</sup> /s)	0.13	5.69	7.25×10 <sup>6</sup>	4.48×10 <sup>3</sup>	2.47×10 <sup>16</sup>	8.79×10 <sup>24</sup>

### III.11 Calcul du taux de croissance

Le taux de croissance est un paramètre très important affectant directement la croissance de la couche. Les conditions de dépôt, telles que la température du substrat, la pression du réacteur et la composition du réactif, les mélanges gazeux influencent de manière critique le taux de croissance du diamant.

Plusieurs travaux s'intéressent au calcul du taux de croissances des couches de diamant [3, 6, 11]. Nous proposons le calcul le taux de croissance en utilisant le coefficient de collage  $s_k$  des radicaux. On se limite aux radicaux H, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

$$G_k = \frac{1}{d} C_{k,moy} \times \left(\frac{1}{6} V_k\right) \times S_k \times m_{kd} \dots \dots \dots (III.2)$$

Où, pour les radicaux H, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>k,moy</sub> sont les concentrations moyennes, S<sub>k</sub> est le coefficient de collage du radical k, m<sub>kd</sub> est la masse du radical déposé (m<sub>kd</sub> n'est pas nécessairement m<sub>k</sub>, à cause des atomes d'hydrogène qui libèrent des sites de la surface), d est la masse volumique.

Ou la vitesse thermique la plus probable est:

$$V_k = \sqrt{2K_B T_{ps}/m_k} \dots \dots \dots (III.3)$$

m<sub>k</sub> est masse de particules k, T<sub>ps</sub> est la température proche du substrat

D'autre part, Nous pouvons utiliser l'équation de Hertz-Knudsen [65, 66] pour estimer le flux de particules qui entrent en collision avec la surface. Pour une particule de masse m, à température T, et à pression P, le flux φ est [65] :

$$\varphi = \frac{P}{\sqrt{2\pi \times m \times K_b \times T}} \dots \dots \dots (III.4)$$

À partir des valeurs de flux, le taux de croissance peut être estimé pour un coefficient de collage s<sub>k</sub> et pour la densité de carbone du diamant d.

Pour un mélange gazeux CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (5% CH<sub>4</sub> 95% et H<sub>2</sub>) à une température du substrat

T<sub>sub</sub> = 1173K, on considère les coefficients de collage S<sub>H</sub> = 0.01, S<sub>CH<sub>3</sub></sub> = 0.11 et S<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></sub> = 0.07 de H, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> respectivement [3, 7, 67], une pression P = 10<sup>3</sup> Pa (7.5 Torr).

Les valeurs moyennes des concentrations C<sub>H,moy</sub> d'hydrogène, C<sub>CH<sub>3</sub>,moy</sub> de méthyle et C<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,moy</sub> d'éthyle en tant que fonction de x, pour n = 3 et pour n = 4, aux substrats (z = 0 et z = Z<sub>max</sub>), sont présentées dans le tableau III.15.

Les concentrations moyennes en H et CH<sub>3</sub> sont pratiquement constantes pour n = 3 et n = 4.

**Tableau III.15** : Concentrations valeurs moyennes des radicaux H, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> à proximité des substrats.

Radical	C <sub>k,moy</sub> (m <sup>-3</sup> ) n = 3	C <sub>k,moy</sub> (m <sup>-3</sup> ) n = 4
H	1.29 × 10 <sup>15</sup>	1.28 × 10 <sup>15</sup>
CH <sub>3</sub>	5.15 × 10 <sup>15</sup>	5.16 × 10 <sup>15</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.90 × 10 <sup>16</sup>	3.29 × 10 <sup>16</sup>

Le tableau III.16 présente les valeurs du taux de croissance G, à partir de certaines valeurs de U<sub>0</sub> et de certaines valeurs de distance filaments-substrats Z<sub>max</sub> / 2.

**Tableau III.16 :** Valeurs du taux de croissance  $G$  pour certaines valeurs de  $Z_{\max}$ .

Radical	n=3 $Z_{\max}=20$ mm $U_0=0.01$ m/s	n=4 $Z_{\max}=20$ mm $U_0=0.01$ m/s	n=4 $Z_{\max}=16$ mm $U_0=0.008$ m/s	n=4 $Z_{\max}=12$ mm $U_0=0.006$ m/s
$G_{\text{CH}_3}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$2.20 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$	$1.88 \times 10^{-3}$
$G_{\text{C}_2\text{H}_5}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$1.05 \times 10^{-2}$	$9.80 \times 10^{-3}$
$G = G_{\text{CH}_3} + G_{\text{C}_2\text{H}_5}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$1.35 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^{-2}$	$1.22 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-2}$

Les valeurs maximales calculées du taux de croissance  $G_{\max}$  sont  $0,0022 \mu\text{m/h}$  pour  $n = 3$  et  $0,00221 \mu\text{m/h}$  pour  $n = 4$ . Pour un nombre donné de filaments (exemple  $n = 4$ ), lorsque  $Z_{\max}$  diminue, il n'y a pas forcément d'augmentation dans le taux de croissance.

L'expression du taux de croissance  $G$  utilisée ici et dans d'autres expressions ne répond pas à la complexité des phénomènes de dépôt. La connaissance des coefficients de collage des radicaux n'est pas suffisante, ni même des coefficients de tous les radicaux et molécules. Il serait important de connaître le taux de couverture de la surface en atomes d'hydrogène. Sinon, il faut connaître les sites libres occupés par les atomes d'hydrogène. Un calcul prenant en compte les coefficients de recombinaison et les coefficients de collage de tous les radicaux et molécules, ainsi que le taux d'occupation en H, donnerait un résultat plus fiable et serait proche des résultats expérimentaux.

### III.11.1 Effet des mélanges gazeux sur le taux de croissance

En 2021, dans une communication internationale, nous avons présenté l'effet de la composition du mélange gazeux sur le taux de croissance [68]. Les mélanges gazeux sont un facteur important dans le contrôle de la nature de la croissance. Le tableau III.17 présente les valeurs le taux de croissance  $G$  pour les différentes valeurs du mélange gazeux.

**Tableau III.17 :** Variation le taux de croissance pour les différentes valeurs du mélange gazeux.

Radical	de $\text{CH}_4$ de 7.44%	de $\text{CH}_4$ de 5%	de $\text{CH}_4$ de 3.86%	de $\text{CH}_4$ de 1%
$G_{\text{CH}_3}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$5.69 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-3}$	$1.86 \times 10^{-3}$	$2.78 \times 10^{-4}$
$G_{\text{C}_2\text{H}_5}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$1.99 \times 10^{-2}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-2}$	$2.34 \times 10^{-3}$
$G = G_{\text{CH}_3} + G_{\text{C}_2\text{H}_5}$ ( $\mu\text{m/h}$ )	$2.56 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^{-2}$	$1.21 \times 10^{-2}$	$2.62 \times 10^{-3}$

Nous remarquons du tableau III.17 que le taux de croissance augmente de 89.77% avec l'augmentation du taux de  $\text{CH}_4$  du mélange gazeux. Ceci est cohérent avec des résultats de la littérature [69, 70] ; il a été constaté que le taux de croissance augmentait avec

l'augmentation de la concentration  $\text{CH}_4$ . Le taux de croissance augmente de 50% ; sa plus grande valeur est de  $1.8 \mu\text{m/h}$  pour un taux de concentration de  $\text{CH}_4$  de 1,33 %.

### III.11.2 Effet la température du substrat sur du taux de croissance

Le tableau III.18 présente les valeurs du taux de croissance  $G$  pour les différentes valeurs de température du substrat

**Tableau III.18** : Variation du taux de déposition pour les différentes valeurs de température du substrat.

Radical	$T_{\text{su}}=500 \text{ K}$	$T_{\text{sub}}=800 \text{ K}$	$T_{\text{sub}}=1173 \text{ K}$	$T_{\text{sub}}=1400 \text{ K}$
$G_{\text{CH}_3} (\mu\text{m/h})$	$7.66 \times 10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-3}$	$3.21 \times 10^{-3}$
$G_{\text{C}_2\text{H}_5} (\mu\text{m/h})$	$6.32 \times 10^{-3}$	$9.55 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$2.64 \times 10^{-2}$
$G = G_{\text{CH}_3} + G_{\text{C}_2\text{H}_5} (\mu\text{m/h})$	$7.08 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^{-2}$	$2.96 \times 10^{-2}$

Nous remarquons de le tableau III.18 le taux de croissance augmente de 76% avec l'augmentation de la température du substrat. A noter aussi que la variation de la température du substrat affecte les propriétés de croissance principalement en modifiant les propriétés cinétiques des processus de surface [64]. E. Kondoh et al. [70] ont trouvé des taux de croissance maximum pour des températures du substrat 1173-1273 K ; le taux prend des valeurs plus que  $2 \mu\text{m/h}$ .

### III.11.3 Effet la pression sur du taux de croissance

L'effet de la pression de dépôt ( $P$ ) sur le taux de croissance ( $G$ ) est indiqué dans le tableau III.19.

**Tableau III.19** : Variation du taux de déposition pour les différentes valeurs la pression.

Radical	$P= 1000 \text{ Pa}$	$P= 2000 \text{ Pa}$	$P= 3000 \text{ Pa}$	$P= 4000 \text{ Pa}$
$G_{\text{CH}_3} (\mu\text{m/h})$	$2.21 \times 10^{-3}$	$4.45 \times 10^{-3}$	$6.68 \times 10^{-3}$	$8.91 \times 10^{-3}$
$G_{\text{C}_2\text{H}_5} (\mu\text{m/h})$	$1.29 \times 10^{-2}$	$2.67 \times 10^{-2}$	$3.99 \times 10^{-2}$	$5.33 \times 10^{-2}$
$G = G_{\text{CH}_3} + G_{\text{C}_2\text{H}_5} (\mu\text{m/h})$	$1.51 \times 10^{-2}$	$3.11 \times 10^{-2}$	$4.66 \times 10^{-2}$	$6.22 \times 10^{-2}$

Nous remarquons de le tableau III.19 le taux de croissance augmente lorsqu'il y a augmentation de la pression du gaz de 1000 Pa à 4000 Pa de 75%. Ceci est cohérent avec les



résultats de E. Kondoh et al. [70], où ils ont trouvé que la plus grande valeur est du taux de croissance est de  $1.5\mu\text{m/h}$  à  $P= 1333 \text{ Pa}$ . Cette augmentation est due à plusieurs raisons,

- 1- Le débit de gaz à l'entrée du réacteur étant considéré comme constant  $0.01 \text{ m/s}$  [44].
- 2 - Le taux d'impact des molécules de  $\text{CH}_4$  sur le filament augmente, le nombre de radicaux filmogènes augmente également, ainsi le taux de déposition augmente avec l'augmentation de la pression de déposition.
- 3- la vitesse d'évaporation de C et de H du filament chauffé augmente. Cela améliore les réactions en phase gazeuse, et le H atomique sera appauvri par les réactions en phase gazeuse secondaire [71].

### III.12 Taux de déposition du réacteur et taux de production globale

Le taux de production globale est égal à la somme du taux de production des radicaux plus le taux de production des molécules le long de la colonne de  $z=1$  au  $z=z_{\text{max}}$  dans le volume du réacteur, nous proposons le calcul du taux de production globale en utilisant:

$$X_{\text{tot}} = X_r + X_m \dots\dots\dots\text{(III.5)}$$

Où :  $X_r$  le taux de production des radicaux et  $X_m$  le taux de de production des molecules ; ils sont donnés par les relations suivantes :

$$X_r = \frac{\sum_{z=1}^{z_{\text{max}}} C_{\text{radicaux}}}{\sum_{z=1}^{z_{\text{max}}} C_{\text{total}}^k} \quad \text{et} \quad X_m = \frac{\sum_{z=1}^{z_{\text{max}}} C_{\text{molecules}}}{\sum_{z=1}^{z_{\text{max}}} C_{\text{total}}^k} \dots\dots\dots\text{(III.6)}$$

Où :  $C_{\text{radicaux}}$ ,  $C_{\text{molecules}}$  les concentrations des radicaux et molecules,  $C_{\text{total}}$  les concentrations totales en volumes.

En appliquant les équations III.5 et III.6, on obtient un taux de production globale  $X_{\text{tot}} = 2.49 \times 10^{-5}$  où  $X_r = 1.16 \times 10^{-7}$  et  $X_m = 2.48 \times 10^{-5}$ , cette valeur indique que le mélange gazeux ( $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$ ) est le gaz prédominant le long du réacteur et en sortie de réacteur.

On a aussi calculé le taux de déposition du réacteur selon la relation suivante :

$$R_{\text{déposé}} = \frac{M_{\text{déposé}}}{M_{\text{volume}}} \dots\dots\dots\text{(III.7)}$$

$$\text{Où : } M_{\text{déposé}} = \sum C_{\text{radicaux}}^k \times m_{\text{radicaux}} \quad \text{et} \quad M_{\text{volume}} = \sum C_{\text{molecules}}^k \times m_{\text{molecules}}$$

On obtient un taux de déposition  $R_{\text{déposé}} = 4.14 \times 10^{-3}$

### III.13 Conclusions

Les distributions de la température, de la vitesse et les concentrations étaient similaires au niveau des filaments et elles étaient également similaires entre les filaments. Aux milieux les filaments, la température passe de 3 à 4 filaments de 11,46%. Ces résultats sont très proches des résultats par la A.Y. Wang et al [58]. Nous avons calculé les concentrations de chaque radical et molécules en tout point du réacteur. Les calculs montrent que si la température du gaz augmente, la production de  $\text{CH}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_5$  près de la surface. Le taux de croissance de la couche mince augmente lorsque le nombre de filaments passe de trois à quatre filaments.

La température du substrat, la pression et le mélange gazeux, ces facteurs font partie des facteurs importants qui influencent les profils de concentration des espèces et le taux de croissance.

Nous avons constaté que le taux de croissance augmente avec l'augmentation des mélanges gazeux, avec la température et la pression un taux de 89,77%, 76%, et 75% successivement, ces résultats étaient cohérents avec [64, 69, 70].

## *Conclusion générale et Perspectives*

## *Conclusion générale et Perspectives*

Les couches minces sont utilisées dans divers domaines industriels comme dans la fabrication des cellules solaires et des écrans plats. Les techniques d'élaboration des couches minces ont connu lors de ces dernières décennies un développement considérable.

Le carbone est un matériau qui a eu un immense succès pour la réalisation des couches minces. Il possède des propriétés électriques et des structures mécaniques très convenables. Le dépôt CVD assisté par filament chaud (ou HWCVD : Hot Wire CVD) est l'une des techniques. Avec cette technique la décomposition d'un gaz s'effectue à l'aide d'un filament chaud porté à une température très élevée ; les espèces radicalaires constitutives réagissent souvent en phase gazeuse et quelques une se déposent sur un substrat chauffé.

L'étude de ce mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  dans les procédés HWCVD est toujours un sujet d'actualité [8, 9]. L'objectif de notre travail est l'étude d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  lors de déposition de couches minces par les procédés HWCVD. Il est demandé de calculer les distributions spatiales de la température, de la vitesse et des concentrations de différentes espèces chimiques dans le volume du réacteur. L'exemple d'application correspondrait aux données de déposition de composés de carbone (mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  ou autres).

Dans le premier chapitre est une présentation des généralités sur la déposition par procédés CVD et HWCVD et présente aussi un aperçu sur les réactions chimiques et les constantes d'équilibre nécessaires à l'étude des mélanges gazeux.

Le deuxième chapitre est une présentation de la modélisation mathématique et numérique. Pour le calcul de la température et les vitesses nous avons utilisé l'équation de la chaleur et l'équation de continuité, équation de mouvement (équation de Navier-Stokes). Le choix a été fait sur l'équation de la diffusion pour le calcul des distributions des concentrations en volume de différents radicaux et molécules. Notre réacteur se compose de  $n=3$  ou  $n=4$  filaments coplanaires et parallèles aux plans des deux substrats horizontaux. La distance entre deux substrats est  $Z_{\max}= 20$  mm et la longueur du réacteur est  $L= 240$ . Nous utilisons le modèle fluide dans le régime stationnaire bidimensionnel ; il était la vitesse d'entrée est de 10 mm/s à la pression constante  $P = 1000$  Pa. Nous avons considéré les neuf molécules et radicaux suivants :  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Le nombre de réactions chimiques considérés est de 13 réactions chimiques.

Dans notre travail, nous avons considéré des filaments sans dimension avec une température  $T_{\text{fil}} = 2100$  K ; ils sont séparés par une distance  $D_{\text{ff}}$  ( $D_{\text{ff}} = 50$  mm pour  $n = 3$ ,  $D_{\text{ff}} =$

33.3 mm pour  $n=4$ ). La température du substrat est  $T_{\text{sub}} = 1173 \text{ K}$  ; la température initiale du gaz  $T_0=300 \text{ K}$  et le mélange gazeux est à 05%  $\text{CH}_4$  et 95%  $\text{H}_2$ .

Le troisième chapitre est une présentation et discussions des résultats de la modélisation.

Nous avons calculé les variations des vitesses de réaction  $k_{\text{rea}}$  avec la température  $T$  pour les interactions entre molécules et radicaux du mélange gazeux. Nous avons trouvé que les constantes de vitesse et les taux de réaction peuvent influencer de manière significative les concentrations de radicaux comme indiqué par les variations du rapport  $f = k_{\text{ri}} / k_{\text{rj}}$ .

Nous avons également fait un calcul des distributions de la température, de la vitesse pour trois filaments et quatre filaments, la température augmente aux milieux des filaments de 3 à 4 filaments de 11,46%, les résultats étaient en bon accord avec les résultats Olivas-Martinez [11].

Aux plans verticaux des filaments, la valeur de  $U_{\text{max}}$  pour 3 filaments est supérieure à celle de 4 filaments de 2,98%. Ces résultats étaient cohérents avec ce qui a été trouvé par Goodwin et Gavillet [3].

La modélisation fluide utilisée nous a permis aussi de calculer les concentrations de chaque radical et molécule ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Les calculs montrent que les concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$  sont très élevées.

Notre calcul montre que les distributions de températures, de vitesses et des concentrations de toutes les espèces ( $k = 1, \dots, 9$ ), en fonction de  $z$ , sont symétriques et les configurations sont périodiques aux niveaux des filaments et entre filaments. Ce résultat donne une bonne homogénéité de la déposition sur les surfaces des substrats.

Pour le calcul la vitesse de croissance de la déposition, nous avons proposé une relation théorique approximative en fonction des coefficients de collage et de recombinaison. Les résultats montrent que si la température du gaz augmente, la production de  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$  près de la surface augmente et la vitesse de croissance du film mince augmente. Nous avons examiné l'effet de la température du substrat, de la pression du gaz et de la composition du mélange gazeux sur les concentrations et le taux de croissance. Nous avons observé que le taux de croissance augmente de 75% avec l'augmentation de la pression de dépôt (de 1000 Pa à 4000 Pa). Aussi il a été observé que le taux de croissance augmente avec l'augmentation de la température du substrat (de 500K à 1400K), et aussi le taux de croissance augmente de 89.77% avec une augmentation la composition du mélange gazeux (de 1% à 7.44%). Ces résultats sont : comparables à ceux cités dans les références [44, 64, 70, 71].

Pour les perspectives nous proposons l'étude des phénomènes physiques dans les gaz en trois dimensions. Les filaments peuvent être considérés plutôt comme ayant des dimensions géométriques dans un maillage non régulier pour une surface de substrat en mouvement.

Nous pouvons aussi considérer les réactions qui s'effectuent à la surface. On peut étudier aussi d'autres mélanges gazeux dans d'autres conditions physiques en les comparant avec d'autres travaux de recherche. Il serait intéressant de réaliser le dispositif expérimental.

# *Références*

## Références

- [1] <http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html>
- [2] A.Y. Wang, K.R. Lee, C. Sun, L.S. Wen. : Simulations of the dependence of gas physical parameters on deposition variables during HFCVD diamond films. *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. **22**, pp559–604, (2006).
- [3] D. G. Goodwin and G. G. Gavillet. : Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. *J. Appl. Phys.* Vol. **168**, pp6393– 6400, (1990).
- [4] T. Debroy, K. Tankala, W.A. Yarbrough, R. Messier. : Role of heat-transfer and fluid-flow in the chemical vapor-deposition of diamond. *J. Appl. Phys.* Vol. **68**, pp2424–2432, (1990).
- [5] E. Kondoh, T., Ohta, T. Mitomo., K. Ohtsuka. : Experimental and calculational study on diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method. *J. Appl. Phys.* Vol. **72**, 705, (1992).
- [6] P.W. May, J.N. Harvey, J.A. Smith, Yu.A. Mankelevich. : Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures. *J. Appl. Phys.* Vol. **99**, 104907, (2006).
- [7] M. Eckert, Neyts E., A. Bogaerts. : Molecular dynamics simulations of the sticking and etch behavior of various growth species of (ultra) nanocrystalline diamond films. *Chem. Vap. Deposition.* Vol. **14**, 213, (2008).
- [8] Z. Tao Yizheng, Q., Shu, W., Guodong, H. Lijun, Z., Zhe, X. : Influence of the heat dissipation mode of long-flute cutting tools on temperature distribution during hfcvd diamond films. *Crystals.* Vol. **9**, 394, (2019).
- [9] Y.E. Gorbachev, D.V. Leshchev, M.y. Plotnikov, A.K., Rebrov, B. Yudin. : Comparison of continual and molecular modeling of gas flow for diamond deposition. *Conf. Ser.* Vol. **1382**, 012152, (2019).
- [10] M. Amaral. : *Diamond Based Materials for Biomedical Applications*, 1st edn. (Woodhead, USA, (2013).



- [11] M Olivas-Martinez, M Pérez-Tello, R Cabanillas-L'opez, O Contreras-L'opez, G Soto-Herrera and F Castell'on-Barraza. : A computational model for the hot-filament chemical vapor deposition process to produce diamond films. *Modelling And Simulation In Materials Science And Engineering*. Vol. **15**, pp 237–261, (2007).
- [12] M. Mojtahedzadeh Larijani. : Mise au point d'un procédé de CVD activé par filaments chauds et plasma de décharge pour la nucléation du diamant. Etudes paramétrique et cinétique, Thèse doctorat. Université Louis Pasteur, (2003).
- [13] L. Pawlowsk. : Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés; première édition presses polytechniques et universitaires romandes CH-1015 Lausanne (2003).
- [14] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler. : Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. Vol. **131**, pp79–96, (2000).
- [15] S. Awamat : Adaptation d'un réacteur plasma basse pression de dépôt pour la synthèse d'oxydes soumis a de hautes températures. application aux piles a combustibles type SOFC et aux barrières thermiques. Thèse de Doctorat; Université de Pierre et Marie Curie PARIS VI, (2008).
- [16] D. Beckel, A. Bieberle-H'utter, A. Harvey, A. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler. : Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. Vol. **173**, pp325–345, (2007).
- [17] Y. m. Jiang : Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, décembre (1992).
- [18] O. Babahani : Simulation numérique par la méthode de Monte Carlo de la déposition de couches minces par procédés CVD, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Novembre, (2013).
- [19] M. Mokhtari : Produits de pulvérisation cathodique magnétron d'alliages légers à base d'aluminium-Characterisations microstructurales et physico-chimiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2016).
- [20] S. D. Allen, R. Y .Jan, R .H .Edwards, S .H .Mazuk and S .D .Vernon. : Optical and thermal effects in Laser chemical vapor deposition. *Laser-Assisted Deposition, Etching, and Doping*. Vol. **0459**, pp 42-48, (1984).

- [21] T. Meguro, Y. Ishihara, T. Itoh, H. Tashiro. : Low-Temperature Silicon Epitaxial Growth by CO<sub>2</sub> Laser CVD Using SiH<sub>4</sub> Gas. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. **25** (Part 1, No. 4), pp 524–527, (1986).
- [22] Y. Moussa Soro. : Caractérisation électronique de couches minces des siliciums polymorphe (pm-Si:H) déposées à grande vitesse pour le photovoltaïque, Thèse de Doctorat ; Université de paris –sud11, mai 2010.
- [23] W. B. de Boer and D. J. Meyer. : Low temperature chemical vapor deposition of epitaxial Si and SiGe layers at atmospheric pressure, *Applied. Physics. Letters*. Vol. **58**, pp 1286- 1288, (1991).
- [24] T. O. Sedgwick, P. D. Agnello, D. Nguyen Ngoc, T. S. Kuan, and G. Scilla: High phosphorus doping of epitaxial silicon at low temperature and atmospheric pressure, *Applied. Physics. Letters*. Vol. **58**, pp 1896-1898, (1991).
- [25] R. Bisaro, J. Magariño, N. Proust, and K. Zellama. : Structure and crystal growth of atmospheric and low pressure chemical vapor deposited silicon films. *Journal of Applied Physics*. Vol. **59**, pp1167 -1178, (1986).
- [26] T. I. Kamins and A. Fischer-Colbrie. : Effect of total deposition pressure on the structure of polycrystalline-silicon films, *Applied. Physics. Letters*. Vol. **71**, pp2322 -2324, (1997).
- [27] A.Stoffel, A.Kovács, W.Kronast and B. Müller. : LPCVD against PECVD for micromechanical applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*.Vol. **6** No. 1, pp20-33, (1996).
- [28] O. P. Agnihotri, S. C. Jain, J. Poortmans, J. Szlufcik, G. Beaucarne, J. Nijs, R. Mertens. *Advances in low temperature processing of silicon nitride based dielectrics and their applications in surface passivation and integrated optical devices*, *Semicond. Sci. Technol*. Vol. **15**, R29–R40, (2000).
- [29] F. Demichelis, C. F. Pirri and E. Tresso. : Microcrystallization formation in silicon carbide thin films. *Philosophical Magazine Part B*. Vol.**66**, pp 135-146, (1992).
- [30] A. Barhdadi. : On the potential of Hg-Photo-CVD process for the low temperature growth of nano-crystalline silicon. *Science Echoes Magazine*. Vol. **4**, pp 27-53, (2006).

- [31] M. Peter Martin. : Introduction to surface engineering and functionally engineered materials. Scrivener publishing, (2011).
- [32] J. I. Vossen, W. Kern. : Thin film processes ii, academic press, inc, 1991.
- [33] K. Seshan. : Handbook of thin-film deposition processes and techniques principles, methods, equipment and applications; Noyes Publications, (2002).
- [34] R.E.I. Schropp. : Frontiers in HWCVD. Thin Solid Films. Vol. **517**, pp 3415–3419, (2009).
- [35] J. Knowlsholt. : Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of silicon and siliconnitride for photovoltaics, experiments, simulations, and applications, Thèse de doctorat; Université de California, (2003).
- [36] Ch. Esber Richardson : Low-Temperature Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Films for Large-Grained Polycrystalline Photovoltaic Devices, Thèse de doctorat; Université de California, (2006).
- [37] H. Edward Wahl. : Laser-based diagnostics of diamond synthesis reactors. Université de Stanford, California, (2001).
- [38] S. Morrison, Ujjwal Das, Arun Madan. : Deposition of thin film silicon using the pulsed PECVD and HWCVD techniques. Solar Energy Materials & Solar Cells. Vol. **76**, pp281–291, (2003).
- [39] R.E.I. Schropp. : Industrialization of Hot Wire Chemical Vapor Deposition for thin film applications. Thin Solid Films. Vol. **595**, pp272–283, (2015).
- [40] J. Asmussen, D. K. Reinhard. : Diamond films handbook, marcel dekker, Inc in the united states of America, (2002).
- [41] A. Waqar, S. Htet, J. Mark, J. Ch. Rego, A. David, P. A. Elhissi, S. J. Crean. : Chemical Vapour Deposition of Diamond for Dental Tools and Burs, London, (2014).
- [42] J. Andersson. : Microengineered CVD diamond surfaces: tribology and applications. Thèse de doctorat, Université d'Uppsala. (2004).
- [43] S. J. Harris. : Gas-phase kinetics during diamond growth: CH<sub>4</sub> as-growth species. Journal of Applied Physics. Vol. **65**, n. 8, pp 3044-3048, (1989).
- [44] V. R. d. Siqueira. : Modelagem tridimensional de reator de Filamento quente para crescimento de diamante, thèse de doctorat. (2009).
- [45] H. Walter, Graf et M. S. Altiakar. : Hydrodynamique, Eyrolles Paris, (1991).

- [46] O. Babahani. : Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD, Mémoire de magister; Université de Ouargla, (2004).
- [47] S. Park. : Numerical Modeling of diamond growth environment in HFCVD reactors. *Metals And Materials*. Vol. **5**, pp 225-229, (1999).
- [48] N. Kfelef, F. Khelfaoui, O. Babahani: Numerical calculation of temperature, velocity, and species concentration distributions in a hot filament chemical vapor deposition in a reactor using a CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixture. *Journal of Engineering and Applied Science* 69:73, (2022).
- [49] P. Brogueira, J. P. Conde, S. Arekat, and V. Chu. : Low filament temperature deposition of aSi:H by hotwire chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. Vol. **78**, pp 3776-3783, (1995).
- [50] A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin. : Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor. *Diamond and Related Materials*. Vol. **5**, pp 888-894, (1996).
- [51] M. Frenklach, H. Wang. : Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition. *Phys. Rev. B*. Vol **43**, 1520, (1991).
- [52] V.I. Strunin, A.A.Lyakhov, G.Zh. KhudaĬbergenov, V.V. Shkurkin. : Numerical simulation of silane decomposition in an RF plasma. *Technical Physics*. Vol. **47**, pp760 – 766, (2002).
- [53] O. Babahani, F.Khelfaoui. : Calcul des concentrations de molécules et de radicaux lors de déposition de couches minces a-Si:H par procédés PECVD . *Annales des Sciences et Technologie*. Vol. **4**, pp 115–120, (2012).
- [54] J.Perrin, O. Leroy, M.C. Bordag. : Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry. *Contrib. Plasma. Phys.* Vol. **36**, pp3–49, (1996).
- [55] D. Herrebout, A. Bogaerts, M. Yan, R. Gijbels. : One-dimensional fluid model for rf methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers. *Journal of Applied Physics*. Vol. **90**, N°2, pp 570-579, (2001).
- [56] H.K. Versteeg, W. Malalasekera, (eds). *An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method*. Longman Group Ltd, Harlow-England, (1995).

- [57] N. Khelef, F. Khelfaoui, O. Babahani : Effect of temperatures on the chemical rate constants of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture in HWCVD processes, 1<sup>st</sup> International Symposium on Materials, Energy and Environment. January 20-21<sup>st</sup>; 2020, El-Oued, ALGERIA.
- [58] A.Y. Wang, C. Sun, H.A. Cao, A.L. Ji, R.F. Huang, L.S. Wen. : Two-dimensional simulations of temperature fields of the reactor wall during hot-filament CVD diamond film growth over a large area. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* Vol. **12**, pp325–335, (2004).
- [59] N. Khelef, F. Khelfaoui, O. Babahani : Vitesses et températures du fluide dans un réacteur pour un procédé HWCVD. 3<sup>ème</sup> Séminaire International sur Mécanique (I.C.M' 2017 Annaba, Algérie / 26 - 27 Avril 2017).
- [60] Y.A. Mankelevich, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin. : Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor. *Diamond and Related Materials.* Vol. **7**, pp 1133–1137, (1998).
- [61] E. J. Corat., D. G. Goodwin. : Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* Vol. **74** (3), pp 6888 - 6894, (1993).
- [62] D. G. Goodwin. : Scaling laws for diamond chemical vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport. *J. Appl. Phys.* Vol. **74** (11), (1993).
- [63] E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka. : Surface reaction kinetics of gas phase diamond growth. *J. Appl. Phys.* Vol. **73**, 3041, (1993).
- [64] M.C. McMaster, W.L. Hsu, M.E. Coltrin, D.S. Dandy. : Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot filament assisted diamond chemical vapor deposition reactor. *J. Appl. Phys.* Vol. **76**, 7567 (1994).
- [65] KW. Kolasinski (eds). *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience.* John Wiley & Sons, Ltd, USA; (2012).
- [66] AH. Persad, CA. Ward. : Expressions for the evaporation and condensation coefficients in the Hertz-Knudsen relation. *Chem. Rev.* Vol. **116**, 7727-776. (2016).
- [67] A. Von Keudell, M. Meier, C. Hopf. : Growth mechanism of amorphous hydrogenated carbon. *DiamRelat Mater.* Vol. **11**, pp 969–975, (2002).

- [68] N. Kfelef, F. Khelfaoui, O. Babahani : Influence of the composition of gas mixture on the growth rate in a reactor for an HFCVD process; 1st International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials, Avril 21-22st; 2021, Ouargla, ALGERIA
- [69] S. J. Harris, A. M. Weiner, and T. A. Perry. : Filament assisted diamond growth kinetics. *Journal of Applied Physics*. Vol. **70**, 1385, (1991).
- [70] E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka. : Experimental and calculational study on diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method. *J. Appl. Phys.* Vol. **72**, 705 (1992).
- [71] S.R. Jadkar, J.V. Sali, S.T. Kshirsagar, M.G. Takwale. : Influence of process pressure on HW-CVD deposited a-Si:H films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. **85**, pp301–312, (2005).