

# UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA



FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE  
ET SCIENCES DE LA MATIERE  
\*\*\*\*\*

N° d'ordre :.....  
N° de série :.....

DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA MATIERE

## Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Spécialité: Physique

Option : Physique des matériaux

Par : KEBAILI Hadja Oum Keltoum

### Thème

*Contribution à l'étude par la simulation numérique de  
Dynamique Moléculaire de la croissance des couches minces  
par procédé PECVD*

Soutenu publiquement le : 17 / 09 / 2013

Devant le jury composé de :

Pr	Mohammed Tayeb MEFTAH	Prof.	Université Kasdi Merbah Ouargla	Président
Pr	Kamel Eddine AIADI	Prof	Université Kasdi Merbah Ouargla	Examineur
Dr	Bahmed DAOUDI	M.C.A.	Université Kasdi Merbah Ouargla	Examineur
Pr	Fethi KHELFAOUI	Prof.	Université Kasdi Merbah Ouargla	Rapporteur
Mme	Oumelkheir BABAHANI	M.A.A.	Université Kasdi Merbah Ouargla	Invitée

ANNEE UNIVERSITAIRE: 2013/2014

# Dédicaces

*Louange à Dieu seul le tout puissant, pour tout ce qu'il m'a donné.*

*À mes chers parents.*

*À mon cher époux et mes chers enfants.*

*À la mémoire de mes grands-parents et mes beaux-parents.*

*À mes chers frères et chères sœurs.*

*À mes chers oncles, tantes, cousins et cousines.*

*À mes beaux-frères et belles sœurs mes chers neveux et nièces.*

*À mes collègues de l'enseignement secondaire. À mes chers bons élèves.*

*Aux membres de recherche: Mohamed, Saida, Oum El-kheir, Somia, Zakia,  
Hafsa...*

*À tous mes enseignants. قام للمعلم وفه التبجيلا ♣ كاد المعلم أن يكون رسولا.*

*À toutes mes amies et leurs familles.*

*À tous ceux qui m'aiment.*

*Je dédie ce travail.*

## *Remerciements*

Je remercie 'ALLAH' le tout puissant pour tout ce qu'il m'a offert.

Je veux exprimer toute ma gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur Fethi KHELFAOUI, Professeur à l'Université de Ouargla, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche Plasma d'Arc et qui m'a proposé ce sujet. Sa constante disponibilité, avec rigueur scientifique, compétence et sérieux, ses conseils, sa patience, m'ont permis de mener à bien ce mémoire.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Mohammed Tayeb MEFTAH, Professeur à l'Université de Ouargla, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de magister.

J'adresse ma gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur Kamel Eddine AIADI, Professeur à l'Université de Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail

J'exprime mes remerciements et ma profonde reconnaissance à Monsieur Bahmed DAOUDI, Maître de Conférences à l'Université de Ouargla, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Que Madame Oum-El-Kheir BABAHANI, Maître Assistant à l'Université de Ouargla et membre de l'équipe de recherche Plasmas d'arcs, 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.

J'adresse ici tous mes remerciements à tous les enseignants qui m'ont encadré durant l'année théorique du magister, je tiens à leurs exprimer ma profonde gratitude.

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

Merci au Professeur Mohamed BENMALEK, Expert Consultant, pour les différentes discussions et orientations durant ces différents séjours au laboratoire LRPPS.

Enfin, pour leurs orientations et leurs soutiens sans faille, je suis éternellement reconnaissante à mes deux frères, Messieurs Mustapha et Nabil KEBAILI Maîtres Assistants à l'Université de Ouargla.

## ملخص

نهتم في هذه المذكرة بدراسة الاحتمالات المرتبطة بمجموع الظواهر المختلفة أثناء التوضع لنمو طبقة رقيقة a-Si:H بواسطة التوضع الكيميائي المدعم بالبلازما (PECVD). البلازما يتكون من خليط لغاز سيلاني والهيدروجين ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) في مفاعل (RF) 13,56 ميغاهيرتز. الإلكترونات و الجذور  $\text{SiH}_x$  ( $x=1,2,3$ ) و H الموجودة في حجم البلازما تتفاعل مع سطح السليسيوم المهدرج عن طريق طاقة التنشيط. يتم دراسة أنواع مختلفة من التفاعلات عند تصادم الجذور مع السطح، الامتزاز أو الإدمصاص (l'adsorption) الكيميائية والفيزيائية و الانتزاز (désorption) والتفاعلات الكيميائية للجسيمات مع سطح لتوضع الطبقات الرقيقة. نعرض نموذج للمحاكاة العددية باستخدام التحريك الجزيئي باستعمال كمون ((Lennard –Jones (3-9) لحساب قيم معامل التفاعل  $\beta_k$ ، معامل التثبيت (collage)  $S_k$ ، معامل إعادة التركيب ( $\gamma_k$  (recombinaison) لمختلف الجذور. تم حساب خاصيتين أخريتين، هما نسبة الملاء على السطح (Si-) و (Si-H) ونسبة التوضع. تم مقارنة نتائجنا مع النتائج التجريبية و النتائج المحاكاة لـ Valipa ومساعديه و باحثين آخرين.

## الكلمات الدالة:

التوضع، الطبقات الرقيق، بلازما، PECVD، التفاعل الكيميائي، للمحاكاة العددية، التحريك الجزيئي، (DM).

## Résumé:

Dans ce mémoire nous nous intéressons à l'étude de probabilités associées aux divers événements de l'interaction plasmas - surface lors de croissance de couche mince a-Si:H. par procédé PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Le plasma utilisé est le mélange silane-hydrogène ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ), dans un réacteur RF de 13,56 MHz. Les électrons et les radicaux  $\text{SiH}_x$  ( $x=1,2,3$ ) et H existants dans le volume réagissent avec la surface d'un substrat en silicium hydrogéné selon l'énergie d'activation. Les collisions radicaux - surface effectuent l'adsorption physique, chimique, désorption et les réactions chimiques lors de la déposition. Nous modélisons par simulation numérique de dynamique moléculaire (DM) en utilisant le potentiel de Lennard –Jones (3-9) pour le calcul des valeurs de réactivité  $\beta_k$ , des coefficients de collage  $s_k$  et de recombinaisons  $\gamma_k$  de différents radicaux. Deux autres propriétés, le taux d'occupation à la surface en (Si-) et (Si-H) et le taux de déposition sont calculés. Nous comparons nos résultats avec les résultats expérimentaux et de la simulation par la DM de Valipa et ses collaborateurs et d'autres auteurs.

## Mots clés :

Déposition, couche mince, Plasma, PECVD, réaction chimique, simulation numérique, DM.

## Abstract:

In this paper we study the probabilities associated with various events during growth of thin film a-Si:H with PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) process. Plasma is the silane / hydrogen ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) in a reactor of 13.56 MHz RF. Electrons and radicals  $\text{SiH}_x$  ( $x=1,2,3$ ) existing in the volume react with the surface of a silicon hydrogenated substrate according activation energy. The collisions radicals - surface are performed the chemical and physical adsorption, abstraction and chemical reaction during deposition. Our model, by molecular dynamique (MD) numerical simulation, Lennard-Jones (3-9) potential is proposed for calculating the values of reactivity  $\beta_k$ , sticking coefficient  $s_k$  and recombination coefficient  $\gamma_k$  of different radicals. Two other properties, the occupancy rate at the surface (Si-) and (Si-H) and the deposition rate are calculated. We compared our results with the experimental results and the simulation of the DM Valipa et al. and other authors.

## Keywords:

Deposition, thin films, Plasma, PECVD, chemical réaction, simulation numérique, MD.

# Sommaire

<b><i>Introduction générale</i></b> .....	01
<b><i>Chapitre I : Généralités: Plasma froid et interaction plasma–surface</i></b> .....	<b>06</b>
I.1 Introduction.....	07
I.2 Le matériau silicium et silicium amorphe hydrogéné.....	07
I.3 Les plasmas froids.....	08
I.3.1 Paramètres physiques du plasma.....	08
I.3.1.1 Le degré d'ionisation.....	08
I.3.1.2 Energie cinétique et température.....	09
I.3.1.3 Etat thermodynamique.....	09
I.3.1.4 Fréquence de plasma.....	09
I.3.2 Les gaz ionisés.....	10
I.3.2.1 Les gaz faiblement ionisés.....	10
I.3.2.2 Les gaz fortement ionisés.....	10
I.4 Techniques de dépôt de couches minces.....	10
I.4.1 Epitaxie.....	11
I.4.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	11
I.4.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	11
I.5 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....	12
I.5.1 Historique et dépôt PECVD.....	12
I.5.2 Principe de PECVD.....	12
I.5.2 Types de procédés PECVD.....	13
I.5.3 Le rôle du plasma.....	14
I.6 Matériaux déposés dans PECVD réacteur.....	15
I.7 Physico-chimie des surfaces.....	15
I.7.1 Adsorption physique et adsorption chimique.....	15
I.7.2 Energie d'activation.....	16
I.7.3 Désorption et mécanisme de désorption.....	16
I.7.3 Paramètres influençant sur la nature physicochimique du dépôt	17

.....	
I.8 Mécanismes de Croissance de couches minces (a-Si:H).....	17
I.8.1 Etapes de la Croissance de couches minces par procédé PECVD...	17
I.8.2 Paramètres macroscopiques de la croissance de couches minces.....	17
I.8.3 Interaction radical-surface par PECVD.....	18
Références du chapitre I.....	22
<b>Chapitre II: Simulation numérique par la DM de la croissance de couches minces a-Si:H.....</b>	<b>24</b>
II.1 Introduction .....	25
II.2 phénomène physique.....	26
II.2.1 Description de la croissance de couches minces a-Si:H.....	26
II.2.2 Modèle du processus de croissance de couches minces a-Si:H	27
II.2.3 Différentes voies réactionnelles.....	29
II.3 Modèle Mathématique.....	30
II.4 Modèle de simulation par dynamique moléculaire (DM).....	30
II.5 Paramètres importants de modélisation.....	33
II.5.1 Pas de temps et nombre de pas de temps.....	33
II.5.2 Energie d'activation des réactions.....	34
Références du chapitre II.....	36
<b>Chapitre III : Résultats et discussion.....</b>	<b>38</b>
III.1 Introduction.....	39
III.2 Paramètres caractéristiques du plasma.....	39
III.3 Etude de l'interaction particule-surface.....	40
III.3.1 Calcul des coefficients de probabilités de réactivité des radicaux..	41
III.3.1.1 Variation de coefficients des probabilités de réactivité des radicaux avec l'énergie d'activation $E_{\text{aSiH}_3}$ .....	42
III.3.1.2 Influence de la température sur les coefficients de probabilités de réaction.....	45
III.3.2 Calcul de coefficients des probabilités de réaction des radicaux avec correction de Boltzmann pour $z < z_0$ .....	48

III.3.3 Calcul de probabilité de réaction des radicaux avec correction de Boltzmann pour $z < z_1$ .....	53
III.4 Taux d'occupation à la surface et température des électrons.....	55
III.5 Taux de déposition de couche mince a-Si:H.....	56
III.6 Conclusions.....	56
Références du chapitre III.....	57
<b><i>Conclusions générales et perspectives</i></b> .....	58
Références de conclusions générales et perspectives.....	61
<b><i>Annexe</i></b> .....	62

# **Introduction générale**



## *Introduction générale*

La croissance de couches minces à partir de plasmas à basse température présente un grand intérêt pour de nombreuses applications, telles que les revêtements optiques, les revêtements résistants à l'usure et les couches de protection (travaux de J. C. Angus et al. en 1986, R. A. Street en 1992 et A. Rhallab en 1991 cité dans [1]).

Ces dernières décennies, le développement des techniques de dépôt a conduit à leur utilisation dans un très grand nombre de domaines plus particulièrement en microélectronique (films conducteurs, isolants ou semi-conducteurs) et en mécanique (dépôts de couches dures anticorrosion).

Les éléments, tels que le germanium, le silicium et le carbone, ont été fortement présents dans le développement rapide des techniques de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), pour les deux dernières décennies au moins [2].

Les couches minces peuvent être obtenues par divers procédés ; l'épithaxie est l'une des méthodes utilisées. Il existe d'autres méthodes dont deux familles principales de procédé : Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD ou Physical Vapor Deposition) ou par dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD ou Chemical Vapor Deposition).

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) (ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est l'une des techniques de CVD qui permet de déposer des couches minces homogènes; uniformes de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides), elle fut inventée par Sterling et Swann en 1965. Elle était initialement utilisée dans le domaine de la microélectronique. Puis, de nombreuses recherches ont été menées au sein de laboratoires universitaires et industriels pour optimiser cette technique de dépôt.

Le PECVD est parmi les méthodes d'élaboration les plus courantes [2] pour la réalisation de couches minces. En conséquence, les technologies de dépôts de matériaux tels que l'a-Si:H, a-C:H,  $\mu$ -C:H ont été établis avec succès.

De nombreux travaux expérimentaux et de simulation sur la croissance de couches minces a-Si:H par PECVD ont été trouvés dans la littérature.

E. Amanatides et al. (2001) [3] ont présenté un modèle de simulation en phase gazeuse et interaction plasma-substrat pour le silane très dilué dans l'hydrogène ( $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ ) dans un réacteur RF utilisé pour le dépôt de silicium microcristallin.

W.M.M.Kessels et al. (2003) [4] ont étudié expérimentalement l'interaction de  $\text{SiH}_3$  avec une surface a-Si:H. Ils trouvent la probabilité de réaction  $\beta$  avec la surface.

S.Valipa et al. (2004) [5] ont fait une étude de simulation numérique par la dynamique moléculaire (DM) pour calculer la réactivité, du radical  $\text{SiH}_3$  avec une surface de silicium (001) -(2x1): H lors de la croissance de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) en utilisant le potentiel de Tersoff. Le gaz précurseur est le mélange  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ .

A.Barhdadi (2005) [6] a utilisé la technique Hg-Photo-CVD lors de la croissance de a-Si:H à basse température. Le gaz réactif est ( $\text{SiH}_4, \text{H}_2$ ). Il a cité des travaux d'autres auteurs, de réactivités des radicaux  $\text{SiH}_3$ , de  $\text{SiH}_2$  et de H avec une surface de silicium.

O.Babahani et al. (2013) [7] ont présenté une relation théorique mathématique qui calcule les probabilités de réactions sur site et les probabilités de réaction avec la surface lors de croissance de couche mince a-Si:H. L'utilisation de ces probabilités a permis de calculer la probabilité de réaction de surface des radicaux  $\text{SiH}_x$  en a-Si:H pour plusieurs valeurs de la température

Le but de notre travail est l'étude, la modélisation et le calcul des coefficients de réactivité  $\beta_k$ , de collage  $s_k$  et de recombinaisons  $\gamma_k$  des différents radicaux neutres  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$  et  $\text{H}$  lors de l'interaction plasma-substrat pour la croissance de a-Si:H par procédé PECVD. Le taux d'occupation en (Si-) et (Si-H) et le taux de déposition de la couche mince deux autres propriétés sont calculés.

Pour réaliser nos objectifs, nous proposons les étapes suivantes :

- 1) Etude du procédé PECVD pour la déposition et croissance des couches minces.
- 2) Proposition d'un programme de simulation numérique par la dynamique moléculaire pour simuler l'interaction des espèces (électron,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$  et  $\text{H}$ ) avec la surface hydrogénée lors de la croissance de couches minces a-Si:H par procédé PECVD.
- 3) Calcul en faisant la statistique sur les différents événements et de manière différentes des coefficients de collage, de recombinaison et de probabilités de réactivité des radicaux neutres  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$  et  $\text{H}$  sur une surface de silicium hydrogénée, taux d'occupation de surface en (Si-), (Si-H) et le taux de deposition ( $R_d$ ).

Dans le premier chapitre nous présentons quelques notions sur le matériau silicium qui a fait un immense succès pour la réalisation des couches minces, les définitions des paramètres importants dans les plasmas, les technique de déposition de couche mince par CVD, types de procédés PECVD, les matériaux déposés et les étapes d'élaboration des différentes couches minces par PECVD. Nous présentons aussi une description de la physico-chimie de surface, les différents types d'interactions lors de la collision d'une particule avec la surface, réflexion, adsorption physique et chimique (incorporation), désorption (abstraction).

Dans ce chapitre, nous présentons une attention particulière sur l'interaction radical  $\text{SiH}_3$  avec un site occupé par  $\text{H}$  de surface et l'élimination de l'Hydrogène (abstraction) du a-Si:H en cours de croissance [8].

Le deuxième chapitre est une présentation de la modélisation numérique. Les différents scénarios d'interactions physiques et chimiques des plasmas à basse température (25°C-400°C) avec des surfaces sont explorés par la dynamique moléculaire (DM). Nous présentons le phénomène physique de la déposition lors de la croissance de couche mince de silicium amorphe hydrogénée (a-Si:H) par procédé PECVD-RF. Afin d'identifier les mécanismes de croissance, les mécanismes individuels d'interaction sont étudiés dans les expériences de modélisation [1]. La couche est produite par la dissociation du silane  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , sous une basse pression (100mtorr). Le plasma utilisé est composé d'électrons, de radicaux tel que  $\text{H}$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ , et  $\text{SiH}_3$  qui se dirigent vers le substrat où vont être réfléchies, désorbées ou incorporés selon leurs énergies interne et d'activation.

Après définition du phénomène physique, nous présentons les étapes de simulation du phénomène, les hypothèses et les conditions aux limites qui régissent a notre modèle.

Nous étudions l'interaction des espèces ( $e$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$ ) avec une surface de silicium hydrogéné lors de la croissance de silicium amorphe hydrogéné ( $a\text{-Si:H}$ ) en utilisant le potentiel Lennard-Jones (3-9) [9] en prenant en considération les différentes voies réactionnelles possibles avec la surface, l'adsorption physique et chimique (incorporations) des différents radicaux et l'abstraction (recombinaison) de  $\text{H}$  par le radical  $\text{SiH}_3$ , et par le radical  $\text{H}$  pour donner le gaz  $\text{SiH}_4$  et  $\text{H}_2$  d'après le mécanisme Eley-Rideal. Nous présentons aussi les différents organigrammes du programme.

Le troisième chapitre est destiné aux résultats et discussions de la modélisation. Nous présentons un rappel de l'allure de la courbe du potentiel d'interaction radical surface. En suivant pas à pas le mouvement des particules selon leur hauteur de la surface du substrat et leur énergie cinétique nous avons permis de traiter le problème de manières différentes et poser des hypothèses selon trois étapes : avant d'arriver au puits de potentiel (première zone), au niveau du puits où le potentiel est minimum (deuxième zone) et la troisième zone où les particules peuvent être piégées d'après correction de Boltzmann ou réfléchies d'après C.E. Chitour [9].

Nous calculons les probabilités de réaction  $\beta_k$ , les coefficients de collage  $s_k$  et de recombinaisons  $\gamma_k$  de différents radicaux issus de la phase gazeuse du plasma, le taux d'occupation en  $(\text{Si}^-)$  et  $(\text{Si-H})$  et le taux de déposition de la couche déposée. Nous comparons nos résultats à ceux d'autres auteurs.

## Références de l'introduction générale

- [1] A. Keudell; 'Surface processes during thin-film growth'; Plasma Sources Sci. Technol Vol. **9**, pp 455–467 (2000)
- [2] C. Rapiejko, M. Gazicki-Lipman, L. Klimek, H. Szymanowski et M. Strojek ; "RF plasma deposition of thin SixGezCzH films using a combination of organometallic source materials", Thin Solid Films Vol. **469–470**, pp 173– 177 (2004).
- [3] E. Amanatides, S. Stamou et D. Mataras; 'Gas phase and surface kinetics in plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon: The combined effect of RF power and hydrogen dilution'; J. Appl. Phys., Vol. **90**, N°. 11, pp5786 – 5798 (2001).
- [4] W. M. M. Kessels, J. P. M. Hoefnagels, P. J. van den Oever, Y. Barrell et M. C. M. van de Sanden; 'Temperature dependence of the surface reactivity of SiH<sub>3</sub>radicals and the surface silicon hydride composition during amorphous silicon growth' ; Surface Science , Vol. **547** L865–L870 (2003)
- [5] M. S. Valipa, Eray S. Aydil et Dimitrios Maroudas ; 'Atomistic calculation of the SiH<sub>3</sub> surface reactivity during plasma deposition of amorphous silicon thin films' ; Surface Science, Vol. **572**, pp 339–347, (2004).
- [6] A. Barhdadi ; 'A propos de la préparation et la croissance de couches minces de a-Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD' ; Afrique Science, Vol. **01**, pp 15–30 (2005).
- [7] O. Babahani, F. Khelfaoui et M. T. Meftah ; 'Analytical calculation of site and surface reaction probabilities of SiH<sub>x</sub> radicals in PECVD process' ; The European Physical Journal - Applied Physics, Vol. **62**, n° 01, pp 10301-10307 (2013).
- [8] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schrama et M. C. M. van de Sanden ; 'On the growth mechanism of a-Si:H'; Thin Solid Films, Vol. **383** pp 154–160 (2001).
- [9] C. E. Chitour ; 'Physico-chimie des surfaces l'adsorption gaz-solide et liquide-solide'; Office des Publications Universitaires, Alger, (2004).

## *Chapitre I*

### *Généralités: Plasma froid et interaction plasma–surface*

### I.1 Introduction

Ces dernières décennies, le développement des techniques de dépôt physique (PVD) ou chimique (CVD) en phase vapeur a conduit à leur utilisation dans un très grand nombre de domaines mais plus particulièrement en microélectronique (films conducteurs, isolants ou semi-conducteurs), en mécanique (dépôts de couches anticorrosion).

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) (ou Plasma Enhanced chemical Vapor Deposition) est parmi les méthodes d'élaboration les plus courantes utilisées pour la réalisation de couches minces.

Les éléments germanium, silicium, carbone; ont été fortement présents dans le développement rapide des techniques PECVD pour les deux dernières décennies au moins. En conséquence, les technologies de dépôts de matériaux tels que les couches minces ou films de silicium amorphe Hydrogéné (a-Si:H), les films de carbone amorphe Hydrogénée a-C:H et micro carbone Hydrogéné  $\mu$ -C:H ont été établis avec succès [1].

Les films de silicium amorphe Hydrogénée (a-Si:H) sont généralement préparés, à basse température, par dépôt chimique en phase vapeur de plasma (PECVD) à l'aide de silane ( $\text{SiH}_4$ ) [2] [3], ou de mélange Silane-Hydrogène ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) dans un réacteur de fréquence 13,56 MHz (RF) [4] [5]. Ces films présentent une alternative importante pour les technologies photovoltaïques ; le coût économique peut être amélioré pour devenir compétitif au silicium monocristallin ou poly-cristallin [6].

La compréhension de mécanisme de la croissance est importante pour prédire et contrôler les propriétés morphologiques du film qui en résulte [7] [8]. Les mécanismes d'interactions physiques et chimiques des plasmas à basse température avec des surfaces peuvent être fructueusement explorés par la dynamique moléculaire (DM) [9].

Dans ce chapitre nous présentons quelques notions sur le matériau silicium (Si), les plasmas, les couches minces, physico-chimie de surface ainsi qu'une description de l'interaction plasma-surface et mécanisme de la croissance de couches minces a-Si:H par les espèces (électrons,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ , H) issues de la phase gazeuse par procédé PECVD.

### I.2/Le matériau Silicium et Silicium amorphe hydrogéné

Le silicium est le matériau de base de l'électronique. Environ 95 % de tous les dispositifs à semi-conducteurs sont fabriqués à l'aide de substrats de silicium [10]. Il a fait un immense succès pour la réalisation des couches minces. Il existe sous trois formes différentes monocristallines (cristallin), poly cristallin ou amorphe.

#### I.2.1/Silicium monocristallin

La structure du silicium cristallin (**c-Si**) est telle que chaque atome de silicium est lié à quatre autres atomes, formant les sommets d'un tétraèdre régulier. L'inconvénient majeur lié à ce matériau est son coût de fabrication. En effet, son obtention nécessite un processus complexe de purification et d'épitaxie.

### I.2.2/ Silicium amorphe et silicium poly-cristallin

La structure amorphe signifie qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance; néanmoins, un certain ordre existe à courte distance. Cette structure le différencie du silicium cristallin. Les atomes de silicium sont toujours liés à quatre de leurs voisins, mais les liaisons n'ont pas une longueur homogène, et les angles entre les liaisons ne sont pas identiques. Le silicium poly-cristallin ou le poly- silicium est la structure intermédiaire entre les deux états extrêmes (monocristallin et amorphe).

### I.2.3/ Silicium amorphe hydrogéné

La structure amorphe fait que certaines liaisons Si-Si du matériau sont rompues, que l'on nomme aussi liaisons pendantes (dangling bond). Par un moyen, on incorpore de l'hydrogène dans la matrice d'a-Si, il va saturer une partie de ces liaisons pendantes. On parle alors de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).

A ce jour, a-Si:H est la base de fabrication des transistors à couches minces (TFTs) qui sont les éléments clés pour les applications électroniques [11].

## I.3/ Plasmas froids

Le terme "plasma" a été introduit en physique en 1928 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Ce mot a été utilisé, pour désigner un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre [12].

Les plasmas froids sont des gaz faiblement ionisés, ils contiennent des charges négatives (électrons et les ions négatifs), des charges positives et des particules neutres; ils sont caractérisés par des paramètres macroscopiques: la température, pression et les propriétés physiques: conductivité électrique, densité, vitesse moyenne, énergie moyenne) [13].

### I.3.1/ Paramètres Physiques du Plasma

#### I.3.1.1/ Degré d'ionisation

Le degré d'ionisation nous permet de classer les plasmas, en plasmas faiblement ionisés (plasmas froids) ou fortement ionisés (plasmas chauds).

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad (I.1)$$

$n_0$ : densité neutre

$n_e$ : densité électronique

Les plasmas utilisés pour les dépôts par PECVD sont très faiblement ionisés ( $\alpha \leq 10^{-4}$ ), le nombre de neutres étant très supérieur à celui des espèces chargées (ions, électrons) [14].

### I.3.1.2/ Energie cinétique et température

En physique des plasmas, on mesure l'énergie cinétique des électrons, des ions ou les espèces neutres par leur température. La température des électrons est généralement beaucoup plus élevée que celle des ions et des espèces neutres. L'énergie cinétique moyenne des espèces dans le plasma est égale à l'énergie thermique notée  $E_{Ca}$  et donnée par la formule:

$$E_{Ca} = E_{cmoy} = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (I.2)$$

$E_{Ca}$  : énergie cinétique de particule de l'espèce (a) dans le plasma

$m$  : masse de la particule de l'espèce (a) dans le plasma

$v$  : vitesse de la particule de l'espèce (a) dans le plasma

$k_B$  : constante de Boltzmann.

$T$  : température de l'espèce (a) dans le plasma.

### I.3.1.3/ Etat thermodynamique

L'état cinétique de différentes espèces est caractérisé par trois températures  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_0$  respectivement température des électrons des ions, et des neutres souvent exprimées en (eV). Ces températures n'ont de signification rigoureuse que lorsque la fonction de distribution des vitesses  $v_j$  des particules d'espèce  $j$  est maxwellienne [15].

$$f(v_j) = n_j (m_j / 2\pi k_B T_j)^{3/2} \exp(-m_j v_j^2 / 2k_B T_j) \quad (I.3)$$

Avec  $n_j$  densité de l'espèce définie par:

$$n_j = \iiint f(v_j) d^3(v_j) \quad (I.4)$$

$m_j$  et  $T_j$  sont respectivement la masse et la température de l'espèce  $j$ .

A l'équilibre thermodynamique complet, toutes les températures  $T_j$  sont égales entre elles et constante dans le milieu. Ce cas est rare pour le plasma de décharge

Selon l'écart qu'il présente par rapport à l'état d'équilibre, il peut être soit :

- à l'équilibre thermodynamique local (ETL) tel que les températures des différentes espèces varient dans l'espace mais soient égales entre elles :

$$T_e(r) = T_j(r) = T_0(r)$$

- en équilibre thermodynamique partiel, par exemple à deux températures (ETLP) :

$$T_e(r) > T_j(r) = T_0(r)$$

- Complètement hors équilibre :  $T_e(r) > T_j(r) > T_0(r)$

### I.3.1.4 Fréquence du plasma

Si on produit dans un plasma, une perturbation locale sous forme d'un excès de charge électrique, Le plasma va tendre à revenir vers l'état d'équilibre ce qui engendre généralement des oscillations pendulaires non amortie du plasma autour de son état d'équilibre [12].



La pulsation  $\omega_{pe}$  de ces oscillations plasma est:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_{e0} q_e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (I.5)$$

$\epsilon_0$ : permittivité du vide =  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$ .

$q_e$ : charge de l'électron =  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ .

$n_{e0}$ : densité électronique du plasma non perturbé.

La fréquence plasma électronique:

$f_{pe} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi}$  en remplaçant  $\omega_{pe}$  et les constante par leur valeur en CGS:

$$f_{pe} = 9000 \sqrt{n_{e0}} \quad (I.6)$$

La fréquence plasma ionique :

$$f_{pi} = \omega_{pi}/2\pi \quad (I.7)$$

### I.3.2 Les gaz ionisés

#### I.3.2.1 Les gaz faiblement ionisés

Un gaz faiblement ionisé dans le quel existent quelques ions et électrons qui se déplacent au milieu d'un très grand nombre de molécules et d'atomes neutres. Dans ces gaz, la fréquence des collisions  $\nu_{e0}$  entre les électrons et les neutres est supérieure aux deux fréquences de collisions  $\nu_{ee} \approx \nu_{ei}$  des électrons entre eux ou avec les ions [12].

#### I.3.2.2 Les gaz fortement ionisés

a) Les gaz fortement ionisés sans interactions entre particules

Ce sont des plasmas suffisamment dilués comme le vent solaire, dans lesquels les particules chargés suivent sans aucune collision une trajectoire déterminée par les champs électromagnétiques d'origine extérieure.

b) Les gaz fortement ionisés avec interactions entre particules

Dans lesquels les électrons sont en interaction avec un grand nombres d'autres particules chargées .Dans ces gaz on a  $\nu_{e0}$  inferieur  $\nu_{ee} \nu_{ei}$ , qui correspondent à des degré d'ionisation  $\alpha > \alpha_0$ ,  $\alpha_0$ : la valeur critique de degré d'ionisation ( $\nu_{e0} = \nu_{ee}, \nu_{ei}$ )

### I.4/ Techniques de dépôt de couches minces

Les couches minces ou films ont une épaisseur qui ne dépasse pas quelques centaines d'angström (micro mètre), elles sont réalisées par différentes techniques. Les films minces peuvent être classifiés en trois catégories différentes qui dépendent de l'ordre court et long des atomes, ils peuvent être amorphes, monocristallins ou polycristallins. Les films polycristallins sont caractérisés par la taille des grains, la texture et la densité. Ils peuvent à leur tour être divisés en trois catégories : les films polycristallins non texturés où les grains ont une distribution cristallographique arbitraire, les films texturés présentent une certaine orientation cristalline et les films

épitaxiés dont les grains présentent une cristallographie qui dépend de la surface du substrat [16].

### **I.4.1/ Epitaxie**

L'épitaxie est le dépôt par couche atomique notée ALD (ALD: Atomic Layer Déposition), également connue sous le nom de couche atomique (ALE: Atomic Layer Epitaxy). L'épitaxie [5] est la méthode la plus utilisée pour faire croître une couche cristalline de silicium sur un substrat de silicium, mais possédant un dopage ou une concentration en impureté différente ; comme pour former des jonctions P-N dans le substrat. ALD [17] est une technique de dépôt de film mince qui s'appuie sur les réactions gaz-surface. Le film est formé de deux ou plusieurs réactifs.

On peut citer des exemples de dépôt par l'épitaxie : Gallium arsenide (GaAs) et silicium (Si) [12] qui sont les matériaux dominants dans micro- et nanoélectroniques moderne.

### **I.4.2/ Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat [18]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé ( $10^{-5}$ - $10$  Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène [14].

### **I.4.3/ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Le principe général du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est de recouvrir à une température un substrat par un revêtement solide que l'on fait croître à partir de réactifs gazeux. En CVD dite « classique » ou « thermique », la température du substrat ( $600^{\circ}\text{C}$  - $1400^{\circ}\text{C}$ ) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction gaz surface (réaction hétérogène) l'origine de la croissance du matériau déposé [14].

Le dépôt par voie chimique peut être assisté par différentes décharges électriques (basse fréquence, RF, MW). Les méthodes de CVD sont nombreuses ; il existe des procédés CVD assistés par filament chaud (hot-wire CVD), assistés par laser (LCVD) et ceux assistés par plasma PECVD Citons quelque méthodes de CVD et leurs températures. Le tableau I.1 présente les méthodes de CVD et leur domaine de température.

**Tableau I.1 Les méthodes de CVD et domaine de température**

<b>Méthodes de CVD</b>	<b>Domaine de température</b>
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).	Inférieure à 400°C du gaz [5].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assistés par laser LCVD	500-2500°C (du substrat) [5].
-Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)	400-1100°C (du substrat) [5].
-Dépôt photo chimique en phase vapeur (photo-CVD)	Inférieur à 300°C [5][19].
-Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)	température de dépôt autour de 550°C
-L'organométalliques (MOCVD)	300°C -800 °C [14][20].
-Le dépôt chimique en phase vapeur, assistés par filament chaud (Hot-wire CVD)	1625°C - 2027°C (du filament) [21].

### **I.5/ Dépôt Chimique en phase Vapeur assisté par Plasma (PECVD)**

#### **I.5.1/ Historique et dépôt PECVD**

Historiquement la technique PECVD fût inventée par Sterling et Swann en 1965. Elle était initialement utilisée dans le domaine de la microélectronique. Elle fut ensuite appliquée à l'industrie photovoltaïque à partir des années 1970 pour la réalisation de cellules en silicium amorphe. En 1981, Hezel et Schörner transfèrent la fabrication du nitrure de silicium par voie PECVD de la microélectronique à l'industrie des cellules en silicium cristallin. Puis, de nombreuses recherches ont été menées au sein de laboratoires universitaires et industriels pour optimiser cette technique de dépôt.

Le dépôt PECVD est une technique qui permet de déposer des couches minces homogènes; uniforme de matériaux divers (polymères, céramiques, hybrides) avec une épaisseur contrôlée sur différents types de supports plus ou moins complexes, à des températures entre 25°C et 400°C et à faible pression.

La haute température utilisée dans les techniques CVD dites thermiques, pour élaborer les couches minces, est un inconvénient majeur surtout lorsqu'on utilise des substrats qui n'ont pas une grande stabilité thermique (polymère par exemple). Pour cette raison la PECVD est devenue la technique la plus adaptée pour effectuer des dépôts à basses températures sur divers substrats.

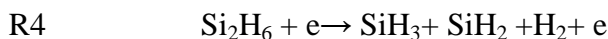
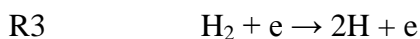
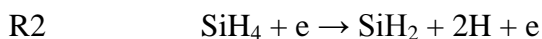
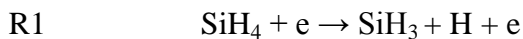
#### **I.5.2/ Principe de PECVD**

Le principe consiste à appliquer une décharge électrique entre deux électrodes en présence d'un gaz qui s'ionise facilement (appelé précurseurs). L'ionisation du gaz conduit à l'obtention d'espèces chargées ou non, libres telles que des ions, radicaux libres, atomes et molécules neutres ou excités qui restent en température ambiante. Les électrons sont portés à haute température. Les collisions essentiellement inélastiques entre ces électrons libres et les molécules du gaz produisent les espèces précurseurs actives des réactions chimiques [22].

Les précurseurs utilisés pour le dépôt doivent contenir l'élément du dépôt. Comme était déjà mentionné les films a-Si:H peuvent être déposées par plasma silane ( $\text{SiH}_4$ ) [23], silane hydrogène ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) [4] [5] ou argon silane  $\text{SiH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  [24].

La compréhension de la chimie en phase gazeuse et l'énergétique processus est très importante dans le cas de la croissance découplé tels que les procédés de dépôt chimique en phase vapeur dépôt par plasma (PECVD) ou par chauffage de fils (HWCVD); la décomposition du gaz source se déroule loin du plan de substrat [16].

L'annexe (Liste de réactions chimiques en phase gazeuse) [25] montre le grand nombre de réactions chimiques ; plus 89 réactions en phase gazeuse s'effectuent dans le plasma silane hydrogène  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  pour déposer une couche mince a-Si-H. Les produits de ces réactions sont des hydrures de silicium qui réagissent à la surface du substrat porté à basse température. Citons les réactions chimiques de la phase gazeuse pour produire les radicaux  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ , H; choisies par O.Babahani et F.Khelfaoui (2011) [26] pour l'étude de simulation par la méthode Monte Carlo (MC) de la déposition d'une couche mince a-Si:H par procédé PECVD sur un substrat de silicium.

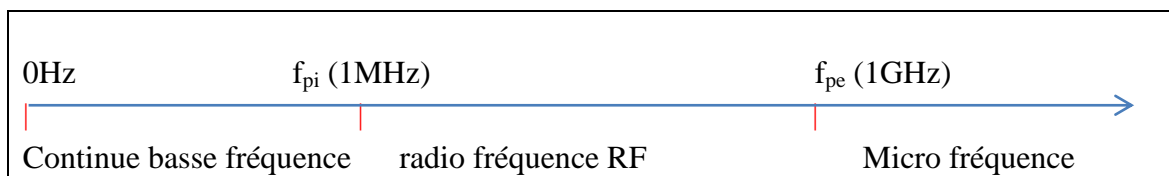


### I.5.3/Types de procédés PECVD

Nous différencions plusieurs types de procédés PECVD citons:

- ceux assistés par décharges radiofréquences (RF); [4, 5, 24, 25, 27].
- ceux assistés par décharges micro-ondes (MW); [28, 29].
- et ceux de résonance cyclotronique électronique PECVD(ECR) [30].

Le positionnement de la fréquence d'excitation ( $f_{\text{ex}}$ ) par rapport aux fréquences caractéristiques du plasma ( $f_{\text{pe}}$ ,  $f_{\text{pi}}$ ) permet de différencier les techniques de dépôt par PECVD (Figure I.1) [31]



**Figure I.1 : Fréquence d'excitation en fonction des fréquences caractéristiques du plasma**

L'ionisation du gaz dépend de la fréquence  $f$  du courant appliquée. On distingue trois types de traitement par plasmas [32].

1/- les plasmas basses fréquences BF: (25 - 450 kHz) pour lesquels les ions quelle que soit leur taille, et les électrons suivent les variations du champ électrique.

2/- les plasmas radio fréquence RF:(1 MHz - 0,5 GHz) pour lesquels les ions les plus lourds ne peuvent plus suivre les variations de polarité, ils sont figés alors que les électrons oscillent. Très utilisé pour produire une couche mince a-Si:H.

3/- les plasmas hyperfréquence ou micro-onde: (0,5 GHz - quelques GHz) pour lesquels les ions et électrons sont figés dans le plasma, les déplacements de toutes les espèces chargées sont guidés par la diffusion ou la convection en fonction de la pression.

Des fréquences faibles du courant alternatif conduisent à une énergie ionique élevée et par conséquent à un bombardement ionique important des électrodes polarisées pouvant entraîner la gravure du dépôt en croissance. D'autre part, une haute fréquence favorise une augmentation de la densité électronique (nombre d'électrons).

Les fréquences les plus courantes sont: 400 kHz pour les basses fréquences, 13,56 MHz pour les radio fréquences et 2,45 GHz pour les fréquences micro-ondes.

### **I.5.3/Le rôle du plasma**

Le rôle du plasma est de mettre en jeu des espèces chimiques plus actives ce qui permet la réaction chimique. Ces espèces sont produites :

- soit par des collisions entre les molécules de gaz et les électrons énergétiques présents dans le plasma.
- soit à la surface du solide lors de l'impact ions-électrons ou de photons issus du plasma

Le rôle du plasma [33] est un catalyseur pour les procédés PECVD.

**I.6/ Matériaux déposés par PECVD**

Le tableau I.2 [34] présente quelques matériaux déposés par processus PECVD à faible températures

**Tableau I.2: Matériaux déposés par PECVD [34].**

Film déposé	Gaz réactif utilisé	utilisation
Nitride de Silicium (SiN <sub>x</sub> H <sub>y</sub> )	SiH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Diélectrique
Oxyde de silicium (SiO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> )	SiH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> O/NO/CO <sub>2</sub>	Diélectrique
Oxynitride de Silicium (SiN <sub>x</sub> O <sub>y</sub> H <sub>z</sub> )	SiH <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub> +N <sub>2</sub> O	Diélectrique
Silicium amorphe (a-Si:H)	SiH <sub>4</sub> /Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>x</sub> Cl <sub>4-x</sub>	éléments Photovoltaïques
Silicium poly cristallin Poly-Si	SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> /Ar SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Ar	Electrode (MOS), MOS interconnexion
Silicium épitaxie (Epi-Si)	SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> /Ar	Semi-conducteur
Tungstène (W)	WF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>	Réfracteur
Siliciure de tungstène (W <sub>x</sub> Si <sub>1-x</sub> )	WF <sub>6</sub> +SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	Résistance
Molybdène (Mo)	MoF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>	Réfracteur
Siliciure de talium (TaSi <sub>x</sub> )	TaCl <sub>5</sub> +SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	Résistance
Siliciure de titane (Ti Si <sub>x</sub> )	TiCl <sub>4</sub> +SiH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> ...	Résistance
Nitride de titane (TiN)	TiCl <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub>	Barriere matériel
Diamond like carbon C:H	CH <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	Revêtement de protection

**I.7 / Physico-chimie de surface**

Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont très complexes car ils impliquent l'interaction des particules de types différents dans le plasma à la surface du substrat. Les produits de réaction sont formés de différentes façons : cassures de liaisons existantes, création de nouvelles liaisons.

**I.7.1. Adsorption physique et adsorption chimique**

L'adsorption [35] est un processus qui se produit lorsqu'un gaz ou un liquide soluté s'accumule à la surface d'un solide ou un liquide (adsorbant), formant un film moléculaire ou atomique (l'adsorbat). La nature exacte de la liaison dépend des détails des espèces impliquées, mais l'adsorbé matériel est généralement classé comme présentant une physisorption ou chimisorption

La physisorption [35] ou l'adsorption physique est un type d'adsorption dans lequel l'adsorbat adhère à la surface que par des interactions de Van der Waals (intermoléculaires faibles), qui sont aussi responsables du comportement non idéal de gaz réel.

La Chimisorption ou l'adsorption chimique par laquelle une molécule adhère à une surface par l'intermédiaire de formation d'une liaison chimique, par opposition à la Van der Waals les forces qui cause physisorption.

Les processus d'adsorptions atomique et moléculaire ont pour conséquence de peupler la surface d'atomes, ce peuplement étant caractérisé par le taux de couverture de surface. De plus, l'adsorption étant souvent exothermique, elle s'accompagne d'un transfert significatif de chaleur vers la surface.

Dans la littérature, on peut trouver plusieurs modèles décrivant le processus d'adsorption entre autres : isotherme de Freundlich, isotherme de Langmuir, isotherme BET, etc. Ces modèles reposent sur les hypothèses liées à l'état des molécules adsorbées, les interactions entre molécules, état de la monocouche, etc...

### I.7.2/ Energie d'activation

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) est propre à la réaction chimique. Habituellement, l'adsorption chimique est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de l'adsorption chimique. Elle peut se produire sans énergie d'activation [36].

### I.7.3/ Désorption et mécanismes de désorption

#### I.7.3.1/ Désorption

La désorption représente le mécanisme inverse de l'adsorption où un atome initialement adsorbé peut retourner dans la phase gaz si son énergie cinétique lui permet de quitter le puits de potentiel atome/surface. L'énergie nécessaire à cette désorption est dans de nombreux cas relativement élevée (plusieurs eV), ce qui implique que l'activité de ce processus devient importante à de très hautes températures [Pagni 1973, Adams 1981, Grimmelmann 1981 Cité par [37].

#### I.7.3.2 Les mécanismes de désorption

Quatre grands mécanismes peuvent être discernés, Mécanisme d'Eley-Rideal, Mécanisme, 'Langmuir-Hinshelwood' (LH), Mécanisme de désorption induite par collision, mécanisme de Harris-Kasemo [37]. Nous nous intéressons aux mécanismes les plus utilisés dans le dépôt PECVD.

Le mécanisme Eley-Rideal, où un atome est initialement adsorbé sur la surface. Un autre atome de la phase gazeuse entre en collision avec l'atome adsorbé sur la surface. Le tout peut résorber en formant une molécule [4, 24, 38, 39].

Le mécanisme Langmuir- Hinshelwood, où les deux atomes sont initialement adsorbés sur la surface, sur laquelle ils diffusent, entrent en collision et désorbent en une molécule [38, 39].

### I.7.4 /Paramètres influençant sur la nature physicochimique du dépôt PECVD

Les paramètres influençant la nature physicochimique du dépôt PECVD permettent de reproduire les matériaux ou de modifier leurs caractéristiques. Ces paramètres peuvent être :

1/ La configuration spatiale de l'enceinte de dépôt [39].

2/ Les pressions partielles et la pression totale des précurseurs gazeux. D'après A. Grunenwald [32] la pression est un paramètre logiquement lié au débit gazeux et donc au temps de résidence des espèces. A très faibles pressions, ( $P_r < 0,01$  torr), la quantité d'espèces est trop faible dans le réacteur pour induire des collisions nécessaires à l'alimentation du plasma. Au contraire, à  $P_r > 5$  Torr, l'excès d'espèces conduit à la polymérisation en phase gaz. La pression de travail se situe ainsi entre ces deux valeurs extrêmes.

3/ La température de la surface traitée [24] [40]. La température du substrat fournit de l'énergie d'activation aux réactions à la surface [7], cette température favorise la mobilité des espèces et leur désorption [8].

4/ Les flux de précurseurs à proximité de la surface traitée.

### I.8/ Mécanisme de croissance de couches mince a-Si:H

Les mécanismes détaillés associées à l'évolution de génération de dépôt sont complexes. La chimie quantique est un outil utile pour évaluer les différentes voies réactionnelles de leurs énergies de réaction et elle est ainsi un outil important pour comprendre les mécanismes de la réaction de surface possible [7]. Les travaux expérimentaux et théoriques ont également mis l'accent sur la cinétique de réaction d'abstraction H par les radicaux de silyl  $\text{SiH}_3$  lors de déposition des films a-Si:H [7].

#### I.8.1/ Etapes de la croissance par procédé PECVD

On peut considérer la croissance comme l'ensemble des processus élémentaires atomiques qui se produisent à la surface. Ces processus atomiques sont thermiquement activés [41]. Les principales étapes qui mènent à la croissance d'un film par procédés PECVD sont :

1/ un amorçage par dissociation par impact électronique des molécules initiale en radicaux précurseurs.

2/ Transport des espèces réactives gazeuses vers la surface du substrat).

3/ Adsorption de ces réactifs sur la surface (physisorption).

4/ Réaction en phase adsorbée et croissance du film (chimisorption).

5 /Désorption des produits secondaires volatils.

6/ Transport et évacuation des produits gazeux [40].

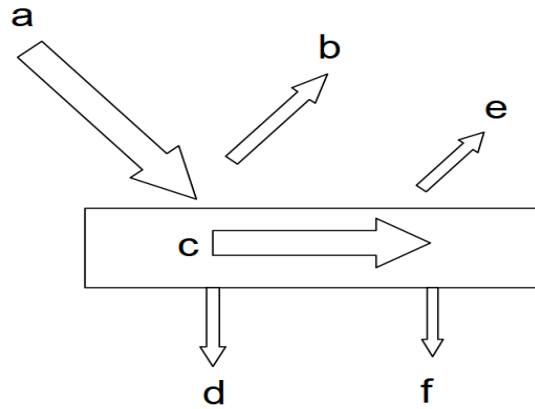
#### I.8.2/ Paramètres macroscopiques de la croissance de couches minces

La description fondamentale du processus de réactions des espèces avec surface à basse température de dépôt de silicium continue d'être un important défi [6]. Une vaste gamme de processus de réactions pour déposer les matériaux par procédé plasma. Les coefficients macroscopiques pour la déposition de couches minces sont les coefficients des probabilités de réactivité à la surface appelés: probabilité de réaction avec la surface  $\beta$ , coefficient de collage  $s$  et coefficient de recombinaison  $\gamma$ .



Les réactions des radicaux avec la surface conduisent soit à leur incorporation (chimisorption ou physisorption) en cours de croissance (dépôt), soit à leur désorption sous forme de molécules stables volatiles vers la phase gazeuse [16].

Les Probabilités associées aux divers scénarios de la croissance sont montrées dans la figure I.-2:



**Figure I.2 Probabilités associées aux divers événements de croissance [16].**

a: Flux incident l'espèce de (100%=1)

$$a = b + c + d = 1 \text{ and } c = e + f$$

b: Réflexion du radical (coefficient ( $r$ )).

c: Probabilité de réaction avec la surface (coefficient de réactivité)  $\beta$ .

d: Incorporation chimisorption ou insertion du radical (le coefficient de collage  $s_c$ ).

e: Recombinaison, désorption des radicaux physisorbés (coefficient  $\gamma$ ).

f: Incorporation physisorption du radical (coefficient de collage  $s_p$ )

$$r + \beta = 1$$

$$\beta = s + \gamma$$

s: est le coefficient de collage

### I.8.3/ Interaction radical- surface par PECVD

L'interaction des radicaux  $\text{SiH}_3$  et H avec la surface par PECVD ont toujours joué un rôle très important pour la croissance de couche mince d'a-Si:H. Dans des conditions de plasma de faible puissance et de basse pression, le radical  $\text{SiH}_3$  est l'espèce la plus abondante en phase plasmatique pour la croissance de couche a-Si:H. L'interaction entre le radical  $\text{SiH}_3$  avec un site occupé par H de surface possède une importance critique pour comprendre la croissance [16].

#### a/ Réactivité de $\text{SiH}_x$ avec la surface

Plusieurs travaux expérimentaux et de simulation sont trouvés dans la littérature sur l'interaction des espèces réactives radicaux  $\text{SiH}_x$  ou molécules  $\text{Si}_x\text{H}_y$  avec le substrat et le calcul de la probabilité de réaction (réactivité)  $\beta$ , le coefficient de collage  $s$  et de recombinaison  $\gamma$  des radicaux avec surface silicium ou silicium hydrogéné lors de déposition de couche mince a-Si:H.

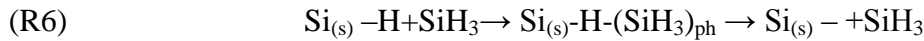
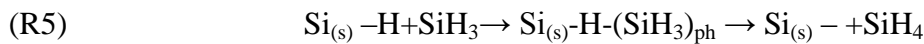
E. Amanatides et al. (2001) [41] présentèrent un modèle de simulation en phase gazeuse et interaction plasma-substrat pour le silane très dilué dans l'hydrogène ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) dans un réacteur RF utilisé pour dépôt de silicium microcristallin. Ce modèle se base sur la distribution spatiale de densité des radicaux. Ils ont cité [42] les valeurs de la réactivité des radicaux ( $\text{SiH}_2$ , H) avec la surface de silicium :  $\beta_{\text{SiH}_2} = 0.8$ ,  $\beta_{\text{H}} = 0.7$  des atomes H.

Kessels et al. (2003) [23] étudièrent expérimentalement l'interaction de  $\text{SiH}_3$  avec une surface a-Si:H. Ils trouvent la probabilité de réaction avec la surface  $\beta$  est égale  $0.3 \pm 0.03$ . En général, ils mentionnent  $0.2 < \beta < 0.4$ .

M.S.Valipa et al. (2004) [4] firent une étude de simulation numérique par la DM pour calculer la réactivité, du radical  $\text{SiH}_3$  avec une surface de silicium (001)-(2x1):H lors de la croissance de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) en utilisant le potentiel de Tersoff. Le gaz précurseur est le mélange  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ . La valeur moyenne calculée de  $\beta$  est de  $0,47 \pm 0,03$ .

A. Barhdadi (2005) [19] a utilisé la technique Hg-Photo-CVD lors de la croissance de a-Si:H à basse température. Les gaz réactif sont ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ...). Il a cité [13], des travaux d'autres auteurs, les réactivités des radicaux  $\text{SiH}_3$ , de  $\text{SiH}_2$  et de H avec surface de silicium. Le radical  $\text{SiH}_2$  a un coefficient de collage élevé, puisque  $\text{SiH}_2$  peut s'insérer dans un lien Silicium-H,  $\beta_{\text{SiH}_2}$  de 0.7, le  $\beta_{\text{SiH}_3}$  sur le film de silicium est de 0.1. Les valeurs rapportées de  $\beta_{\text{H}}$  se sont étendues de 0.6 à 0.8.

Y. Gorbachev (2006) [25] annonce que la croissance de couche mince se poursuit à travers un complexe mécanisme intermédiaire.  $\text{SiH}_3$  physisorbé sur un site passivé par l'hydrogène de la surface par réaction (R5) ; puis il migre au-dessus de la surface. Soit il est désorbée, en détachant un atome d'hydrogène de la surface avec formation d'une molécule de silane gazeux et; une liaison qui pendent sur la surface (ce qui provoque des postes vacants permettant la fixation d'autre radicaux). Soit, le  $\text{SiH}_3$  peut être attaché à une liaison qui pende, favorisant ainsi la croissance. Ce dernier processus est décrit par la deuxième voie réactionnelle (R6).



J. Zhuang et al. (2008) [43] présentent un modèle de simulation numérique base sur modèle fluide à une dimension, pour déposer une couche mince  $\mu\text{c-Si:H}$  par plasma silane/hydrogène/argon. Seize réactions dans la phase gaz sont prises en considération ; les espèces réactives considérées sont ( $e$ , H,  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}_3^-$ ,  $\text{SiH}_3$ ). Le taux de déposition de  $\mu\text{c-Si:H}$  film dépend de la concentration  $\text{SiH}_3$  et de l'atome d'hydrogène. Ils concluent que leur modèle a expliqué le rôle de la dilution du gaz d'hydrogène sur la vitesse de croissance du film, et que les atomes d'hydrogène et les radicaux  $\text{SiH}_3$  sont les principaux réactifs intermédiaires pour la croissance du film.

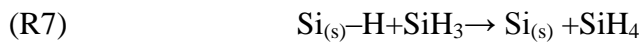
C. Sumeet et al. (2009) [44] proposent un modèle de croissance de surface a-Si:H de simulations par le modèle Monte Carlo Cinétique (KMC) lors de dépôt de couches minces de silicium par plasma pour déterminer la composition chimique de surface déposée en fonction de la température du substrat. Ils ont pris en considération le taux de surface, la chimisorption sur la surface de liaisons pendantes, la physisorption de SiH<sub>3</sub> ou l'insertion dans les liaisons Si–Si surface, la diffusion à la surface de SiH<sub>3</sub>, l'abstraction de H à la surface par les radicaux SiH<sub>3</sub>, réactions de dissociation d'hydrures à la surface, ainsi que les espèces désorbées SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>4</sub> et Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

O. Babahani et al. (2013) [45] ont introduit un nouveau concept pour calculer la probabilité de réactivité des radicaux SiH<sub>x</sub> (x = 0, 1, 2, 3) à la surface. Ce concept est la probabilité de la réactivité sur un site ; des formules mathématiques permettent de calculer cette probabilité en cas de collage des particules sur les sites libres (Si-) de la surface a-Si:H. Ces probabilités sont calculées en cas d'abstraction des hydrogènes atomiques à partir des sites passifs (Si-H). Ces probabilités sont utilisées pour calculer les probabilités de la recombinaison  $\gamma$ , de collage s et de la réactivité  $\beta$  des radicaux SiH<sub>x</sub> sur la surface a-Si:H. La probabilités de réactivité  $\beta$  des radicaux SiH<sub>3</sub>, varie entre 0,2 jusqu'à 0,4 pour une température allant de 373 K à 750 K. Les valeurs calculées sont compatibles avec les travaux de Kessels, Hoefnagels et Matsuda. Les valeurs moyennes calculées  $\beta$  de SiH<sub>2</sub> sont en bon accord avec des travaux antérieurs de Perrin et Hert.

### b/ Elimination de H de la surface par H et par SiH<sub>3</sub> radicaux

L'hydrogène possède une forte liaison avec la surface, il est un atome de passivation ; il est contre toute adsorption et par conséquent il se traduit par la réduction des coefficients de collage (s) des espèces qui arrivent à la surface (D.L. Smith, 1995) (T. Karabacak, 2002).

L'élimination de l'hydrogène de la surface de croissance se déroule par plusieurs mécanismes : la désorption directe, et désorption par recombinaison, l'abstraction par les radicaux H [16] ou par SiH<sub>3</sub> [16] [24] [46]. D'après les réactions à la surface, on a :



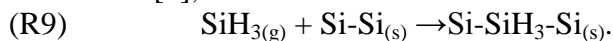
Toutes les méthodes montrent une tendance semblable lors de la comparaison de l'abstraction du radical H par H ou par le radical silyl SiH<sub>3</sub>.

### c/ La fraction de liaisons pendantes

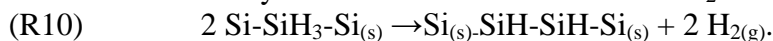
Dans les modèles de croissance a-Si:H la fraction de liaisons pendantes de surface  $\theta_{DB}$  a toujours joué un rôle très important car dans la plupart des modèles, elle définit la densité des sites de croissance pour l'adsorption [46,47].

### d/ Insertion de SiH<sub>3</sub>

A. Keudell et J. R. Abelson (1999) [8], S.M. Valipa et al. (2004)[4] et C. Sumeet et al 2009 [44] ont met l'accent sur l'insertion des radicaux SiH<sub>3</sub> dans les liaisons Si-Si ; il se forme [8], tout d'abord un état de transition constitué par des sites penta-coordonné.



Ils postulent en outre que les sites voisins SiH<sub>3</sub> peut reconstruire en formant directement une surface mono hydrure et libérer deux molécules H<sub>2</sub>.



**Références du chapitre I**

- [1] C. Rapiejko, M. Gazicki-Lipman, L. Klimek, H. Szymanowski et M. Strojek ; *"RF plasma deposition of thin SixGeYCzH films using a combination of organometallic source materials"*; Thin Solid Films Vol. **469–470**, pp 173– 177 (2004).
- [2] R. A. Street ; *"Hydrogenated amorphous silicon"* ; Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [3] J. R. Abelson, Appl. Phys. A, Vol **56**, 493 (1993)
- [4] M. S. Valipa, Eray S. Aydil et Dimitrios Maroudas ; *'Atomistic calculation of the SiH<sub>3</sub> surface reactivity during plasma deposition of amorphous silicon thin films'* ; Surface Science, Vol. **572**, pp 339–347, (2004).
- [5] O. Babahani; *"Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD"* ; Mémoire de magister, Université de Ouargla (2004).
- [6] H. Haiyan, G. Qian, Z. Xiwen, H. Gaorong ; *'Cold deposition of large-area amorphous hydrogenated silicon films by dielectric barrier discharge chemical vapor deposition'* ; Thin Solid Films, Vol **519**, pp 5038–5042, (2011).
- [7] A. Gupta, H. Yang, G. N. Parsons ; *" Surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon and silicon based dielectrics "* ; Surface Science **496**, pp 307–317, (2002)
- [8] A. Keudell et J. R. Abelsonb ; *"Direct insertion of SiH<sub>3</sub> radicals into strained Si-Si surface bonds during plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon"* ;films Phys. Rev. B, Vol. **59**,pp 5791–5798 (1999).
- [9] D. B. Graves et P. Brault; *'Molecular Dynamics for Low Temperature Plasma-Surface Interaction Studies'*, J.Phys. D Vol **42** (2009).
- [10] Yu. B. Bolkhovityanov et O. P. Pchelyakov; *"GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering"*; Physics -Uspekhi, Vol **.51** (5), pp 437 – 456, (2008).
- [11] D. Knipp, K. Chan, A. Gordijn, M. Marinkovic, et H. Stiebig ; *'Ambipolar charge transport in microcrystalline silicon thin-film transistors'* ; J. Appl. Phys. Vol. **109**, pp 1-8 (2011).
- [12] L. Delcroix; physique des plasmas ; paris Inter Édition (1994).
- [13] D. R. Nicholson; *'introduction to plasma theory; university of Iowa- john wiley & Sons* (1983).
- [14] H. Hidalgo ; *'Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde', Thèse de Doctorat, Université de Limoges (France)* (2003).
- [15] A.M Pointu ; *'plasma froid de décharge. Propriétés électriques'* technique de l'ingénieur. D 2 **830**, pp 1-21.
- [16] A. Gupta ; *"Surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon and silicon based dielectrics"* ; Thèse de Doctorat ; North Carolina State University (2001).
- [17] O. Nilsen , O. Bjørn Karlsen , A. Kjekshus et H. Fjellvåg ; *" Simulation of growth dynamics in atomic layer deposition. Part I. Amorphous films"* ; Thin Solid films, Vol. **515**, pp 4527–4537 (2007).

- [18] A. Richardt et I. Richardt ; '*Evaporation sous vide In : Galerie A., Traitements de surfaces en phase vapeur*' ; Paris : Lavoisier 395p (2002).
- [19] A. Barhdadi ; '*A propos de la préparation et la croissance de couches minces de a-Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD*' ; Afrique Science, Vol. **01**, pp 15–30 (2005).
- [20] Li. Shanwen, Wei Li, Guoxing Li, Wancheng Li, Baolin Zhang et Penchu Chou; '*Morphology and superconducting properties of photo-assisted MOCVD processed YBCO film by variation of sublimation temperature of the Cu-based precursor*' ; Physica C **478**, pp.60–66, (2012).
- [21] S. Nakamura et M. Koshi; '*Elementary processes in silicon hot wire CVD*'; Thin Solid Films, Vol. **501**, pp 26 – 30 (2006).
- [22] Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux. Document trouvé sur internet.
- [23] M. S. Valipa, S. Sriraman, Eray S. Aydil et D. Maroudas ; '*Atomic-scale analysis of fundamental mechanisms of surface valley filling during plasma deposition of amorphous silicon thin films*' ; Surface Science, Vol **574**, pp 123–143 (2005).
- [24] W. M. M. Kessels, J. P. M. Hoefnagels, P. J. van den Oever, Y. Barrell, M. C. M. van de Sanden, '*Temperature dependence of the surface reactivity of SiH<sub>3</sub> radicals and the surface silicon hydride composition during amorphous silicon growth*'; Surface Science, Vol. **547**, L865–L870. (2003).
- [25] Yu. E. Gorbachev, '*Effect of Oligomers on the Growth of Amorphous Silicon Films in a PECVD Reactor*'', ISSN 1063-7842, Technical Physics, Vol. **51**, N°. 6, pp. 733 – 739,( 2006).
- [26] O. Babahani et F. Khelfaoui; '*Simulation par la méthode Monte Carlo de paramètres de déposition d' a-Si:H par procédés PECVD*', 1<sup>er</sup> Séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP2013), Ouargla, Algérie- du 13-15 Février 2011.
- [27] I. S. Baea, S. H. Choa, S. B. Leea, Y. Kimb et J. H. Boo; '*Growth of plasma-polymerized thin films by PECVD method and study on their surface and optical characteristics*', Surface & Coatings Technology, Vol. **193**, pp 142–146 (2005).
- [28] P. J. van den Oever, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden et W. M. M. Kessels; '*Hot-wire deposition of a-Si:H thin films on wafer substrates studied by real-time spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy*', Thin Solid Films, **516**, pp 511–516 (2008).
- [29] C. Mukherjee, C. Anandan, T. Sethc, P. N. Dixit, R. Bhattacharyya ; '*Photoconducting a-Si:H films grown at high deposition rates by pulsing a VHF 100 MHz discharge*' ; Thin Solid Films, Vol. **423**, pp 18–26 (2003).
- [30] A. J. Flewitt, A. P. Dyson, J. Robertson et W. I. Milne, '*Low temperature growth of silicon nitride by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapour deposition*' ; Thin Solid Films, Vol. **383**, pp 172–177 (2001).
- [31] J. Desmaison, C Tixier, P. Tristant ; '*Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou laser*, Galerie A., Traitements de surfaces en phase vapeur Paris : Lavoisier 395p. (2002).
- [32] A. Grunenwald ; '*Dépôt et caractérisation de couches minces diélectriques poreuses à porosité ordonnée obtenues par voies sol-gel et plasma* ; Thèse de Doctorat ; Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Ecole doctorale: Sciences chimiques ED 459 (2011).

- [33] S. Nakamura, K. Matsumoto, A. Susa et M. Koshi ; ‘*Reaction mechanism of silicon Cat-CVD*’ ; Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **352**, pp 919–924 (2006).
- [34] C. Cavallotti, M. Di Stanislao et S. Carrà ; “*Interplay of physical and chemical aspects in the PECVD and etching of thin solid films*” ; Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials Vol. **48/49** pp. 123 -165 (2004).
- [35] <http://www.chemvironcarbon.com>, J. Oremusová, Manual for laboratory practice in physical chemistry for students of pharmacy, Department of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava, 2007, in Slovak [10] T.K.S.Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, R. Kum.
- [36] C. E. Chitour ; ‘*Physico-chimie des surfaces l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*’ ; Office des Publications Universitaires, Alger, (2004).
- [37] R. Bisson “*interaction de l'hydrogène atomique avec les surface silicium: réalisation du Système expérimental, caractérisation et premiers résultats*”; Thèse de Doctorat (2004).
- [38] T. Bakos, M. S. Valipa et D. Maroudas; “*Interactions between radical growth precursors on plasma-deposited silicon thin-film surfaces*”; J. Chem. Phys. Vol **126**, 114704 (2007).
- [39] S. Morisset ; ‘*Dynamique de la formation d'hydrogène moléculaire sur une poussière interstellaire*’ ; Thèse de Doctorat, université de Paris XI U.F.R. Scientifique D'Orsay (2004).
- [40] V. Rouessac ; Mémoire présenté en vue de l’obtention du diplôme Habilitation à Diriger des Recherches, (2007).
- [41] C. Ratsch et J. V. Venables ; “*Nucleation theory and early stages of thin film growth*” ; Journal of Vacuum Science and Technology A , Vol. **21**, S96-S109 (2003).
- [42] E. Amanatides, S. Stamou et D. Mataras ; “*Gas phase and surface kinetics in plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon : The combined effect of RF power and hydrogen dilution*” ; J. Appl. Phys., Vol. **90**, No. 11, pp5786 – 5798 (2001).
- [43] J. Zhuang, W. Shang, L. Liu et D.Wang ; “*Numerical Simulation of Hydrogen Dilution Effects on Deposition of Silicon Film at Atmospheric Pressure Radio-Frequency Argon Silane Plasma*”; Plasma Science and Technology, Vol. **12**, N°.1, pp71-75, (2010).
- [44] Sumeet C. Pandey, T. Singh et D. Maroudas ; “*Kinetic Monte Carlo simulations of surface growth during plasma deposition of silicon thin films*” ; J. Chem. Phys., Vol. **131**, pp 1-12 (2009).
- [45] O. Babahani, F. Khelifaoui et M. T. Meftah ; ‘*Analytical calculation of site and surface reaction probabilities of SiH<sub>x</sub> radicals in PECVD process*’; Eur. Phys. J. Appl. Phys, Vol. **62** N°.1 pp 10301-10307 (2013)
- [46] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schram et M.C.M. van de Sanden ; “*On the growth mechanism of a-Si:H*” ; Thin Solid Films, Vol. **383**, pp 154-160 (2001).
- [47] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets et M. C. M. van de Sanden; “*The a-Si: H growth mechanism and the role of H abstraction from the surface by SiH<sub>3</sub> radicals via an Eley–Rideal mechanism* “; Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **338/340**, pp 27-31 (2004).

*Chapitre II*  
*Simulation numérique par la Dynamique*  
*Moléculaire de la croissance de couches minces*  
*a-Si:H*

### II.1/ Introduction

La simulation de dynamique moléculaire consiste à simuler par le calcul numérique l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension ou la prédiction de résultats expérimentaux.

Les problèmes qui peuvent être traités complètement de façon analytique, dans tous les domaines de la physique, sont très peu. 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 et validés par la comparaison aux résultats expérimentaux, permettent aussi : le complément des études théoriques traitant des problèmes non-linéaires ayant un grand nombre (mais fini) de degrés de liberté ou ne possédant pas de propriétés de symétrie ; et l'achèvement des investigations expérimentales dont les dispositifs sont coûteux [1].

La première simulation numérique a été effectuée aux : Los Alamos National Laboratoires aux Etats Unis. Il s'agit de la méthode de Monte-Carlo (MC) proposée par Métropolis et al. (1953) [2] servant à étudier les propriétés physiques statiques. Elle est basée sur les techniques empruntées aux lois probabilités. Cette méthode a été appliquée par [3] sur le potentiel de Lennard Jones pour l'argon à 55°C, en étudiant les propriétés thermodynamiques, et ont obtenu des résultats en bon accord avec l'expérience. Dans le domaine des matériaux solides, la simulation par Monte-Carlo est souvent utilisée pour étudier le phénomène de déposition des couches minces [4] [5] [6].

Les méthodes de simulation à l'échelle atomique ont été largement reconnues comme un outil efficace pour étudier le processus dynamique produit au cours de l'interaction plasma-surface [7].

Les simulations de dynamique moléculaire (MD) ont été utilisées avec succès pour étudier les interactions plasma-silicium [8] [9].

Dans ce chapitre, nous proposons un programme de simulation numérique basé sur la méthode de dynamique moléculaire pour simuler l'interaction des espèces (électron, SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH et H) avec la surface lors de la déposition de couches minces a-Si:H par procédé PECVD. Nous utilisons l'algorithme de Verlet pour résoudre l'équation du mouvement de chaque espèce ; La statistique sur les différents événements des espèces réactives (radicaux neutres SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH et H) permet de calculer leurs coefficients de collage s de recombinaison et de probabilités de réaction sur une surface de silicium.



## II.2/Phénomène physique

Les mécanismes microscopiques de la croissance à basse température dans les plasmas sont complexes à cause des interactions plasma-surface. Plusieurs espèces réactives sont empiétées sur la surface en même temps. Afin d'identifier ces mécanismes de croissance, les mécanismes individuels d'interaction peuvent être étudiés dans les expériences de modélisation.

Dans notre travail la technique utilisée pour déposer une couche mince a-Si:H est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Le plasma est le mélange silane-hydrogène ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ), dans un réacteur RF de 13,56 MHz de densité électronique  $n_e$  est de  $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ . L'ionisation et la décomposition donne les espèces ( $e$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$  et  $\text{H} \dots$ ). Les espèces réactives réagissent avec la surface pour faire croître le film (a-Si:H) à une température  $T$ , à une pression totale du gaz  $P$  et à une proportion de mélange gazeux ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) bien définis.

### II.2.1/ Description de la croissance de couches minces a-Si:H

On peut distinguer trois étapes essentielles conduisent au dépôt du silicium amorphe hydrogéné par plasma silane hydrogéné

- La dissociation du gaz réactif;
- Le transport des espèces vers le substrat;
- Les réactions des radicaux à la surface du substrat

La dissociation du gaz réactif ( $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ ) dans le plasma, suite aux collisions inélastiques avec les électrons accélérés par le champ électrique RF et par des réactions dites primaires donne lieu à la formation d'ions et de radicaux libres  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3 \dots$ , et  $\text{H}$  qui participent à la formation de la couche a-Si:H.

La particule s'approche de la surface en possédant une énergie cinétique, plusieurs canaux de réaction sont possibles. S'il n'y a pas ou peu d'interaction, la particule est réfléchié [10]. On aura donc une relation reliant le flux total incident, le taux de réflexion  $r$  et le taux des particules qui peuvent réagir à la surface du substrat.  $\beta$  appelée la réactivité à la surface ou probabilité de réaction à la surface telque  $\beta + r = 1$

Les réactions des radicaux avec la surface du substrat conduisent soit à leur incorporation (physisorption, chimisorption) en cours de croissance (dépôt), soit à leur désorption [11] sous forme de molécules stables volatiles vers la phase gazeuse (mécanisme d'Eley-Rideal).

Sachant que le radical silyl  $\text{SiH}_3$  est dominant dans le plasma silane ou le plasma silane -hydrogène [11-14]. L'a-Si:H croît par le radical  $\text{SiH}_3$  et par l'élimination de  $\text{H}$ .

Voyant comment croît l'a-Si:H par le radical  $\text{SiH}_3$

a) Dans les conditions optimale : le processus par  $\text{SiH}_3$  domine par

- L'abstraction de  $\text{H}$  par le mécanisme Eley-Radial par  $\text{SiH}_3$ .
- La physisorption sur un site passif hydrogéné noté (Si-H).
- chimisorption de  $\text{SiH}_3$  sur un site actif (Si-).

b) La croissance atteint la stabilisation et la saturation de la couche a-Si:H

**II.2.2/ Modèle de processus de croissance de couche mince a-Si:H**

Dans notre modèle [15] nous supposons que la surface est initialement formée de sites libres de silicium (actifs) et de sites occupés par l'hydrogène (passifs) repartis aléatoirement. Nous étudions les collisions individuelles des radicaux et des électrons avec la surface. Nous nous intéressons au calcul de:

- la probabilité de réaction avec la surface : la réactivité  $\beta$  de chaque espèce, le coefficient de collage  $s$  et le coefficient de recombinaisons
- le taux de réflexion, noté ( $r$ ) de chaque espèce
- la vérification pour chaque espèce que  $\beta + r = 1$
- l'évolution du taux de couverture de la surface en fonction de la température.

Nous nous basons sur une série d'hypothèses :

1. Le film est créé à partir d'une collection de radicaux (SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, H) considérés comme des sphères dures ayant des mouvements individuels.
2. Le radical est choisi aléatoirement d'après sa concentration dans le plasma.
3. Initialement on donne au radical une position et une vitesse aléatoire à partir d'une hauteur de substrat. Les vitesses des particules choisies doivent être orientées vers la surface.
4. A la surface, on teste son énergie cinétique si elle est suffisante pour réagir avec un site libre de (Si-) ou un site passivé par hydrogène (Si- H).
5. Pour l'abstraction de l'hydrogène on a pris le mécanisme Eley-Redial Pour simuler ce phénomène l'étude a été portée en trois étapes:

En s'approchant de la surface deux cas qui se présentent

- Soit la réflexion des radicaux avec ou sans collision avec la surface.
- Soit des réactions hétérogènes des radicaux avec le substrat.

**Etape 1:**

Au niveau du plasma la particule est choisie selon sa concentration [16] en se basant sur le model fluide [17] à une température et une pression bien définie, le mouvement après chaque collision est rectiligne uniforme. Les positions et les vitesses initiales sont choisies aléatoirement, suivant une loi uniforme pour les positions et suivant Maxwell-Boltzmann pour les vitesses.

**Etape 2:**

A une distance près de la surface, le radical est soumis au potentiel interaction  $U_i$ . La dynamique moléculaire nécessite un bon potentiel [7]. Nous avons choisi le potentiel Nous avons choisi le potentiel de Lennard - Jones 9 – 3 (ou particule neutre –surface) [18].

$$U(z) = \frac{(\pi \xi N r_0^3)}{3} \left[ -\frac{1}{2} \left(\frac{r_0}{z}\right)^3 + \frac{1}{15} \left(\frac{r_0}{z}\right)^9 \right]$$

Où :

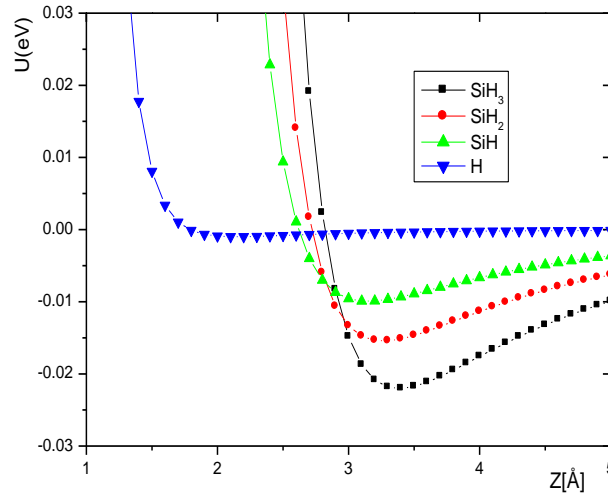
- N: densité volumique du silicium = 0.04978 atome/ Å<sup>3</sup>
- $\xi$  (K) et  $r_0$  (Å): paramètres de Lennard-Jones des radicaux [19].
- $z$  est la distance de la particule de la surface (selon l'axe oz).

Le tableau II.1 donne les paramètres de Lennard-Jones des radicaux choisis: SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH et H.

**Tableau II.1: paramètres de Lennard-Jones des radicaux SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH et H**

radical	$r_0(\text{Å})$	$\xi$ (K)
SiH <sub>3</sub>	3.943	170.3
SiH <sub>2</sub>	3.803	133.1
SiH	3.662	95.8
H	2.500	30.0

La figure II.2 donne la courbe du potentiel d'interaction des radicaux (SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H) en fonction de la distance du radical de la surface.



**Figure II.2 : potentiel d'interaction des radicaux (SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H.)**

**Etape 3:**

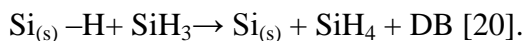
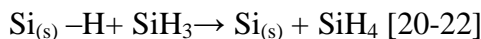
À la surface, le radical, soit il est réfléchi soit il réagit avec un site actif (Si-) ou passif (Si-H) selon son énergie interne et l'énergie d'activation.

### II.2.3 Différentes voies réactionnelles

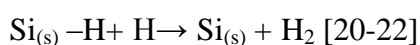
D'après la littérature, les différentes voies réactionnelles qui peuvent se produire à la surface sont :

- -Réflexion : En s'approchant de la surface les radicaux (SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H) peuvent être réfléchis [10].

- - Abstraction de radical H par SiH<sub>3</sub> d'après le mécanisme Eley-Rideal

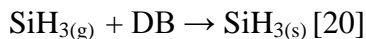


- - Abstraction de radical H par H d'après le mécanisme Eley-Rideal

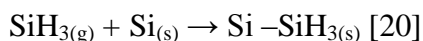


Comme il a été mentionné dans le chapitre I toutes les méthodes montrent une tendance semblable lors de la comparaison de l'abstraction de H par H et SiH<sub>3</sub>. La barrière d'énergie pour l'enlèvement d'un H par le radical H varie de 0 à 7 kcal/mol (ou 0 eV à 0,28 eV). La barrière d'énergie pour l'enlèvement d'un H par le radical silyl (varie de 4.1 à 14.2 kcal/mol) (ou 0.16 eV à 0,602 eV) et les résultats sont compatibles avec divers rapports expérimentaux [13].

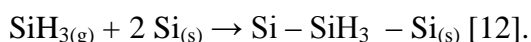
- -Adsorption de SiH<sub>3</sub> avec une liaison pendante



- Adsorption de SiH<sub>3</sub> avec un site libre de silicium

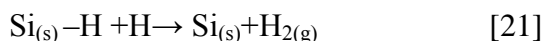
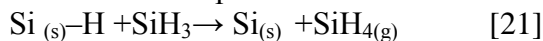


- Insertion

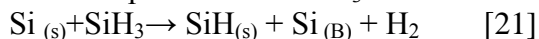


Dans notre modèle nous nous sommes limités aux voies réactionnelles suivantes:

- Recombinaison par le mécanisme de d'Eley-Rideal



- Chimisorption de H et SiH<sub>3</sub> avec un site libre (actif)



- Chimisorption de SiH et SiH<sub>2</sub> avec un site actif.

- Physisorption de SiH et SiH<sub>2</sub> avec un site passif.

### II.3/Modèle Mathématique

Nous nous donnons un système de N particules localisées dans une cellule de simulation de forme parallélépipède de surface S et de hauteur z = h.

L'équation du mouvement pour une particule de coordonnées  $r_i(t)$  et de masse  $m_i$  vérifie :

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = F_i(t) \quad (\text{II.1})$$

La première étape du mouvement des particules est rectiligne. En s'approchant de la surface à partir d'une hauteur les particules seront soumises à une force  $F_i(t)$ .

$$\ddot{r}_i(t) = a_i(t) = \frac{1}{m_i} F_i(t) \quad (\text{II.2})$$

Dans la deuxième étape, la force exercée sur les particules dérive du potentiel particule neutre-surface :

$$\vec{F}_i(z) = -\overrightarrow{\text{grad } U_i(z)} = \left[ -3 \frac{A_i}{q_i} \left(\frac{q_i}{z}\right)^4 + 9 \frac{B_i}{q_i} \left(\frac{q_i}{z}\right)^{10} \right] \vec{k} \quad (\text{II.3})$$

Le tableau II.2 donne les valeurs des coefficients de la force des différents radicaux utilisés

**Tableau II.2: Valeurs des coefficients de la force des radicaux**

Radical	i	A <sub>i</sub> (10 <sup>-23</sup> )	B <sub>i</sub> (10 <sup>-23</sup> )	q <sub>i</sub> (10 <sup>-10</sup> )
SiH <sub>3</sub>	1	375.3	50.0	3.943
SiH <sub>2</sub>	2	263.19	35.09	3.803
SiH	3	169.13	22.55	3.66
H	4	16.84	2.24	2.5

### II.4/Modèle de simulation par la dynamique moléculaire

Comme il a été déjà mentionné dans le premier chapitre les mécanismes d'interactions physiques et chimiques des plasmas à basses températures avec des surfaces peuvent être fructueusement explorés à l'aide de dynamique moléculaire (DM) [7].

Les interactions peuvent être décrites par un potentiel radical-surface.

La surface est formée de sites libres et de sites occupés par l'hydrogéné; la fraction des liaisons pendantes n'est pas prise en considération dans la modélisation.

### Etape 1

Dans la première étape, Nous nous donnons un système de N particules localisées dans une cellule de simulation de forme parallélépipède de surface S et de hauteur z = h.

Les positions initiales sont distribuées aléatoirement suivant une loi uniforme

$Z_i$ : la position initiale.

$C_1$ : la position finale de la première étape ; près de la surface.

La vitesse initiale de la particule dans le plasma est choisie aléatoirement suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f(v_j) = 4\pi v_j^2 (m_j/2\pi kT_j)^{3/2} \exp(-m_j v_j^2 / 2kT_j) \quad (\text{II.4})$$

Chaque composante de la vitesse décrit une gaussienne (Loi normale). Soient  $S_1$  et  $S_2$  deux nombres aléatoires suivant une loi uniforme entre [0,1] et soit la  $\sigma$  déviation standard, alors les composantes de la vitesse d'une particule i sont telles que :

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m_i}} \quad (\text{II.5})$$

$k_B$ : constante de Boltzmann

$m_i$ : masse de l'espèce

$$V_{i,j} = \sigma \sqrt{(-2 \ln(s_1) \cos(2\pi s_2))} ; j=x,y,z \quad (\text{II.6})$$

$s_1$  et  $s_2$  et deux nombre aléatoires compris entre 0.0 et 1.0

Les équations du mouvement sont :

$$\begin{aligned} V_i(t) &= V_i(0) = \text{cte} \\ r_i(t) &= V_i(0).t + r_i(0) \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

### Etape 2

Dans la deuxième étape la particule est soumise à la force qui dérive du potentiel. La position initiale  $r_i(0)$  est la position finale de la première étape du mouvement. La vitesse initiale est notée  $V_i(0)$ . La vitesse en fonction du temps est donnée par l'équation:

$$V_i(t) = V_i(t-\Delta t) + a_i(t) * \Delta t \quad (\text{II.8})$$

L'algorithme est important pour résoudre l'équation du mouvement. D'après l'Algorithme de Verlet [23], on peut calculer les positions des particules à l'instant  $(t+\Delta t)$  à partir des positions aux instants  $t$  et  $(t-\Delta t)$ .

$$r_i(t+\Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + (\Delta t)^2 a_i(t) \quad (\text{II.9})$$

Dans cette équation, la vitesse n'apparaît pas. Elle est éliminée par addition des développements de Taylor des fonctions  $r_i(t)$  aux instants  $(t-\Delta t)$  et  $(t+\Delta t)$

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + \Delta t \cdot v_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 a_i(t) \quad (\text{II.10})$$

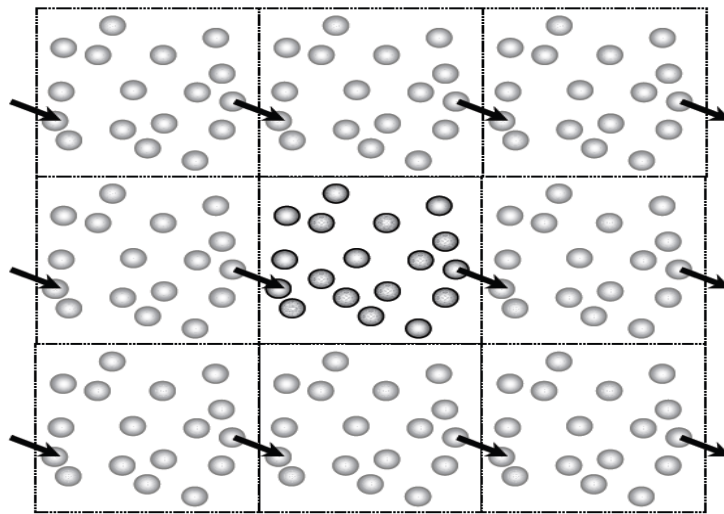
$$r_i(t-\Delta t) = r_i(t) - \Delta t \cdot v_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 a_i(t) \quad (\text{II.11})$$

L'erreur locale est d'ordre  $\Delta t^4$  sur le calcul des positions.

L'équation (II.9) nécessite de connaître deux positions de deux pas de temps successifs pour avoir la troisième :

$$\text{Soit : à } t = \Delta t \quad r_i(\Delta t) = r_i(0) + V_i(0) \Delta t + \frac{1}{2} a_i(\Delta t)^2 \quad (\text{II.12})$$

A chaque pas de temps, on vérifie les conditions aux limites. La figure II.3 représente, la cellule de simulation élémentaire de surface  $S$  et de hauteur  $h$  est reproduite dans tout l'espace. Nous avons choisi les conditions aux limites périodiques. Quand une particule franchit une paroi de la cellule son image rentre par la face opposée avec la même vitesse [1].



**Figure II.3 Conditions aux limites périodiques pour une boîte de simulation en 2 dimensions [24].**

### Etape 3

Dans la troisième étape les particules sont en collisions avec la surface. La surface, initialement est formée de sites actifs (Si-) et de sites passifs (Si-H) réparties aléatoirement. Les particules sont réfléchies, incorporés ou désorbées suivant leurs énergies et suivant les énergies d'activation des réactions.

Les particules qui n'ont pas d'énergie suffisante, elles peuvent réagir avec la surface par une probabilité appelée correction de Boltzmann donnée par la relation (II.13).

$$f = \exp(-|E_c - E_a| / (K_B T)). \quad (\text{II.13})$$

$E_c$  : l'énergie cinétique

$E_a$  : l'énergie d'activation

$K_B$  : constante de Boltzmann

$T$  : température du gaz.

L'organigramme de la figure II.4 montre les différentes étapes du mouvement.

### II.5/ Paramètres importants de la modélisation

Les grandeurs caractéristiques du phénomène jouent un rôle très important en physique de plasma. Elles peuvent être utilisées comme grandeur unités pour le calcul et pour la présentation des résultats. Elles permettent aussi de donner une idée plus ou moins précise sur le comportement du système physique [1]. Parmi ces grandeurs nous pouvons signaler:

- Le pas de temps et le nombre de pas.
- L'énergie d'activation des réactions.

#### II.5.1/Le pas de temps et le nombre de pas

Le pas de temps est estimé propre à chaque mouvement individuel de la particule selon sa vitesse initiale. Le nombre de pas de temps est choisi pour que la particule arrive à la surface et termine sa trajectoire en cas où elle est réfléchiée.

#### II.5.2/L'énergie d'activation des réactions de surface

Le tableau II.3 donne les valeurs des énergies d'activation des réactions radical- surface

**Tableau II.3: Valeurs des énergies d'activation des réactions radical - surface**

Réaction radical-surface	$E_{aSiH_3}$ (eV)	Orientation de la surface	Référence
$Si_{(s)}-H + SiH_3 \rightarrow Si_{(s)}- + SiH_4$	0.12	(111)	[13]
	0.1	(100)	[7]
	~0.09	(001)	[20,25,26]
	$0.16 < E_{aSiH_3} < 0.57$	(111)	[13]
	0.083	(100)	[21]
$Si_{(s)}-H + H \rightarrow Si_{(s)}- + H_2$	0.03	(100)	[21]
	$0 < E_a < 0.28$	(111)	[13]
$Si_{(s)} + SiH_3 \rightarrow Si_{(s)}- SiH_3$	0.00	(100)	[21]
$Si_{(s)} + SiH_3 \rightarrow Si_{(s)}H + Si_{(B)} + H_2$	0.00	(100)	[21]
$Si_{(s)} + H \rightarrow Si_{(s)}-H$	0.00	(100)	[21]



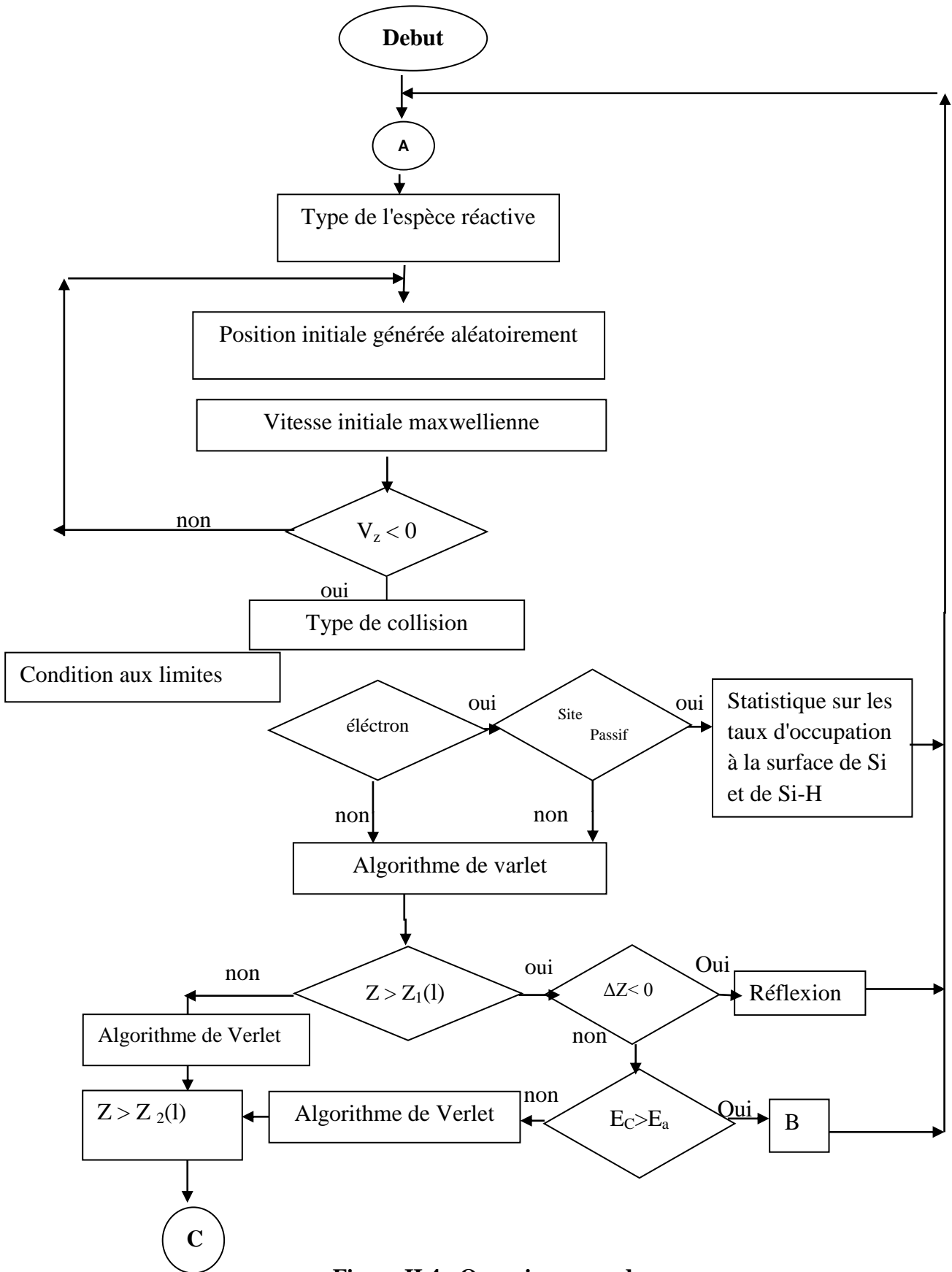
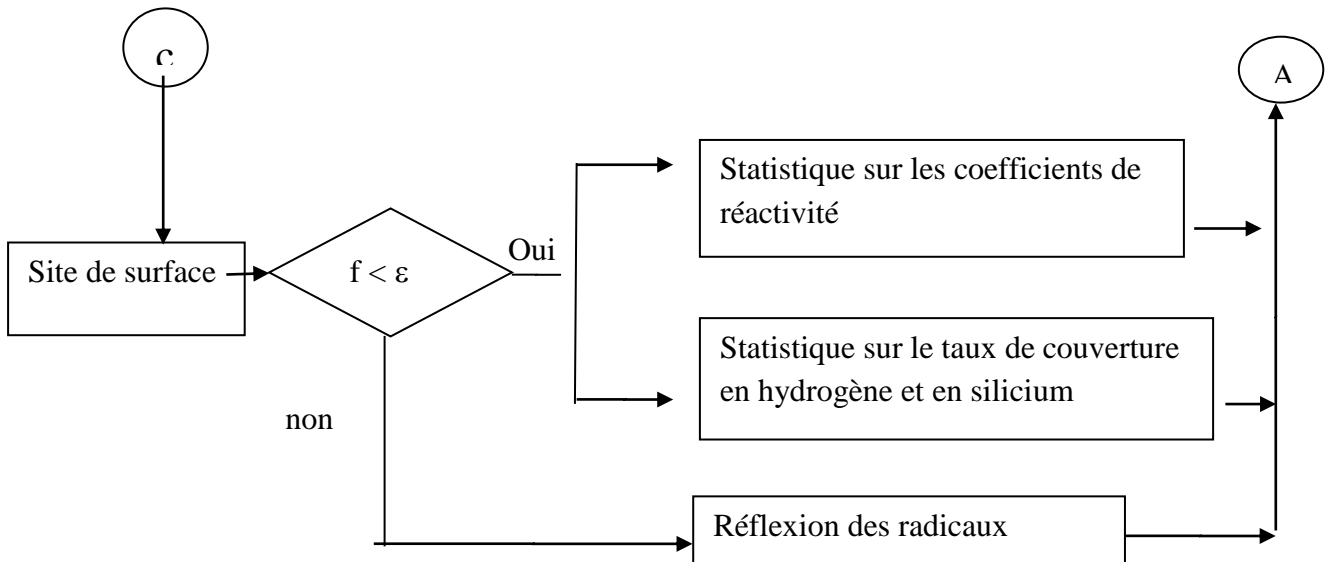
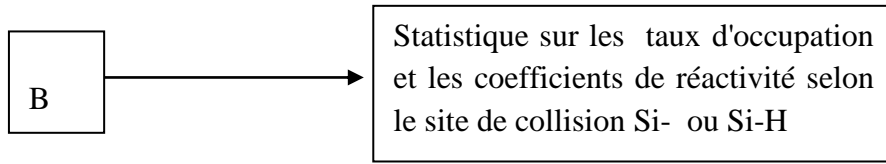


Figure II.4 : Organigramme des différentes étapes du mouvement



## Références du chapitre II

- [1] F. Khelifaoui; "Modèles de profils Stark d'ions multichargés dans les plasmas chauds"; Thèse de Doctorat, Université de Provence (France) (1991).
- [2] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller;- Chem. Phys. Vol. **21**, 1087, (1953).
- [3] W.W Wood et F. R.Parker - J. Chem. Phys. Vol. **27**, 720, (1957)
- [4] C.D.Adams, D.J. Srolovitz; "*Monte Carlo simulation of phase separation during thin-film codeposition*"; J. App. Phys. **74**(3), 1 August.1 (1993).
- [5] M. A. Gallivan, A. Murray et D G. Goodwing; '*Kinetic Monte-Carlo Simulation of Dynamic Phenomena in thin Film Growth*'"; Materials Research Society Spring Meeting, Vol **5**. (2000).
- [6] Y.Kaneko, Y.Hiwatari, K.Ohara et T.Murakami; "*Monte Carlo of thin film growth with lattice defect*"; J. Phys. Soc. Japan, Vol. **69**, 3607 (2000).
- [7] D.B. Graves et P. Brault; "Molecular Dynamics for Low Temperature Plasma-Surface Interaction Studies"; J. Phys. D, Vol. **42** (2009).
- [8] S. Ramalingam, D. Maroudas et E.S. Aydil ; J. Appl. Phys., Vol. **86**, 2872 (1999).
- [9] F. Gou, M.A. Gleeson et A.W. Kleyn ; "*CF interaction with Si(100)-(2 × 1): Molecular dynamics simulation*"; Surface Science, Vol. **601**, 76–86 (2007).
- [10] R. Bisson "*interaction de l'hydrogène atomique avec les surface silicium: réalisation du Système expérimental, caractérisation et premiers résultats*"; Thèse de Doctorat 2004.
- [11] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D. C. Marra, E. S. Aydil, D. C. Schram, M. C. M. van de Sanden, '*On the growth mechanism of a-Si:H*'; Thin Solid Films ,Vol. **383**, pp 154-160 (2001).
- [12] A. Keudell et J. R. Abelsonb ; "*Direct insertion of SiH<sub>3</sub> radicals into strained Si-Si surface bonds during plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon*" ; Films Phys. Rev. B, Vol. **59**, 5791–5798 (1999).
- [13] A. Gupta, H. Yang, G. N. Parsons;" *Surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon and silicon based dielectrics*", Surface Science, Vol. **496** pp... 307–317 (2002)
- [14] R. Dewarrat, et J. Robertson, "*Binding and surface diffusion of SiH<sub>3</sub> radicals on a growing a-Si:H surface*"; Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **299–302** pp 48–52 (2002)
- [15] H. O. Kebaili, O. Babahani et F. Khelifaoui ; '*Simulation par la dynamique moléculaire des coefficients de collage, de recombinaison et de réactivité à la surface d'une couche mince a-Si:H lors de déposition par procédé PECVD*' ; Le 1<sup>er</sup>Séminaire International sur la Technologie des Couches Minces, Interfaces & Nanomatériaux (COMINAM' 2012), 09 -11 Décembre, Ouargla (Algérie).(2012).
- [16] O. Babahani ; Communication privée (2012).
- [17] O. Babahani et F. Khelifaoui, "*Calcul des concentrations de molécules et de radicaux lors de déposition de couches minces a-Si:H par procédés PECVD*", AST, Vol. **4**, n<sup>o</sup> 2, pp. 115-120, (2012).
- [18] C. E. Chitour ; "Physico-chimie des surfaces l'adsorption gaz-solide et liquide-solide" ; Office des Publications Universitaires, Alger, (2004).
- [19] Yu. E. Gorbachev, M. A. Zatevakhin, V. V. Krzhizhanovskaya, et V. A. Shveigert ; "*Special Features of the Growth of Hydrogenated Amorphous Silicon in PECVD Reactors*"; Technical Physics, Vol. **45**, No. 8, pp. 1032–1041, (2000).
- [20] Sumeet C. Pandey, Tejinder Singh, et Dimitrios Maroudas; "*Kinetic Monte Carlo simulations of surface growth during plasma deposition of silicon thin films*"; J. Chem. Phys., Vol. **131**, 034503 (2009).

- [21] S. Nakamura, K. Matsumoto, A. Susa et M. Koshi; " *Reaction mechanism of silicon Cat-CVD* "Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **352**, pp 919–924 (2006).
- [22] Yu. E. Gorbachev; " *Effect of Oligomers on the Growth of Amorphous Silicon Films in a PECVD Reactor* "; Technical Physics, Vol. **51**, No. 6, pp. 733–739,(2006).
- [23] L. Verlet; " *Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard- Jones molecules* "; Phys. Rev., Vol. **159**, pp. 98-103, (1967).
- [24] G. Galliéro ; " *Thermo diffusion dans les fluides de Lennard-Jones par dynamique molécule* "; Thèse de Doctorat; Université Boreaux I (2003).
- [25] W.M.M. Kessels, Y. Barrell, P.J. van den Oever, J.P.M. Hoefnagels, et M.C.M. van de Sanden, " *The a-Si:H growth mechanism: Temperature study of the SiH<sub>3</sub> surface reactivity and the surface silicon hydride composition during film growth*"; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **762**, pp 1- 6 (2003).
- [26] M. S. Valipa, Eray S. Aydil et Dimitrios Maroudas ; " *Atomistic calculation of the SiH<sub>3</sub> surface reactivity during plasma deposition of amorphous silicon thin films*"; Surface Science, Vol. **572**, pp 339–347 (2004).

*Chapitre III*  
*Résultats et discussion*

### III.1/ Introduction

Dans ce chapitre nous exposons les différents résultats obtenus durant notre travail. Afin de faire une étude de la croissance de couche mince (a-Si:H) par procédés PECVD nous proposons un modèle de DM pour calculer les coefficients des probabilités de réaction, de collage  $s$ , et de recombinaison  $\gamma$  des radicaux neutres  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$  issus du plasma réactif  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  de réacteur RF, avec la surface de substrat de silicium. Nous tenons compte de la concentration des électrons dans le plasma et nous utilisons le potentiel de Lennard-Jones (3-9) [1]. Ces coefficients de collage  $s$ , de recombinaison  $\gamma$  et de probabilités de réaction à la surface  $\beta$  peuvent être utilisés pour calculer la vitesse de déposition de la couche mince.

Pour étudier la réflexion et les coefficients probabilité de réactivité avec la surface lors de l'interaction des radicaux  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$  et les électrons avec la surface de silicium de croissance de couches minces par procédé PECVD. Il est demandé de poser des conditions sur la distance de la particule par rapport au substrat (selon l'axe  $oz$ ) et l'énergie cinétique des radicaux.

Nous avons considéré que la surface est initialement occupée de sites de silicium et sites d'hydrogène; les particules réactives ( $e^-$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$ ) près de la surface sont choisies aléatoirement d'après leur concentrations dans le volume la concentration des électrons est de  $n_e = 3 \cdot 10^{14} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ .

La première partie de notre travail est le calcul de la première partie de statistique du taux de réflexion noté ( $r$ ) de chaque espèce de particule réactive; à une hauteur  $z_1$  près du puits de potentiel.

La deuxième partie de notre travail est le calcul et vérification de manière différentes les grandeurs suivantes:

- le taux de réflexion ( $r$ )
- les probabilités de réactivité de chaque espèce: la réactivité ( $\beta_k$ ) le coefficient de collage ( $s_k$ ), le coefficient de recombinaisons ( $\gamma_k$ );  $k$  est le type de radical.
- la vérification pour chaque espèce  $k$  que:  $\beta_k = s_k + \gamma_k$  et  $\beta_k + r_k = 1$
- le taux d'occupation de la surface de site  $\text{Si}$  à des différentes températures du gaz et des électrons.

La dernière partie de notre travail et le calcul de taux de déposition de la couche mince a-Si:H.

Nous terminerons le chapitre par la comparaison des résultats de notre travail avec les résultats d'autres travaux de simulation numérique; de Valipa et al. (2004), [2] de résultats expérimentaux annoncés par Barhdadi (2005) [3], et ceux de Babahani et al. (2013) [4].

### III.2/ Paramètres caractéristiques du plasma

Sachant que l'état plasma, est le lieu de nombreuses réactions chimiques en phase homogène dues à la grande diversité des espèces neutres ou chargées, de vitesse et masse très diverses. Dans notre étude nous considérons quatre radicaux issus de cette phase  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$  et l'effet des électrons sur la surface du substrat dans les conditions suivantes:

La température macroscopique du gaz procureur peut varier de 300 K à 700 K, la température des électrons  $T_e$  est de 2 eV à 4 eV.

Dans toute notre étude les simulations sont faites pour un mélange gazeux 78% SiH<sub>4</sub> et 22% H<sub>2</sub>,  $n_e=3 \cdot 10^{14} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ . Les concentrations des radicaux dans le volume à P=100mtorr sont relevées du calcul [5] se basant sur le modèle fluide [6].

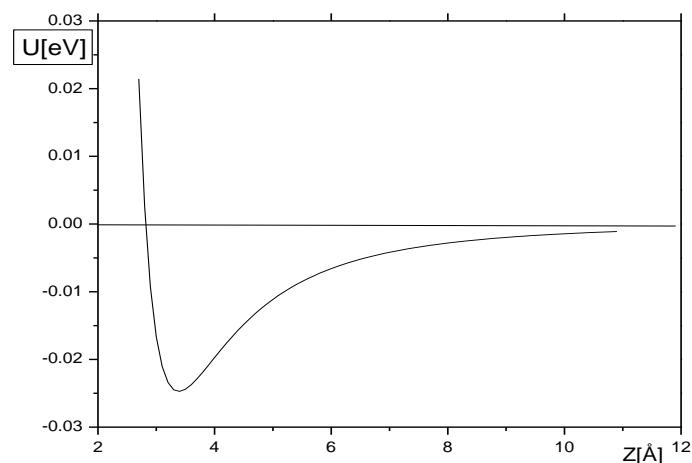
Le tableau III.1 [5-6] présente les valeurs des concentrations des radicaux (SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H) pour un mélange de 78% SiH<sub>4</sub> et 22% H<sub>2</sub>, P=100mtorr à des différentes températures

**Tableau III.1: Les valeurs des concentrations des radicaux dans le plasma pour différentes valeurs de température [5-6]**

T (K)	C <sub>SiH3</sub> (m <sup>-3</sup> )	C <sub>SiH2</sub> (m <sup>-3</sup> )	C <sub>SiH</sub> (m <sup>-3</sup> )	C <sub>H</sub> (m <sup>-3</sup> )
300	1.244 10 <sup>18</sup>	4.259 10 <sup>15</sup>	1.124 10 <sup>14</sup>	5.31743 10 <sup>16</sup>
400	5.371 10 <sup>17</sup>	1.106 10 <sup>15</sup>	8.879 10 <sup>13</sup>	3.624 10 <sup>16</sup>
520	8.070 10 <sup>17</sup>	1.078 10 <sup>15</sup>	4.920 10 <sup>14</sup>	3.696 10 <sup>16</sup>
600	7.393 10 <sup>17</sup>	1.024 10 <sup>15</sup>	3.999 10 <sup>13</sup>	2.919 10 <sup>16</sup>
700	6.776 10 <sup>17</sup>	9.922 10 <sup>14</sup>	3.203 10 <sup>14</sup>	2.292 10 <sup>16</sup>

### III.3/ Etude de l'interaction particule-surface

Nous rappelons l'allure de la courbe du potentiel d'interaction radical-surface (potentiel particule surface) [1] par la figure III.1



**Figure III.1 : Potentiel d'interaction du radical SiH<sub>3</sub> en fonction de Z**

## Chapitre III : Résultats et discussion

Nous suivons pas à pas le mouvement des particules suivant leur hauteur de la surface; trois zones sont traitées telle que :  $0 < Z_2 < Z_0 < Z_1 < 30 \text{ \AA}$ .

$Z_1$  est la hauteur de la particule près du puits de potentiel,  $Z_0$  est la hauteur de la particule au niveau du puits où le  $|U(Z_0)|$  est maximum,  $Z_2$  présente la hauteur de la particule pour  $U(Z_2) = 0$  eV. (l'intersection du potentiel avec l'axe des Z)

Le tableau III.2 présente la distance des radicaux par rapport au substrat Selon l'axe OZ.

**Tableau III.2 La distance des radicaux par rapport au substrat  
Selon l'axe OZ.**

Radical	$Z_1$ (Å)	$Z_0$ (Å)	$Z_2$ (Å)
SiH <sub>3</sub>	5.0	3.4	2.85
SiH <sub>2</sub>	4.95	3.3	2.7
SiH	4.65	3.1	2.6
H	3.1	2.1	1.75

Nous maintenons les énergies d'activation des radicaux H, SiH<sub>2</sub> et SiH nulles dans toute notre étude

- $\text{Si}_{(s)} + \text{H} \rightarrow \text{Si}_{(s)}\text{-H} \quad E_{aH} = 0 \text{ eV}$
- $\text{Si}_{(s)}\text{-H} + \text{H} \rightarrow \text{Si}_{(s)} + \text{H}_2 \quad E_{aH} = 0 \text{ eV}$
- Chimisorption de SiH et SiH<sub>2</sub> avec un site actif  $E_{aSiH_2} = E_{aSiH} = 0 \text{ eV}$
- Physisorption de SiH et SiH<sub>2</sub> avec un site passif  $E_{aSiH_2} = E_{aSiH} = 0 \text{ eV}$

### III.3.1/ Calcul des coefficients de probabilités de réaction des radicaux

Le tableau III.3 présente Les zones, de réflexion et de probabilité de réaction avec la surface, des espèces réactives.

Nous prenons les hypothèses des tableaux III.2 et III.3 pour faire l'étude de la variation des coefficients de probabilités de réaction des radicaux en fonction de l'énergie d'activation et de la température.

**Tableau III.3 : Les zones de réflexion et de probabilité de réaction avec la surface**

Zone	Conditions	conséquence
$Z > Z_1$	$\Delta z < 0$	Réflexion (r)
$Z > Z_0$	$E_c > E_a$	Réactivité $\beta$
$Z < Z_0$	Pas d'adsorption d'après C.E.Chitour [1].	Réflexion (r)



### III.3.1.1/Variation des coefficients de probabilités de réaction des radicaux avec l'énergie d'activation $E_{aSiH_3}$

Rappelons que les coefficients de probabilité de réaction avec la surface sont le coefficient de réactivité ( $\beta$ ), coefficient de collage ( $s$ ) et coefficient de recombinaison ( $\gamma$ ).

#### a/ Variation des coefficients de probabilités de réaction du radical $SiH_3$ avec l'énergie d'activation $E_{aSiH_3}$ à $T= 520 K$ .

Nous varions l'énergie d'activation  $E_{aSiH_3}$ , et nous maintenons les énergies d'activation des radicaux H, SiH et  $SiH_2$  nulles ( $E_{aH} = E_{aSiH_2} = E_{aSiH} = 0 eV$ ), nous obtenons les résultats de coefficients présentés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 : Coefficients de probabilités de réaction en fonction de l'énergie d'activation à  $T= 520K$**

$E_{aSiH_3}$ (eV)	$\beta_{SiH_3}$	$s_{SiH_3}$	$\gamma_{SiH_3}$
0.084	0.64	0.38	0.26
0.090	0.61	0.37	0.24
0.100	0.56	0.35	0.21
0.120	0.47	0.31	0.16
0.160	0.35	0.27	0.08
0.200	0.30	0.25	0.05
0.300	0.26	0.23	0.03
0.400	0.24	0.22	0.02
0.570	0.23	0.22	0.01
0.700	0.23	0.22	0.08

La figure III.2 présente la variation des coefficients  $\beta_{\text{SiH}_3}$ ,  $s_{\text{SiH}_3}$ ,  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  en fonction de l'énergie d'activation du radical  $\text{SiH}_3$  à la température de 520 K.

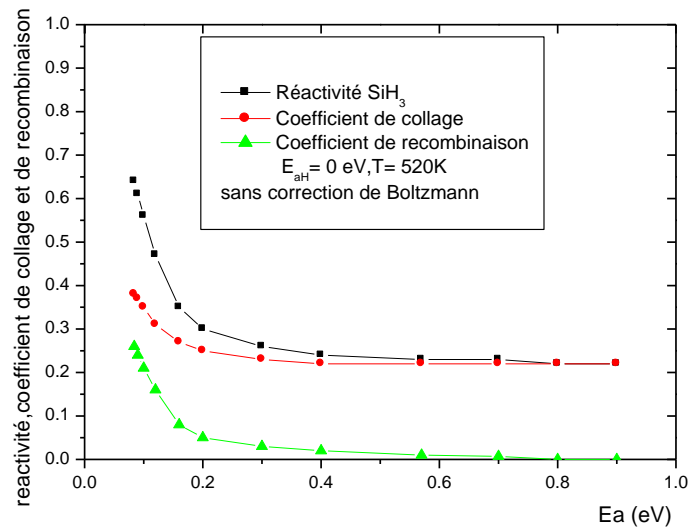


Figure III.2 : Variation de  $\beta_{\text{SiH}_3}$ ,  $s_{\text{SiH}_3}$ ,  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  en fonction de  $E_a$  à  $T=520$  K

On remarque deux parties dans les courbes de  $\beta_{\text{SiH}_3}$ ,  $s_{\text{SiH}_3}$ ,  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$ . Une diminution rapidement lorsque l'énergie d'activation  $E_a$  augmente de 0 à 0.25eV; au-delà il y a diminution lente. Ce résultat est indiqué dans la littérature

**b/Variation des coefficients des probabilités de réaction du radical  $\text{SiH}_3$  avec l'énergie d'activation  $E_a$   $\text{SiH}_3$  à  $T=300$  K.**

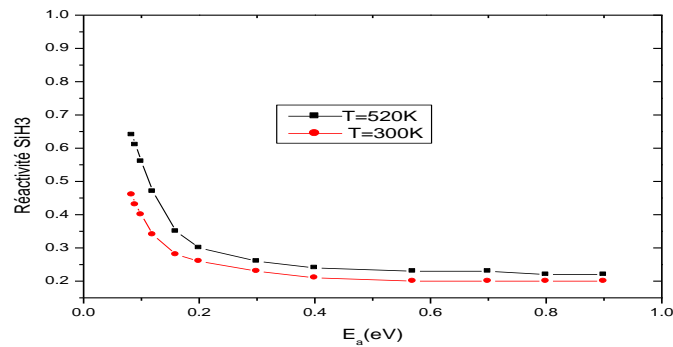
Le tableau III.5 présente les valeurs des coefficients de collage, de recombinaison et de réactivité du radical  $\text{SiH}_3$  à une température, et une pression  $P=100\text{mtorr}$ . Les concentrations dans le gaz réactif sont indiquées dans le tableau III.1 [5,6], rappelons que:  $C_{\text{SiH}_3}= 1.2440 \cdot 10^{18} \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{SiH}_2}= 4.259 \cdot 10^{15} \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{SiH}}= 1.124 \cdot 10^{14} \text{m}^{-3}$ ,  $C_{\text{H}}= 5.317 \cdot 10^{16} \text{m}^{-3}$ .

**Tableau III.5 : Coefficients de probabilités de réaction en fonction de l'énergie d'activation à T= 300K**

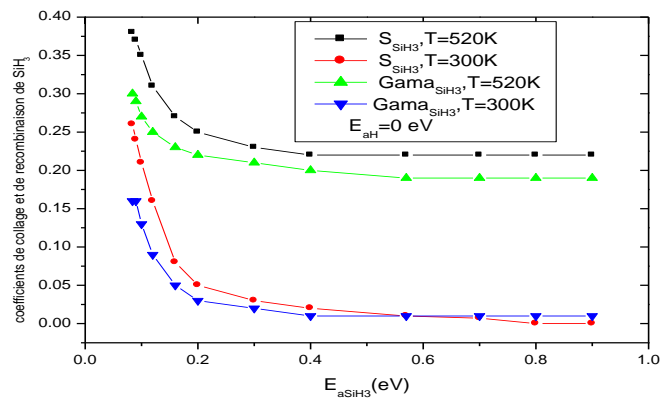
$E_{aSiH_3}$ (eV)	$\beta_{SiH_3}$	$s_{SiH_3}$	$\gamma_{SiH_3}$
0.084	0.46	0.30	0.16
0.090	0.43	0.29	0.16
0.100	0.40	0.27	0.13
0.120	0.34	0.25	0.09
0.160	0.28	0.23	0.05
0.200	0.26	0.22	0.03
0.300	0.23	0.21	0.02
0.400	0.21	0.20	0.01
0.570	0.20	0.19	0.01
0.700	0.20	0.19	0.01
0.800	0.20	0.19	0.01
0.900	0.20	0.19	0.01

**c/ Comparaison des coefficients de collage, recombinaison et réactivité de  $SiH_3$  à T=300K et à T=520K**

Les figures Figure III.3, Figure III.4 présentent les variations de  $\beta_{SiH_3}$  et  $s_{SiH_3}$ ,  $\gamma_{SiH_3}$  en de l'énergie activation  $E_a$  à T=300K et à T=520K.



**Figure III.3 : Variation de  $\beta_{SiH_3}$  en fonction de  $E_{aSiH_3}$  à 300K et T=520K**



**Figure III.4 : Variation de  $s_{SiH_3}$ ,  $\gamma_{SiH_3}$  en fonction de  $E_{aSiH_3}$  à 300K et 520K**

En comparant les figures nous pouvons conclure que:

- Les coefficients  $\beta_{\text{SiH}_3}$ ,  $s_{\text{SiH}_3}$ ,  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  à  $T=520\text{K}$  sont supérieurs à ceux à température  $T=300\text{K}$ ,
- L'allure des courbes est la même dans les deux cas.

Les résultats obtenus dans le tableau III.4 indiquent que : pour une température du gaz de  $520\text{K}$ , une température des électrons de  $2\text{ eV}$ , pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical  $\text{SiH}_3$  de  $0.1\text{ eV}$  et pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical H de  $0.00\text{ eV}$ , la valeur de la probabilité de réaction  $\beta_{\text{SiH}_3}$  est de :  $0.56$ , le coefficient de collage  $s_{\text{SiH}_3}$  est de  $0.35$  et le coefficient de recombinaison  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  est de  $0.21$

Nous remarquons que pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical  $\text{SiH}_3$  de  $0.12\text{ eV}$  et pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical H de  $0.00\text{ eV}$ , la valeur de la probabilité de réaction  $\beta_{\text{SiH}_3}$  est de :  $0.47$ , le coefficient de collage  $s_{\text{SiH}_3}$  est de  $0.31$  et le coefficient de recombinaison  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  est de  $0.19$ , nos valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par Valipa et al. (2004) [2].

A  $T = 300\text{ K}$  et pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical  $\text{SiH}_3$  variant de  $0.1\text{ eV}$  à  $0.2\text{ eV}$  [7], la valeur de la probabilité de réaction  $\beta_{\text{SiH}_3}$  varie de :  $0.26$  à  $0.34$ . Ces valeurs sont proches des valeurs expérimentales trouvées par Matsuda et al., Doughty et al., et Kessels et al. citées dans la référence de Valipa et al. (2004) [2].

### **d/ Les coefficients de probabilités de réaction des radicaux $\text{SiH}_2$ , $\text{SiH}$ , $\text{H}$ .**

Les valeurs calculées de la probabilité de réaction  $\beta$ , des coefficients de collage  $s$ , et de recombinaison  $\gamma$  des radicaux avec la surface ( $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$ ) sont présentées dans le tableau III.6

**Tableau III.6 : Les valeurs des coefficients  $\beta$ ,  $s$  et  $\gamma$  des radicaux  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$ .**

Radical	$\text{SiH}_2$	$\text{SiH}$	$\text{H}$
Coefficient de réactivité $\beta$	1.00	1.00	1.00
Coefficient de collage $s$	1.00	1.00	0.21
Coefficient de recombinaison $\gamma$	0.00	0.00	0.79

Pour une énergie d'activation nulle des radicaux les probabilités atteignent la valeur maximale égale à 1 Nos résultats sont très proches des résultats expérimentaux annoncés par Barhdadi (2005) [3] donne  $\beta_{\text{SiH}_2}$  de  $0.7$ , Les valeurs rapportées de  $\beta_{\text{H}}$  se sont étendues de  $0.6$  à  $0.8$ .

### **III.3.1.2/Influence de la température sur les coefficients des probabilités de réaction.**

Rappelons que nous prenons les hypothèses des tableaux III.2 et III.3 pour faire l'étude de l'influence de la température sur les coefficients des probabilités de réaction  $\beta_k$ .

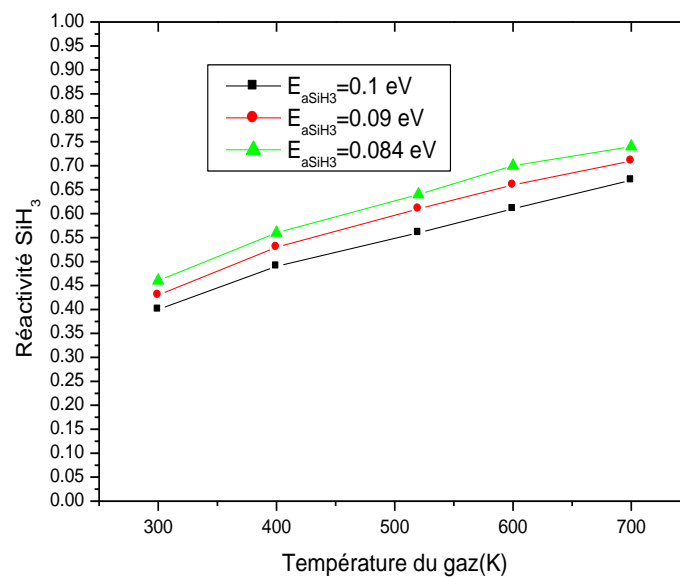
#### **a/Variation de $\beta_{\text{SiH}_3}$ en fonction de la température**

A chaque essai de simulation nous fixons l'énergie d'activation du radical  $\text{SiH}_3$  et nous varions la température du gaz. Nous choisissons trois valeurs remarquables de l'énergie d'activation trouvées dans la littérature.

Pour  $E_{aSiH_2}$ ,  $E_{aSiH}$  et  $E_{aH}$  égales à 0 eV et  $E_{aSiH_3}$  égale à 0.084 eV, 0.09 eV ,0.1eV, les résultats sont présentés dans le tableau III. 7.

**Tableau III.7 : Réactivité et taux d'occupation en (Si-) énergie d'activation  $E_{aSiH_3}$  égale à 0.084 eV, 0.09 eV ,0.1 eV**

$E_{aSiH_3}$ (eV)	0.1		0.09		0.084	
T (K)	$\beta_{SiH_3}$	Taux (Si-)	$\beta_{SiH_3}$	Taux (Si-)	$\beta_{SiH_3}$	Taux (Si-)
300	0.40	0.27	0.43	0.29	0.46	0.3
400	0.49	0.33	0.53	0.34	0.56	0.36
520	0.56	0.33	0.61	0.35	0.64	0.40
600	0.61	0.37	0.66	0.40	0.70	0.41
700	0.67	0.38	0.71	0.41	0.74	0.41



**Figure III.5 : Variation de :  $\beta_{SiH_3}$  en fonction de température**

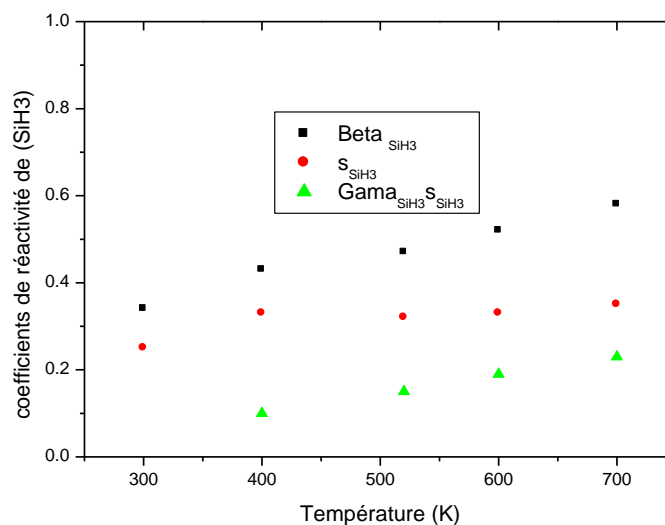
La probabilité de réaction (réactivité)  $\beta_{SiH_3}$  augmente en fonction de la température du gaz pour une énergie d'activation non nulle. Les trois valeurs de l'énergie sont considérées comme étant l'énergie d'activation pour la même réaction :  $Si_{(s)} - H + SiH_3 \rightarrow Si(s) + SiH_4$ .

**b/Variation des coefficients de probabilité de réaction de SiH<sub>3</sub> en fonction de la température**

Le tableau III 8 : présente la variation des coefficients de probabilité de réaction de SiH<sub>3</sub>,  $\beta_{SiH_3}$ ,  $s_{SiH_3}$  et  $\gamma_{SiH_3}$  en fonction de la température pour  $E_{aSiH_3} = 0.12eV$

**Tableau III 8 : Variation de  $\beta_{SiH_3}$ ,  $s_{SiH_3}$ ,  $\gamma_{SiH_3}$  en fonction de la température ( $E_{aSiH_3} = 0.12eV$ )**

T(K)	$\beta_{SiH_3}$	$s_{SiH_3}$	$\gamma_{SiH_3}$
300	0.34	0.25	$9.09 \cdot 10^{-2}$
400	0.43	0.33	0.10
520	0.47	0.32	0.15
600	0.52	0.33	0.19
700	0.58	0.35	0.23



**Figure III.6 : Variation de  $\beta_{SiH_3}$ ,  $s_{SiH_3}$ ,  $\gamma_{SiH_3}$  en fonction de température**

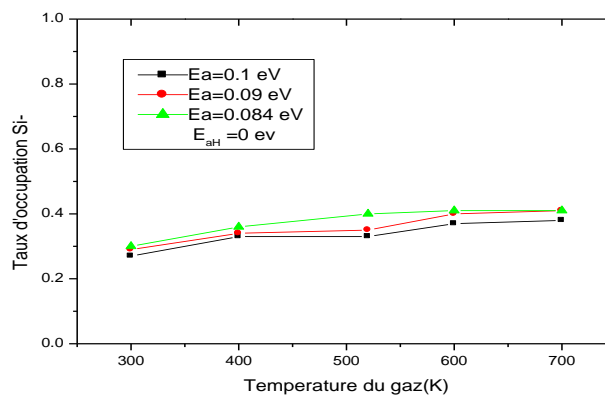
Les coefficients de probabilité de réaction de SiH<sub>3</sub>,  $\beta_{SiH_3}$ ,  $s_{SiH_3}$ ,  $\gamma_{SiH_3}$  augmentent en fonction de la température ; ce qui est confirmé en littérature.

**c/Variation des coefficients de réaction des radicaux (SiH<sub>2</sub>, SiH, H) en fonction de la température**

Les coefficients  $\beta_k$ ,  $s_k$  et  $\gamma_k$  présentent la réactivité, les coefficients de collage et de recombinaison respectivement du radical k (SiH<sub>2</sub>, SiH, H). Leur probabilité de réaction (réactivité) vaut 1 ; ce résultat est attendu car leur énergie d'activation est nulle.

**d/Variation du taux d'occupation à la surface en (Si-) en fonction de la température**

Le taux d'occupation à la surface en (Si-) noté  $\tau_{Si}$  est défini par le rapport de nombre de site  $N_{Si}$  de silicium existant à la surface de la cellule de simulation et le nombre total ( $N_{Si} + N_H$ ) de site à la surface de la cellule, le taux d'occupation à la surface en (Si-H) noté  $\tau_H$  donné par la relation  $\tau_H = \frac{N_H}{N_{Si} + N_{SH}}$  et  $\tau_{Si} = \frac{N_{Si}}{N_{Si} + N_H}$  dans notre étude nous supposons que  $\tau_H$  initial égale 70% et  $\tau_{Si}$  30% .



**Figure III.7: Variation du taux (Si-) en fonction de la température.**

Le taux (Si-) augmente lentement en fonction de la température ; on remarque qu'il atteint la saturation à 400 K.

**III.3.2/ Calcul de probabilité de réaction à la surface des radicaux avec Correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

Pour prendre en configuration les particules piégées, par effet tunnel nous introduisons le facteur de Boltzmann  $f$  donné par l'expression  $\exp(-|\Delta E_C| / (K_B T))$ . Cette démarche est appelé correction de Boltzmann.

Le tableau III.9 présente les zones, de réflexion et de probabilité de réaction avec la surface, des radicaux avec correction de Boltzmann (CB) pour  $Z < Z_0$ .

**Tableau III. 9 : Les zones de réflexion et de probabilité de réaction avec CB pour  $Z < Z_0$ .**

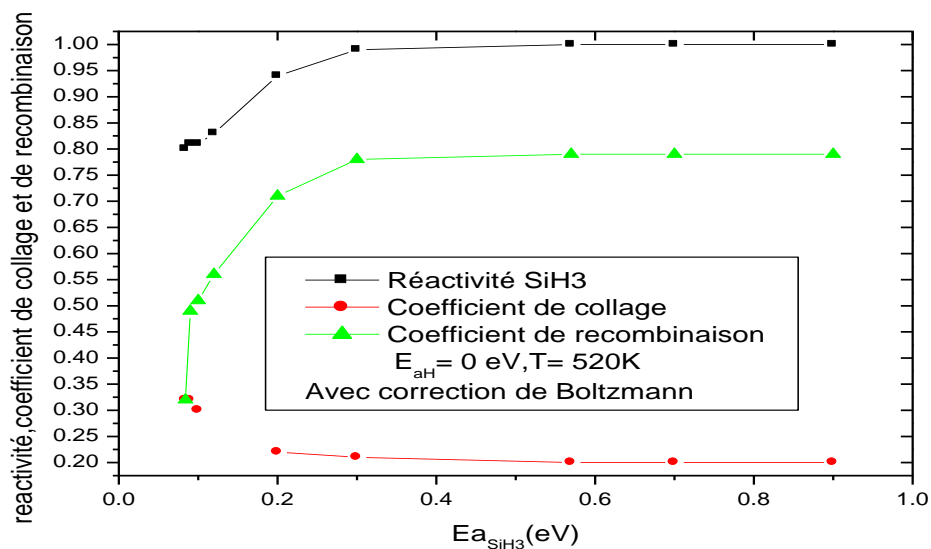
zone	conditions	conséquences
$Z > Z_1$	La particule peut être réfléchi	réflexion (r)
$Z > Z_0$	$E_c > E_a$ probabilité de réagir	probabilité de réaction $\beta$
$Z < Z_0$ ,	Correction de Boltzmann Particules piégées	réflexion (r) ou ( $\beta$ )

**a/ Variation des coefficients de réaction du radical SiH<sub>3</sub> en fonction de l'énergie d'activation E<sub>aSiH3</sub>**

Nous prenons les hypothèses du tableau III.9 pour étudier la variation de réactivité des radicaux en fonction de l'énergie d'activation avec correction de Boltzmann  $Z < Z_0$ . Nous varions l'énergie d'activation E<sub>aSiH3</sub> et nous maintenons l'énergie d'activation des autres radicaux égale à zéro les résultats sont présentés dans le tableau III .10.

**Tableau III.10 : Coefficient de probabilité de réaction et taux d'occupation en (Si-) en fonction de l'énergie d'activation à 520K sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

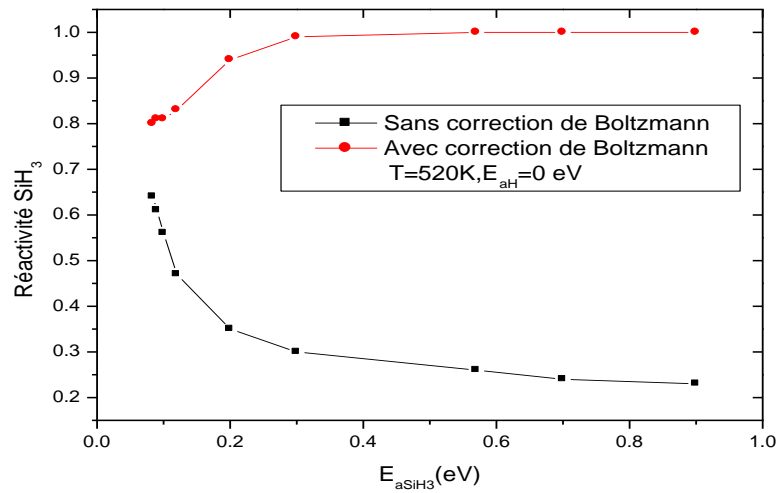
E <sub>aSiH3</sub> (eV)	β <sub>SiH3</sub>		S <sub>SiH3</sub>		γ <sub>SiH3</sub>		Taux (Si)	
	Sans Correction Boltzmann	Avec Correction Boltzmann	sans Correction Boltzmann	Avec Correction Boltzmann	Sans Correction Boltzmann	Avec Correction Boltzmann	Sans correction Boltzmann	Avec Correction Boltzmann
0.09	0.61	0.81	0.37	0.32	0.24	0.49	0.29	0.29
0.10	0.56	0.81	0.35	0.30	0.21	0.51	0.27	0.27
0.12	0.47	0.83	0.31	0.27	0.16	0.56	0.26	0.26
0.20	0.35	0.94	0.27	0.22	0.08	0.71	0.22	0.21
0.30	0.30	0.99	0.25	0.21	0.05	0.78	0.22	0.20
0.57	0.26	1.00	0.23	0.20	0.03	0.79	0.20	0.19
0.70	0.24	1.00	0.22	0.20	0.02	0.79	0.20	0.19



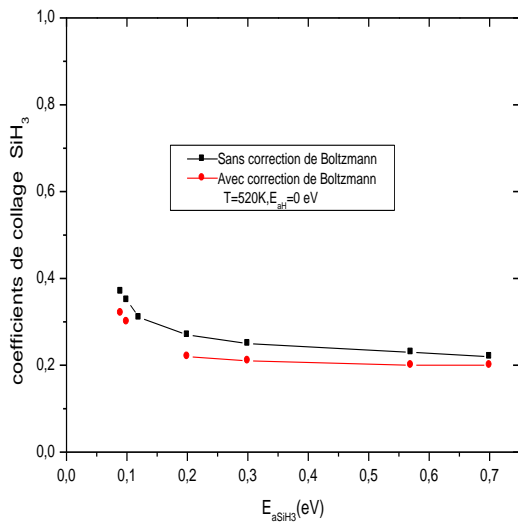
**Figure III.8 : Variation de β<sub>SiH3</sub>, γ<sub>SiH3</sub> et S<sub>SiH3</sub> en fonction de E<sub>aSiH3</sub> avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

Nous remarquons que β<sub>SiH3</sub> et γ<sub>SiH3</sub> augmentent en fonction E<sub>aSiH3</sub> et S<sub>SiH3</sub> diminue. Les Figures 9,10 et 11 présentent la comparaison des coefficients de β<sub>SiH3</sub>, S<sub>SiH3</sub> et γ<sub>SiH3</sub> sans et avec correction de Boltzmann  $Z < Z_0$ .

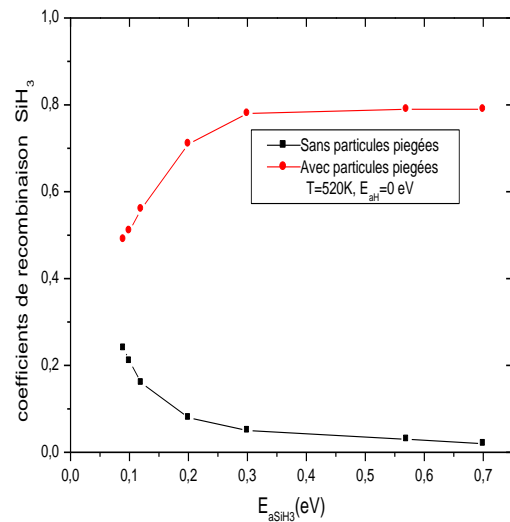




**Figure III. 9: Variation de  $\beta_{SiH_3}$  en fonction de  $E_{aSiH_3}$  sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**



**Figure III.10 : Variation de  $s_{SiH_3}$  en fonction de  $E_{aSiH_3}$  sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**



**Figure III.11 : Variation de  $\gamma_{SiH_3}$  en fonction de  $E_{aSiH_3}$  sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

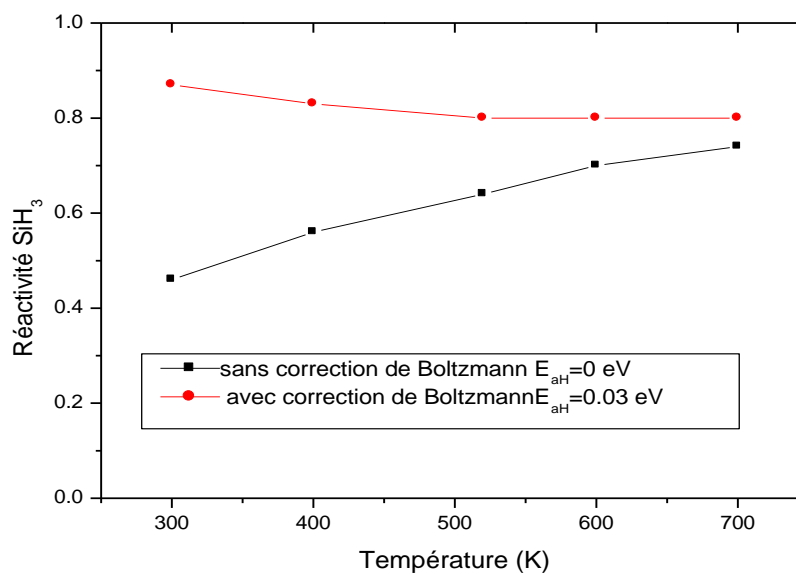
Nous remarquons que le coefficient de recombinaison augmente en fonction de  $E_{aSiH_3}$ . Les courbes de coefficient de collage en fonction de  $E_{aSiH_3}$  sans et avec correction de Boltzmann ont la même allure.

**b/ Variation des coefficients de réaction du radical SiH<sub>3</sub> en fonction de la température**

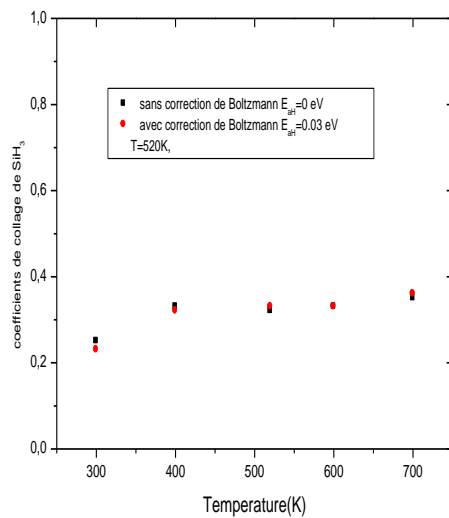
Le tableau III.11 présente la variation de  $\beta_{\text{SiH}_3}$ ,  $s_{\text{SiH}_3}$  et  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  en fonction de la température du gaz. On utilise les mêmes valeurs des concentrations des radicaux que précédemment.

**Tableau III.11 : Variation de la réactivité en fonction de la température du gaz pour  $E_{\text{aSiH}_3} = 0.084 \text{ eV}$  avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

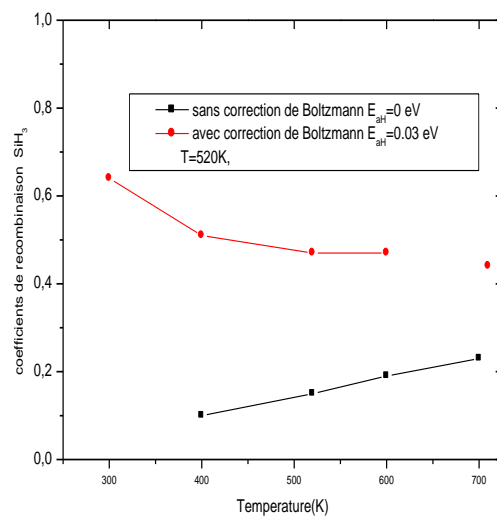
T(K)	$\beta_{\text{SiH}_3}$	$s_{\text{SiH}_3}$	$\gamma_{\text{SiH}_3}$
300	0.87	0.23	0.64
400	0.83	0.32	0.51
520	0.80	0.33	0.47
600	0.80	0.33	0.47
700	0.80	0.36	0.44



**Figure III.12 : Variation de  $\beta_{\text{SiH}_3}$  en fonction de la température du gaz sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$ .**



**Figure III.13 : Variation de  $\beta_{SiH_3}$  en fonction de la température du gaz sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**



**Figure III.14 : Variation de  $S_{SiH_3}$  en fonction de la température du gaz sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

D'après les figures III.12, III.13 et III.14 nous constatons :

Le coefficient de collage augmente lentement en fonction de température du gaz.

La réactivité et le coefficient de recombinaison diminuent lentement en fonction de la température du gaz.

La valeur obtenue, avec correction de Boltzmann, de la probabilité de réaction  $\beta_{SiH_3}$  est de **0.80**, le coefficient de collage est  $s_{SiH_3}=0.32$  et le coefficient de recombinaison est  $\gamma_{SiH_3}=0.49$ .

Les valeurs obtenues des coefficients de réaction des radicaux  $SiH_2$ ,  $SiH$ , sont:  $\beta=1.00$ ,  $s=1.00$ ,  $\gamma=0.00$  et pour le radical  $H$  les résultats sont  $\beta_H=0.89$ ,  $s_H=0.51$  et  $\gamma_H=0.37$ .

Nous remarquons que le radical  $SiH_2$  a un coefficient de collage élevé, cela est confirmé par Barhdadi [3] il peut s'insérer dans un lien Silicium-H

**c/ Variation du taux d'occupation à la surface en (Si-) en fonction de la température du gaz**

Le tableau III.12 présente la variation du taux d'occupation à la surface de Si- et de Si-H en fonction de la température en fonction de la température avec correction de Boltzmann en  $Z_0$  à  $P = 100\text{mtorr}$  et une concentration  $C_{SiH_3} = 8.28 \times 10^{17} m^{-3}$ ,  $E_{aSiH_3} = 0.084 \text{ eV}$ ,  $E_{aH} = 0.03 \text{ eV}$  et  $T_e = 2\text{eV}$ .

**Tableau III.12 : Variation du taux d'occupation à la surface de Si et de H en fonction de la température avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$**

T ( K )	300	400	520	600	700
Taux (-Si)	0.45	0.44	0.43	0.43	0.43

Le taux d'occupation à la surface en silicium en fonction de la température du gaz reste constant.

### III.3.3/ Calcul des probabilités de réactions des radicaux à la surface avec correction de Boltzmann pour $Z < Z_1$

Rappelons que l'allure de la courbe du potentiel  $U_i(Z)$  est présentée par la figure III. 1.

#### a/Variation de réactivités $\beta_k$ des radicaux en fonction de l'énergie d'activation à température 520K.

Nous prenons les hypothèses du tableau III.14 pour étudier la Variation des réactivités  $\beta_k$  des radicaux en fonction de l'énergie d'activation et de la température.

**Tableau III.14: Les zones de réflexion et de probabilité de réaction avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_1$**

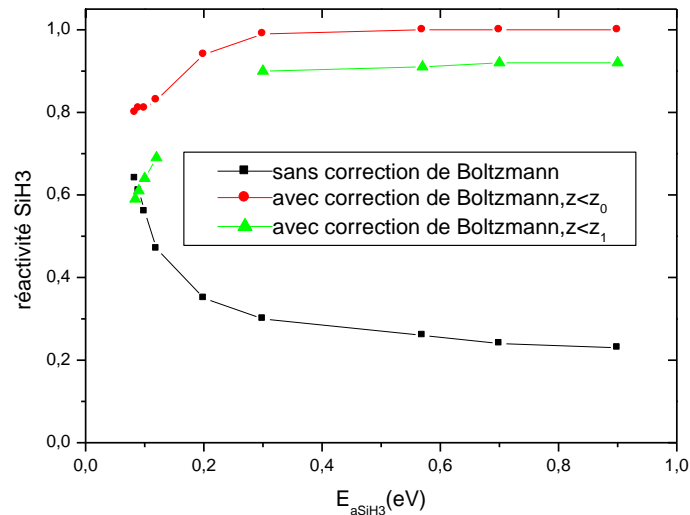
Zone	Conditions	conséquences
$Z > Z_1$	La particule peut être réfléchi	Réflexion (r).
$Z > Z_2$	Correction de Boltzmann	Probabilité de réaction $\beta$ ou réflexion (r).

Le tableau III.15 présente les résultats de simulation effectuée pour le calcul de la réactivité  $\beta_{SiH_3}$  et le taux d'occupation.

**Tableau III.15 : Réactivité  $\beta_{SiH_3}$  et taux d'occupation en Si-) en fonction de  $E_a$  à  $T=520K$ ,  $E_{aH}=0$  eV sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$  et pour  $Z < Z_1$**

$E_{aSiH_3}$ (eV)	$\beta_{SiH_3}$ Sans correction Boltzmann	$\beta_{SiH_3}$ avec correction Boltzmann pour $Z < Z_0$	$\beta_{SiH_3}$ avec correction Boltzmann pour $Z < Z_1$	Taux (Si)
0.084	0.64	0.8	0.59	0.23
0.09	0.61	0.81	0.61	0.23
0.1	0.56	0.81	0.64	0.23
0.12	0.47	0.83	0.69	0.23
0.2	0.35	0.94	-	0.23
0.3	0.3	0.99	0.90	0.23
0.57	0.26	1	0.91	0.23
0.7	0.24	1	0.92	0.23

La figure III.17 présente les courbes de variation des réactivités du radical SiH<sub>3</sub> en fonction de l'énergie d'activation sans et avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_0$  et pour  $Z < Z_1$



**Figure III.15 : Réactivité du radical SiH<sub>3</sub> en fonction de E<sub>aSiH3</sub> sans et avec correction de Boltzmann**

$\beta_{SiH3}$  augmente en fonction de l'énergie d'activation augmente en cas de correction de Boltzmann

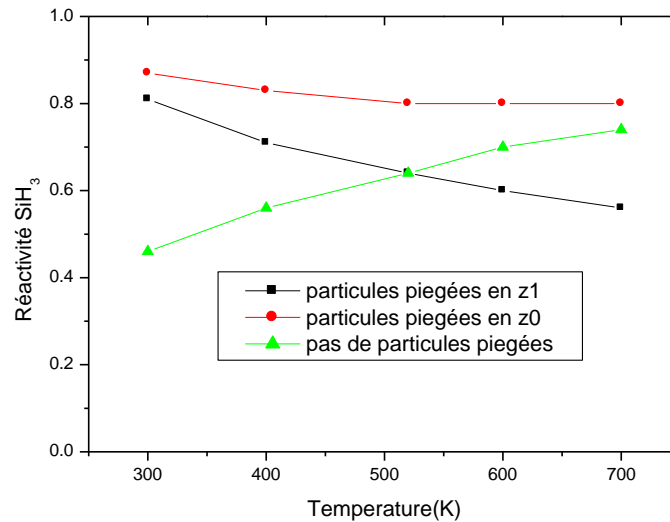
**b/Variation de réactivités  $\beta_k$  des radicaux en fonction de la température du gaz.**

Le tableau III.16 présente la réactivité et taux d'occupation en (Si-) **fonction de la température du gaz** pour énergie d'activation  $E_{aSiH3}$  égale 0.1eV et  $E_{aH} = 0$  eV.

**Tableau III.16 : Réactivité et taux d'occupation en (Si-) avec CB pour  $Z < Z_1$  en fonction de la température pour  $E_{aSiH3} = 0.1\text{eV}$ ;  $E_{aH} = E_{aSiH2} = E_{aSiH} = 0$  eV**

T (K)	$\beta_{SiH3}$	$\beta_{SiH2}$	$\beta_{SiH}$	$\beta_H$	Taux (Si-)
300	0.81	0.64	0.67	0.65	0.20
400	0.71	0.66	0.64	0.65	0.28
520	0.64	0.66	0.67	0.65	0.23
600	0.60	0.66	0.63	0.65	0.22
700	0.56	0.65	0.65	0.65	0.22

D'après le tableau III.16 nous remarquons que le taux (Si) reste constant en moyenne en fonction de la température et les réactivités de SiH, SiH<sub>2</sub>, H calculées sont respectivement 0.66, 0.64 et 0.65



**Figure III.16 : Réactivité de SiH<sub>3</sub>, en fonction de la température sans et avec correction de Boltzmann**

Nous remarquons d'après la figure III.16 que la réactivité SiH<sub>3</sub> diminue plus rapidement en fonction de la température avec correction de Boltzmann pour  $Z < Z_1$  que pour  $Z < Z_0$ . La réactivité des radicaux SiH<sub>2</sub>, SiH, H reste constante en fonction de la température elle est de 0.65.

#### **III.4/ Taux d'occupation à la surface en fonction de la température des électrons**

Le tableau III.13 présente les résultats du taux d'occupation à la surface pour  $T_e = 2\text{eV}$ ,  $3\text{eV}$  et  $4\text{eV}$ , le mélange gazeux est SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (78% SiH<sub>4</sub> et 22% H<sub>2</sub>) à  $T=520\text{K}$ ,  $P=100\text{mtorr}$  et  $C_{\text{SiH}_3}=8.28 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$

**Tableau III.13 : Taux d'occupation à la surface en fonction de la température des électrons**

$T_e$ (eV)	2	3	4
Taux (Si-)	0,43	0,43	0,43
Taux (Si-H)	0,57	0,57	0,57

Les calculs de simulation montrent que le taux d'occupation à la surface reste constant pour différentes valeurs de températures des électrons  $T_e$ . Ce résultat est attendu ; pour ces températures l'énergie cinétique des électrons est nettement supérieure pour briser les liaisons Si-H.

### III.5/ Taux de déposition

Plusieurs travaux s'intéressent au calcul du taux et vitesses de déposition de couches minces d'a-Si:H. L. Layeillon et al. (1994) [8], Y. Gorbachev et al. (1996) [9] et O. Babahani et F. Khelfaoui (2013) [10] s'intéressent à ces paramètres dans les procédés PECVD; A. Barhdadi (2005) [3] s'intéresse à ces paramètres dans la technique Hg-Photo-CVD.

Nous proposons le calcul du taux de déposition en utilisant le coefficient  $s_k$  des radicaux. On se limite aux radicaux SiH, SiH<sub>2</sub> et SiH<sub>3</sub>.

Pour le calcul du taux de déposition  $R_d$  des différents radicaux, L. Layeillon et al. [8] propose le schéma suivant [10] :

$$R_d = s_{SiH_3}v_{SiH_3} + s_{SiH_2}v_{SiH_2} + s_{SiH}v_{SiH} \quad (1)$$

Où  $s_k$  est le coefficient de collage du radical k et  $v_k$  est la fréquence de collisions du radical k avec la surface. Ce dernier est estimé par la théorie cinétique :

$$v_k = \frac{C_{s,k}}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_k}} \quad (2)$$

$C_{s,k}$  : est la concentration du radical ou de la molécule (k) près de la surface.

$m_k$  : est la masse moléculaire du radical ou de la molécule (k)

Pour un mélange gazeux SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (78% SiH<sub>4</sub> et 22% H<sub>2</sub>) à une température T=520 K, une pression P=100 mtorr, pour les concentrations des radicaux près de la surface  $C_{SiH_3}=8.07 \times 10^{17} m^{-3}$ ,  $C_{SiH_2}=1.07 \times 10^{15} m^{-3}$  et  $C_{SiH}=4.92 \times 10^{14} m^{-3}$  et pour les énergies d'activation  $E_{aSiH_3}=0.12$  eV et  $E_{aH}=0$ , nos valeurs calculées [11] par la DM des coefficients de collage des radicaux sont  $s_{SiH_3}=0.31$ ,  $s_{SiH_2}=1.00$  et  $s_{SiH}=1.00$ .

En appliquant les équations 1 et 2, on obtient un taux de déposition  $R_d = 3.75 \times 10^{19} m^{-2}/s$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur des calculs de Babahani et Khelfaoui (2013) [10], où  $R_d = 2.86 \times 10^{19} m^{-2}/s$ , obtenu dans les mêmes conditions mais à une pression totale du mélange de 400 mtorr et une probabilité de collage de SiH<sub>3</sub> de 0.16.

### III.6/ Conclusions

Le modèle de simulation nous a permis de trouver des valeurs de réactivité  $\beta_k$ , des coefficients de collage  $s_k$  et de recombinaisons  $\gamma_k$  de différents radicaux (SiH<sub>3</sub>) [11]. Les résultats de la simulation sont très proches des résultats expérimentaux et de simulation par la DM de Valipa et al. 2004 [2].

Pour une température du gaz de 520K, une température des électrons de 2 eV, pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical SiH<sub>3</sub> de 0.12 eV, la valeur de la probabilité de réaction  $\beta_{SiH_3}$  est de : 0.47, le coefficient de collage  $s_{SiH_3}$  est de 0.31 et le coefficient de recombinaison  $\gamma_{SiH_3}$  est de 0.16.

On obtient un taux de déposition  $R_d = 3.75 \times 10^{19} m^{-2}/s$  [12]. Cette valeur est du même ordre de grandeur des calculs de Babahani et Khelfaoui (2013) [10].

## Références du Chapitre III

- [1] C. E. Chitour ; 'Physico-chimie des surfaces l'adsorption gaz-solide et liquide-solide'; Office des Publications Universitaires, Alger, (2004).
- [2] M. S. Valipa, Eray S. Aydil et Dimitrios Maroudas ; '*Atomistic calculation of the SiH<sub>3</sub> surface reactivity during plasma deposition of amorphous silicon thin films*'; Surface Science, Vol. **572**, pp 339–347, (2004).
- [3] A. Barhdadi ; '*A propos de la préparation et la croissance de couches minces de a-Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD*' ; Afrique Science, Vol. **01**, pp 15–30 (2005).
- [4] O. Babahani, F. Khelfaoui et M. Tayeb Meftah ; '*Analytical calculation of site and surface reaction probabilities of SiH<sub>x</sub> radicals in PECVD process*'; Eur. Phys. J. Appl. Phys., Vol.**62**: N° 1 pp 10301–10307(2013)
- [5] O. Babahani ; Communication privée (2012).
- [6] O. Babahani et F. Khelfaoui, "*Calcul des concentrations de molécules et de radicaux lors de déposition de couches minces a-Si:H par procédés PECVD*" ; AST, Vol. **4**, n° 2, pp. 115-120, (2012).
- [7] A. Gupta; '*Surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon and silicon based dielectrics*'; Thèse de Doctorat; North Carolina State University (2001).
- [8] L. Layeillon, P. Duverneuil, J. P. Couderc et B. Despax, '*Analysis and modelling of plasma enhanced CVD reactors. I. Two-dimensional treatment of a-Si:H deposition*', Plasma Sources Science and Technology, Vol. **3**, n° 1, pp. 61-71, (1994).
- [9] Y. E. Gorbachev, M. A. Zetevakhin et I. D. Kaganovich, '*Simulation of the growth of hydrogenated amorphous silicon films from an rf discharge plasma*' ; Journal of Technical Physics, Vol. **41**, pp. 1247-1258, (1996).
- [10] O. Babahani et F. Khelfaoui; '*Calcul des taux et des vitesses de croissance, par le modèle fluide, lors de déposition de couches minces a-Si:H par procédé PECVD*'; 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP2013), Ouargla du 11-14 Mars 2013.
- [11] H. O. Kebaili, O. Babahani et F. Khelfaoui ; '*Simulation par la dynamique moléculaire des coefficients de collage, de recombinaison et de réactivité à la surface d'une couche mince a-Si:H lors de déposition par procédé PECVD*' ; Le 1<sup>er</sup> Séminaire International sur la Technologie des Couches Minces, Interfaces & Nanomatériaux (COMINAM' 2012), 09 -11 Décembre 2012, Ouargla (Algérie).
- [12] H. O. Kebaili, O. Babahani et F. Khelfaoui ; '*Calcul par simulation numérique de la dynamique moléculaire du taux de déposition lors de croissance de couches mince a-Si:H par procédé PECVD*'; 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP2013), Ouargla du 11-14 Mars 2013.



## **Conclusions générales et perspectives**

## *Conclusions générales et perspectives*

La croissance de couches minces à partir de plasmas à basse température présente un grand intérêt pour de nombreuses applications. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) (ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est parmi les méthodes d'élaboration les plus courantes pour la réalisation de couches minces. Les procédés PECVD permettent de réaliser des films à basses températures (inférieures de 400°C) Les couches minces ainsi obtenues sont de meilleure qualité.

Les couches minces peuvent être obtenues par divers procédés ; l'épitaxie, Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD ou Physical Vapor Deposition) ou par procédés Chimique en phase Vapeur (CVD ou Chemical Vapor Deposition) dont Le procédés PECVD est l'une des technique de CVD qui permet de déposer des couches minces homogènes; uniforme de matériaux divers.-Le rôle du plasma est de mettre en jeu des espèces chimiques plus actives ce qui permet la réalisation de réactions chimiques. Ces espèces sont produites : soit par des collisions entre particules du gaz (molécules, radicaux, ions, électrons) présentes dans le plasma, soit à la surface du solide lors de l'impact de ces particules avec la surface.

L'objectif de notre travail est l'étude par simulation numérique de dynamique moléculaire l'interaction des radicaux neutres  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$  et  $\text{H}$  issus de plasma RF, d'un mélange gazeux  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , avec la surface de substrat lors de la croissance d'une couche mince a-Si:H par PECVD procédé. Les coefficients de réactivité  $\beta_k$ , des coefficients de collage  $s_k$  et de recombinaisons  $\gamma_k$  des différents radicaux sont calculés ainsi que le taux d'occupation en (Si) et (Si-H) et le taux de dépôt de la couche déposée.

Dans le premier chapitre nous avons présenté quelques notions sur le matériau Si, la définition des paramètres importants dans les plasmas, physico-chimie de surface ainsi qu'une description de l'interaction plasma-surface et le mécanisme de la croissance de couches minces a-Si:H par les espèces (électrons,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{H}$ ) issues de la phase gazeuse par procédés PECVD ; Les énergies d'activation sont indispensables pour la résolution des problèmes de croissance.

Le deuxième chapitre est une présentation de la modélisation numérique. Les mécanismes d'interactions physiques et chimiques des plasmas à basse température avec des surfaces sont explorés par la dynamique moléculaire (DM). Nous avons présenté le phénomène physique de la croissance de couche mince de silicium amorphe hydrogénée (a-Si:H) par procédé PECVD-RF. Afin d'identifier les mécanismes de croissance, les mécanismes individuels d'interaction sont étudiés dans notre modélisation. La couche est produite par la dissociation du silane  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , sous une basse pression. Le plasma, est composé d'électrons, de radicaux tels que  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  et de  $\text{H}$  qui se dirigent vers le substrat où vont être soient réfléchies, soient désorbées ou incorporés.

Le troisième chapitre est destiné aux résultats de la modélisation. L'étude de l'interaction particule-surface et le calcul des coefficients des probabilités de réactivité des radicaux sont présentés de manières différentes sans et avec la correction de Boltzmann.

Le modèle nous a permis de trouver des valeurs de réactivité  $\beta_k$ , des coefficients de collage  $s_k$  et de recombinaisons  $\gamma_k$  de différents radicaux [1]. Les résultats de la simulation sont très proches des résultats expérimentaux et de la simulation par la DM de Valipa et al. 2004 [2].

Nous remarquons que pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical  $\text{SiH}_3$  de 0.12 eV et pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical H de 0.00 eV, la valeur de la probabilité de réaction  $\beta_{\text{SiH}_3}$  est de : 0.47, le coefficient de collage  $s_{\text{SiH}_3}$  est de 0.31 et le coefficient de recombinaison  $\gamma_{\text{SiH}_3}$  est de 0.19. Les valeurs calculées des coefficients des autres radicaux ( $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ , H) sont : comparables à ceux citées dans les références Barhdadi (2005) [3] et E. Amanatides et al. 2001 [4].

Deux autres propriétés, le taux d'occupation à la surface en (Si-) et (Si-H) et le taux de déposition du film sont calculés [5].

Différents calculs et résultats suivant les énergies d'activation, les concentrations des radicaux dans le volume, les températures du gaz, et suivant les températures des électrons sont présentés et discutés. Pour les conditions utilisées, ce taux varie avec la température du gaz et reste constant pour des températures électroniques données.

Le modèle proposé, nous permet aussi de faire une étude sur les valeurs des différents coefficients et sur le taux d'occupation à la surface en tenant compte de la correction de Boltzmann dans le puits de potentiel. Les résultats de la modélisation montrent aussi l'importance des valeurs énergies d'activation sur les différents paramètres.

Pour les perspectives nous proposons l'étude de la phase gazeuse de la croissance d'une couche a-Si:H. D'autre espèces réactives (radicaux, molécules, ions) peuvent être prises en considération pour le plasma silane hydrogéné.

L'étude l'aspect de la croissance du film qui n'est pas abordé minutieusement dans les modèles de croissance peut-être plus explorée [6].

La simulation numérique par la dynamique moléculaire peut être très utile pour l'élaboration de modèle de calcul des probabilités de réactions sur site et les probabilités de réaction avec la surface [7].

L'utilisation d'autres réactifs pour déposer des films les plus employés et demandé dans l'industrie.

Pour l'amélioration des modèles théoriques et de simulation, il serait intéressant d'exploiter les résultats de travaux expérimentaux.

## Références de Conclusions générales et perspectives

- [1] H. O. Kebaili, O. Babahani et F. Khelfaoui ; '*Simulation par la dynamique moléculaire des coefficients de collage, de recombinaison et de réactivité à la surface d'une couche mince a-Si:H lors de déposition par procédé PECVD*' ; Le 1<sup>er</sup> Séminaire International sur la Technologie des Couches Minces, Interfaces & Nanomatériaux (COMINAM' 2012), 09 -11 Décembre 2012, Ouargla (Algérie).
- [2] M. S. Valipa, Eray S. Aydil et Dimitrios Maroudas ; '*Atomistic calculation of the SiH<sub>3</sub> surface reactivity during plasma deposition of amorphous silicon thin films*' ; Surface Science, Vol. **572**, pp 339–347, (2004).
- [3] A. Barhdadi ; 'A propos de la préparation et la croissance de couches minces de a-Si:H à basse température par la technique Hg-Photo-CVD' ; Afrique Science, Vol. **01**, pp 15–30 (2005).
- [4] E. Amanatides, S. Stamou, et D. Mataras; '*Gas phase and surface kinetics in plasma enhanced chemical vapor deposition of microcrystalline silicon: The combined effect of rf power and hydrogen dilution*', J. Appl. Phys., Vol. **90**, N° 11, pp5786 – 5798 (2001).
- [5] H. O. Kebaili, O. Babahani et F. Khelfaoui; '*Calcul par simulation numérique de la dynamique moléculaire du taux de déposition lors de croissance de couches mince a-Si:H par procédé PECVD*'; 2<sup>ème</sup> Séminaire International sur la Physique des Plasmas (SIPP2013), Ouargla du 11-14 Mars 2013.
- [6] W. M. M. Kessels, A. H. M. Smets, D.C. Marra, E.S. Aydil, D.C. Schrama et M.C.M. van de Sanden ; '*On the growth mechanism of a-Si:H*'; Thin Solid Films ,Vol.**383** pp 154–160 (2001).
- [7] O. Babahani, F. Khelfaoui et M. T. Meftah ; '*Analytical calculation of site and surface reaction probabilities of SiH<sub>x</sub> radicals in PECVD process*' ; The European Physical Journal - Applied Physics, Vol. **62**, n° 01, pp 10301 - 10307 (2013).

## Annexe

Liste des réactions chimiques en phase gaz et les constantes de vitesse correspondantes [Yu. E. Gorbachev, *Effect of Oligomers on the Growth of Amorphous Silicon Films in a PECVD Reactor*’, ISSN 1063-7842, Technical Physics, Vol. **51**, N°. 6, pp. 733–739, (2006)]

List of chemical reactions and corresponding rate constants

Reaction no.	Reaction	$K$ (cm <sup>3</sup> /s)	Reaction no.	Reaction	$K$ (cm <sup>3</sup> /s)
R1	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e$	$3.00(-11)^{a, b}$	R39	$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$	$5.33(-13)$
R2	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + e$	$1.50(-10)^b$	R40	$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$	$1.00(-11)^f$
R3	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH} + \text{H} + \text{H}_2 + e$	$9.34(-12)^b$	R41	$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.00(-10)$
R4	$\text{SiH}_4 + e \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2 + e$	$7.19(-12)^b$	R42	$\text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	$1.70(-12)$
R5	$\text{H}_2 + e \rightarrow 2\text{H} + e$	$4.49(-12)^b$	R43	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4$	$1.11(-12)^g$
R6	$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{SiH}_2 + \text{H}_2 + e$	$3.72(-10)^b$	R44	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_3$	$1.11(-12)^c$
R7	$\text{Si}_2\text{H}_6 + e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + 2\text{H} + e$	$3.70(-11)^b$	R45	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	$2.16(-12)^c$
R8	$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	$2.67(-12)^c$	R46	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_4$	$2.49(-12)^c$
R9	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.78(-15)$	R47	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.20(-10)^c$
R10	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6^*$	$1.00(-11)$	R48	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9$	$1.00(-11)$
R11	$\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$1.70(-12)$	R49	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_7 + \text{Si}_2\text{H}_6$	$2.49(-12)^c$
R12	$\text{SiH}_4 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	$2.50(-12)$	R50	$\text{Si}_3\text{H}_8 + \text{Si}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{12}$	$1.00(-10)^d$
R13	$\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$1.00(-10)$	R51	$\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.00(-11)$
R14	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$1.50(-10)$	R52	$\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8 + \text{SiH}_3$	$5.00(-13)^h$
R15	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2$	$1.00(-11)$	R53	$\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_6 + \text{SiH}_4$	$1.00(-10)^i$
R16	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5$	$3.77(-13)$	R54	$\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$5.50(-11)^j$
R17	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2$	$7.96(-13)$	R55	$\text{Si}_3\text{H}_7 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9$	$1.00(-11)$
R18	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_3$	$1.11(-12)$	R56	$\text{Si}_3\text{H}_6 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$	$1.00(-11)^f$
R19	$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	$2.00(-13)$	R57	$\text{Si}_3\text{H}_6 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.00(-11)^k$
R20	$\text{SiH}_2 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_3$	$7.22(-13)$	R58	$\text{Si}_3\text{H}_6 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9$	$2.00(-11)$
R21	$\text{SiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_3$	$1.98(-12)$	R60	$\text{Si}_4\text{H}_{10} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{SiH}_4$	$2.49(-12)^m$
R22	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_3$	$1.11(-12)^c$	R61	$\text{Si}_4\text{H}_{10} + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{12}$	$1.20(-10)^n$
R23	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.20(-10)^c$	R62	$\text{Si}_4\text{H}_{10} + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{11}$	$1.00(-11)$
R24	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4$	$1.00(-12)^c$	R63	$\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00(-11)$
R25	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$1.20(-10)$	R64	$\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10} + \text{SiH}_3$	$5.00(-13)^h$
R26	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH} \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_7$	$1.00(-11)$	R65	$\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_8 + \text{SiH}_4$	$1.00(-10)^i$
R27	$\text{Si}_2\text{H}_6 + \text{Si}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00(-10)^d$	R66	$\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{12}$	$5.50(-11)^j$
R28	$\text{Si}_2\text{H}_6^* + \text{M}^e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$1.00(-10)$	R67	$\text{Si}_4\text{H}_9 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{11}$	$1.20(-10)^n$
R29	$\text{Si}_2\text{H}_6^* \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$5.00(6) \text{ s}^{-1}$	R68	$\text{Si}_4\text{H}_8 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2$	$1.00(-11)^f$
R30	$\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$2.30(7) \text{ s}^{-1}$	R69	$\text{Si}_4\text{H}_8 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_2$	$1.00(-11)^k$
R31	$\text{Si}_2\text{H}_6^{**} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2.30(7) \text{ s}^{-1}$	R70	$\text{Si}_4\text{H}_8 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{11}$	$2.00(-11)$
R32	$\text{Si}_2\text{H}_6^{**} + \text{M}^e \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$2.00(-10)$	R71	$\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{H} \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{H}_2$	$2.16(-12)^l$
R33	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$1.00(-10)$	R72	$\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{SiH}_4$	$2.49(-12)^m$
R34	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_3$	$5.00(-13)$	R73	$\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_6\text{H}_{14}$	$1.20(-10)^n$
R35	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_4 + \text{SiH}_4$	$1.00(-10)$	R74	$\text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{H} \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{12}$	$1.00(-11)$
R36	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{H}_8$	$5.50(-11)^c$	R75	$\text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{SiH}_3$	$5.00(-13)^h$
R37	$\text{Si}_2\text{H}_5 + \text{Si}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_{10}$	$1.00(-11)$	R76	$\text{Si}_5\text{H}_{11} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_5\text{H}_{10} + \text{SiH}_4$	$1.00(-10)^i$
R38	$\text{Si}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{SiH}_2$	$1.00(-10)$	R77	$\text{Si}_5\text{H}_{10} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_6\text{H}_{14}$	$1.00(-11)^k$

Notes: <sup>a</sup>  $3.00(-11) = 3.00 \times 10^{-11}$ .

<sup>b</sup> Data for collisions with electrons are presented for electrode separation  $L_0 = 2.5$  cm, partial pressures of molecular hydrogen and silane  $p_0 = 0.125$  Torr, and temperature  $T = 520$  K.

<sup>c</sup> The values of the constants are taken from [13].

<sup>d</sup> The values of the constants are taken by analogy with reaction R41 from [16].

<sup>e</sup>  $M$  is partial particle (collision partner).

<sup>f</sup> Reactions are proposed in [15].

The values of the constants were taken by analogy with:

<sup>g</sup> Reactions R22 and R44 in [13].

<sup>h</sup> Reaction R34 in [3].

<sup>i</sup> Reaction R35 in [16].

<sup>j</sup> Reaction R36 in [13].

<sup>k</sup> Reaction  $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$  taken from [13].

<sup>l</sup> Reaction R45 in [13].

<sup>m</sup> Reaction R46 in [13].

<sup>n</sup> Reaction R47 in [13].