Simulation Monte Carlo de réactions chimiques dans le volume d'un réacteur PECVD lors de déposition d'une couche mince a-C:H

Oumelkheir BABAHANI* et Fethi KHELFAOUI

Univ Ouargla, Fac. des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Lab. Rayonnement et Plasmas et Physique des Surfaces, Ouargla 30 000 (Algérie) *Email: babahaniok@hotmail.com

Résumé : Ce travail présente une simulation par la méthode de Monte Carlo (SMC) des réactions chimiques qui se produisent dans le volume d'un réacteur PECVD lors de déposition d'une couche mince a-C: H élaboré à partir d'un mélange gazeux (CH_4/H_2). En plus de CH_4 et H_2 , les molécules et les radicaux considérés dans l'étude sont CH_3 , CH_2 , CH_3 , CH_3 , CH_4 et H. La SMC se base sur les collisions binaires. La SMC nous a permis d'obtenir les densités et les fractions molaires des particules ainsi que d'autres paramètres liés aux vitesses de réactions. Les résultats sont en bon accord avec d'autres travaux.

Mots clés: réaction chimique, Simulation Monte Carlo, déposition, PECVD, a-C: H

Abstract: This work presents a Monte Carlo Simulation (MCS) of chemical reactions that occur in the volume of a PECVD reactor during deposition of a-C:H thin film elaborated from (CH₄/H₂) mixture. Besides CH₄ and H₂, molecules and radicals taken in account in this study are CH₃, CH₂, CH, C₂H₅, C₂H₆ and H. The MCS is based on binary collisions. MCS allowed us to obtain the densities and the molecular fractions of different particles and other parameters related to reaction rates. The results are in good agreement with other works.

Keywords: chemical reaction, Monte Carlo Simulation, deposition, PECVD, a-C:H

1. Introduction

Les deux principales techniques utilisées dans le domaine de la simulation en physique statistique sont la Dynamique Moléculaire (DM) et la méthode Monte-Carlo (MC). La méthode (MC) fut développée par Von Neuman, Ulam et Metropolis, à la fin de la seconde guerre mondiale, pour l'étude de la diffusion des neutrons [1]. Historiquement, c'est la méthode de Monte-Carlo, qui apparut la première en 1953 avec les travaux de Metropolis et al. [2]. Cette méthode purement statistique est bien adaptée à l'étude des propriétés thermodynamiques (Binder et Heerman, 1998) comme par exemple les équilibres de phase d'un système (Allen et Tildesley, 1987). La méthode consiste à faire évoluer successivement les déplacements des molécules de manière aléatoire en suivant une probabilité conditionnée par l'état thermodynamique du système considéré. Cette approche physique est notamment utilisée pour développer et affiner les potentiels d'interaction intra et inter moléculaire (Ungerer et al., 2000) [3].

Dans une étude de la décharge dans un plasma de (CH₄/H₂), B. Farouk et al. ont utilisé la méthode Monte Carlo (PIC/MC). Ils ont calculé le taux d'ionisation du plasma et le taux de déposition de la couche mince [4]. Dans une étude expérimentale de G. Gottardi et al. [5] sur la déposition d'une couche mince a-C:H par procédé PECVD, les propriétés des films déposés ont été étudiées.

L'évolution remarquable des machines et des ordinateurs nous permet la proposition d'un modèle de simulation très différent de la plupart des modèles existants actuellement. Notre modèle simule les phénomènes qui se produisent dans le réacteur PECVD lors de déposition d'une couche mince a-C:H. Malgré qu'il ne se base sur la résolution d'aucune équation différentielle ou intégrale, le modèle proposé est en mesure de répondre à un grand nombre de questions relatives aux différents aspects de l'étude de la déposition d'une couche mince a-C:H par le procédé PECVD [6,7].

J. Benedikt et al. ont étudié la chimie du plasma pendant la déposition du film a-C:H, les différents produits de dissociation de C_2H_2 , (C, C_2 , CH et C_2H), ont été mesurés en utilisant la technique "Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)" dans un plasma Ar/C_2H_2 [8]. John Robertson a étudié le mécanisme de la déposition des couches minces a-C et a-C:H [9]. Il a trouvé que la croissance du film a-C:H est complexe, elle s'effectue en plusieurs étapes.

Ce travail présente une SMC des réactions chimiques en phase homogène dans le volume du réacteur PECVD lors de déposition d'un film a-C:H. Nous calculons les valeurs moyennes des concentrations et des fractions molaires des espèces existants dans le volume du réacteur PECVD. La SMC nous permet de suivre l'évolution de la production et de la consommation des différentes espèces chimiques.

2. Les réactions chimiques

Le tableau 1 montre les réactions chimiques considérées dans l'étude et les constantes des réactions. Pour les réactions de dissociation du mélange CH_4 / H_2 (réactions électron-neutre), nous avons utilisé un logiciel (BOLSIG+) " Solveur de Boltzmann" [10] qui calcule les constantes des vitesses dans les conditions de la densité électronique, de degré d'ionisation, du champ électrique et de la densité totale des espèces.

Tableau 1 : Liste des réactions chimiques en phase homogène et les constantes correspondantes

et les constantes correspondantes		
N°	Réaction chimique	Constante cm ³ / s
1	$e + CH_4 \longrightarrow CH_3 + H + e$	Solveur de Boltzmann
2	$e + CH_4$ $CH_2 + H_2 + e$	Solveur de Boltzmann
3	$e + CH_4$ CH + H_2 +H + e	Solveur de Boltzmann
4	$e + H_2$ \longrightarrow $H + H + e$	Solveur de Boltzmann
5	$H + CH_4$ $CH_3 + H_2$	$K_5 = 5.82*10^{-13} [11]$
6	$CH_2 + CH_4$ $CH_3 + CH_3$	$K_6 = 7.1*10^{-12} [11]$
7	CH_3+CH_4 $-C_2H_5+H_2$	$K_7 = 1.7*10^{-11} [11]$
8	$CH_3 + CH_3 - C_2H_6$	$K_8 = 4.1*10^{-11} [11]$
9	$H + CH_3 \longrightarrow CH_4$	$K_9 = 7.0*10^{-12} [12]$
10	$C_2H_5 + H \longrightarrow CH_3 + CH_3$	$K_{10} = 6.0*10^{-11} [12]$
11	$H+CH_2$ \longrightarrow $CH+H_2$	$K_{11} = 7.7*10^{-10} [12]$
12	$CH + CH_4 - \Theta_2H_5$	$K_{12} = 1.0*10^{-10} [11]$
13	$H + CH_3 \longrightarrow H_2 + CH_2$	$K_{13} = 1.0*10^{-10} [11]$
14	$H + C_2H_5 \longrightarrow C_2H_6$	$K_{14} = 6.0*10^{-11} [11]$
15	$C_2H_6 + CH_3 - C_2H_5 + CH_4$	$K_{15} = 1.75*10^{-16} [11]$
16	$H + C_2H_6$ $C_2H_5 + H_2$	$K_5 = 1.23*10^{-11} [11]$

3. Le Modèle de simulation SMC

3.1. Les collisions binaires

La SMC est basée sur les collisions binaires entre deux particules. Les deux particules conservent leur espèce si la collision est élastique. Dans le cas des collisions inélastiques, il y a changement d'état interne d'au moins une des particules (excitation, désexcitation) et même éventuellement création ou destruction de particules (ionisation, dissociation, recombinaison, ...) par réactions chimiques. Il y a non seulement échange de quantité de mouvement et d'énergie cinétique, mais aussi transformation d'énergie cinétique en énergie chimique et vice versa [6,7].

La température des électrons est de l'ordre de quelques électrons-volts, celle des neutres varie entre 373 K et 773 K.

3.2. La cellule de simulation SMC

Après des calculs de plusieurs paramètres physiques comme les vitesses moyennes et les libres parcours moyens. Nous avons choisi une cellule de simulation MC de forme parallélépipédique. Les dimensions de cette cellule sont compatibles avec les paramètres physiques

calculés. La simulation MC proposée se base sur les mouvements individuels des particules. Nous avons choisi des dimensions qui assurent l'existence d'un très grand nombre de particules de différents types. Le nombre N de particules dans la cellule MC est de l'ordre de 10^7 - 10^9 . Ce nombre est pris de sorte à répondre aux proportions des différentes espèces. La SMC est basée sur les collisions binaires. Nous considérons que chaque réaction chimique peut se produire après une collision inélastique binaire. La température des électrons est de l'ordre de quelques électronvolts, celle des autres particules (molécules et radicaux) est comprise entre 100 °C et 500 °C. Chaque particule choisie prend une vitesse selon la distribution de Maxwell-Boltzmann (MB).

3.3. La technique de simulation SMC dans le volume

L'idée principale de cette méthode est de créer un grand nombre de différentes configurations aléatoires pour un nombre fini de N particules confinées dans une cellule. Dans la cellule MC, nous avons un mélange de (CH₄/H₂) initialement. Les dimensions de cette cellule sont compatibles avec les libres parcours moyen entre deux collisions. Le milieu plasma étudié est faiblement ionisé ce qui justifie le choix des 8 espèces neutres (molécules et radicaux) "CH₄, CH₃, CH₂, H, H₂, C₂H₆, CH et C₂H₅" en plus des électrons. Les ions, bien qu'ils puissent avoir un rôle dans les collisions avec les surfaces, n'ont pas été pris en considération dans nos calculs. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le plasma est froid, faiblement ionisé. Un calcul antérieur [13] montre que les conditions aux limites aux niveaux des surfaces n'ont pas une grande influence sur les valeurs des concentrations en volume. Plusieurs travaux [14,15] utilisent uniquement les molécules et les radicaux lors de l'étude des réactions en volume.

Pour la SMC nous utilisons les étapes suivantes :

1/ Au cours de la simulation, on choisi une particule neutre (i) au hasard avec une probabilité (Pr_i) compatible avec les densités des particules existantes dans la cellule MC.

$$\Pr_{i} = \frac{n_{i}}{\sum_{i=1}^{8} n_{i}} \tag{1}$$

2/ La particule (i) prend une position aléatoire dans la cellule de simulation.

3/ Une seconde particule (j) est choisie au hasard avec une probabilité ($Pr_{col,j}$) compatible avec les fréquences de collisions binaires v_{ij} ; (j) peut être un électron.

$$Pr_{col,j} = \frac{V_{ij}}{\sum_{k=1}^{9} V_{ik}}$$
 (2)

4/ La particule (i) prend une vitesse aléatoire selon la distribution MB.

5/ La particule (i) parcourt une distance aléatoire prise selon une distribution gaussienne autour de λ_{ij} ; où λ_{ij} est le libre parcours moyen des collisions entre les particules (i) et les particules (j).

6/ Dans le volume, le choix d'une réaction chimique, parmi l'ensemble des réactions chimiques possibles entre les deux particules (i) et (j), s'effectue d'une façon aléatoire selon une probabilité (Pr_{reac}) compatible avec les constantes de vitesse des réactions chimiques.

7/ Tous les systèmes chimiques tendent naturellement vers l'état de minimisation de l'énergie libre de Gibbs [16] où (ΔG (nouveau) - ΔG (ancien) < 0). Chaque particule (i) subit des collisions avec de nombreuses autres particules (j) avant de quitter la cellule MC. Nous répétons ces étapes plusieurs fois pour obtenir un cycle de simulation. Après de nombreuses expériences numériques, nous avons considéré que chaque cycle contient 2000 choix de (i). Pour chaque particule (i), on choisi le nombre de collisions aléatoires avec des particules (j) peut atteindre 500 collisions. Les moyennes statistiques sont relevées chaque 20000 cycles.

4. Résultats et discussion

La simulation MC utilisée nous a permet d'obtenir plusieurs résultats.

Les conditions de la SMC sont : une température constante de 623K (350°C), une pression totale constante de 125 m torr (16.625 Pa). Le mélange contient 30% de CH₄. La densité électronique est $6*10^{14}$ m⁻³. La valeur E / N = 50 Td (1 Td = 10^{-21} V.m²). Où E est le champ électrique et N est la densité totale des particules.

Dans un travail antérieur [6,7], la simulation montre que la dissociation par impact électronique de SiH₄ produit 17% de SiH₃ et 83% des SiH₂. Ce résultat est cohérent avec [15,17]. Dans ce travail et avec les conditions indiquées ci-dessus, la dissociation de CH₄ produit 88% de CH₃ et 12% de C₂H₅. La production de CH₂ est négligeable.

La figure1 montre la variation des densités des espèces "CH₄, CH₃, CH₂, H, H₂, C₂H₆, CH et C₂H₅ "en fonction de nombres de cycles de simulation. La production de C₂H₆, CH et CH₂ reste faible. La production des atomes d'hydrogène est la plus importante. On remarque aussi une production des quantités importantes de CH₃ et C₂H₅. La plupart des résultats sont de même ordre que les résultats de D. Herrebout [12] et al. Les résultats sont très proches de ceux de M. Mao et al. [11].

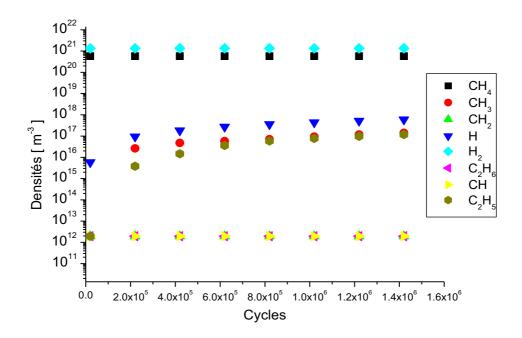


Figure 1 : variation des densités en fonction du nombre de cycles pour T=623K, P=125 m torr, $n_e=6*10^{14}$ m⁻³ et un mélange contenant 30% de CH_4

La figure 2 présente les fractions molaires des espèces produites. Ces fractions sont de l'ordre de 10^{-4} pour H et de 10^{-5} pour CH₃ et C₂H₅. Les productions des différentes espèces (même pour H, CH₃ et C₂H₅) sont faibles car le milieu est faiblement ionisé. On constate que le système atteint l'état de convergence après 10^6 cycles de simulation où les valeurs des densités et des fractions molaires restent invariables. Les valeurs moyennes des densités sont présentées dans la figure 3.

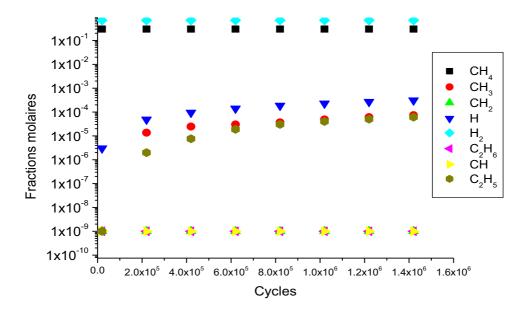


Figure 2 : Variation des fractions molaires en fonction du nombre de cycles pour T=623K, P=125 m torr, $n_e=6*10^{14}$ m $^{-3}$ et un mélange contenant 30% de CH_4 .

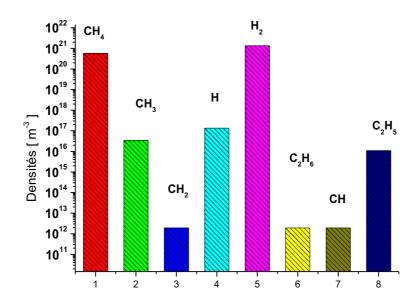


Figure 3: Les valeurs moyennes des densités pour T = 623 K, P = 125 m torr, $n_e = 6*10^{14} m^{-3}$ et un mélange contenant 30% de CH₄.

La figure 4 montre que 75% des espèces produites dans les conditions indiqués précédemment sont des atomes d'hydrogène (H). La production de CH_3 représente 19%, alors que la production de C_2H_5 est de 6%.

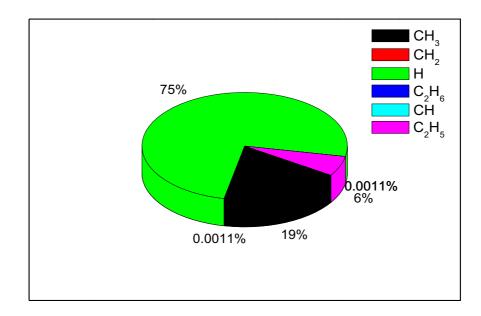


Figure 4 : Productions moyennes des espèces pour T=623K, P=125 m torr, $n_e=6*10^{14}$ m⁻³ et un mélange contenant 30% de CH_4 .

Les figures 5 à 8 montrent l'évolution de la production et de la consommation des espèces CH₄, CH₃, H₂ et H considérées dans l'étude. On peut constater que l'hydrogène H₂ se consomme jusqu'au cycle 10⁶ puis ce gaz se reproduit. La consommation du CH₄ varie selon une fonction de deuxième degré. Le nombre des radicaux CH₃ varie suivant une fonction de troisième degré, tandis que le nombre des atomes d'hydrogène H varie linéairement.

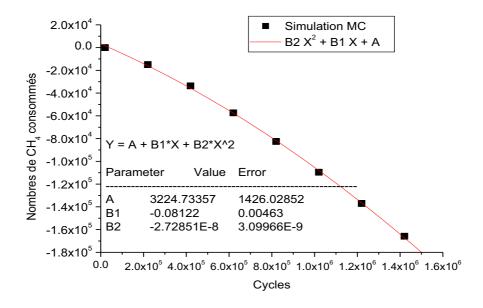


Figure 5 : Evolution des nombres d'espèce de CH_4 consommées pour T=623K, P=125 mtorr, $n_e=6*10^{14}$ m⁻³ et un mélange contenant 30% de CH_4 .

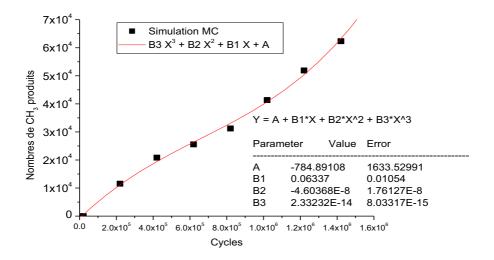


Figure 6 : Evolution des nombres d'espèce de CH_3 produites pour T = 623K, P = 125 mtorr, $n_e = 6*10^{14}$ m⁻³ et un mélange contenant 30% de CH_4 .

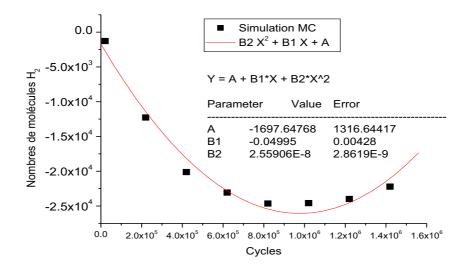


Figure 7 : Evolution des nombres d'espèce de molécules H_2 pour T=623K, P=125 mtorr, $n_e=6*10^{14}$ m⁻³ et un mélange contenant 30% de CH_4 .

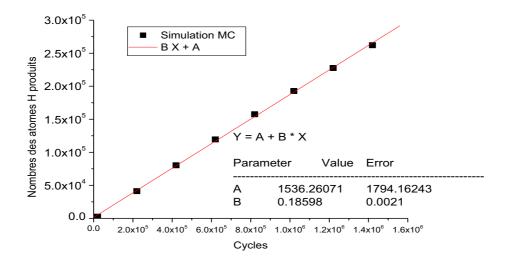


Figure 8 : Evolution des nombres d'espèce de H produites pour T = 623 K, P = 125 mtorr, $n_e = 6*10^{14} \text{ m}^{-3}$ et un mélange contenant 30% de CH₄.

5. Conclusion

Un modèle de simulation par la méthode de Monte Carlo (SMC) se basant sur les collisions binaires est proposé pour l'étude des réactions chimiques en volume d'un réacteur PECVD lors de déposition d'une couche mince a-C:H. Les molécules et les radicaux considérés sont CH₄, H₂, CH₃, CH₂, CH, C₂H₅, C₂H₆ et H. La SMC nous a permis d'obtenir les densités et les fractions molaires des particules ainsi que les taux de dissociation des molécules de CH₄. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux. Pour les conditions considérées et pour un mélange initial de 30% CH₄ et 70% de H₂, les réactions produisent 88% de CH₃ et 12% de C₂H₅. La production de CH₂ est négligeable. La méthode de simulation utilisée nous permet de suivre la cinétique chimique des réactions considérées.

Références

- 1. M. Allalen; « *Molecular Dynamics and Monte-Carlo Simulations of CoPt alloys* »; Mémoire de Magister, Université Tizi Ouzou, (2002).
- 2. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth and A. H. Teller; *«Equation of state Calculations by Fast Computing Machines »*; The Journal of Chemical Physics; Vol. **21**, N°6, pp 1086-1092, 1953.
- 3. G. Galliéro; «Thermodiffusion dans les fluides de Lennard-Jones par Dynamique Moléculaire»; Doctorat; Université Bordeaux I, France, (2003).
- 4. B. Farouk and K. Nagayama; «Particle simulation of CH₄/H₂ RF glow discharges for DLC film deposition»; AIP Conf. Proc. Vol. **585**, p230 (2001).
- 5. G. Gottardi, N. Laidani^{*}, R. Bartali, V. Micheli and M. Anderle; «*Plasma enhanced chemical vapor deposition of a-C:H films in CH₄–CO₂ plasma: Gas composition and substrate biasing effects on the film structure and growth process* »; Thin solid film, Vol. **516**, pp 3910–3918; 2008.
- 6. O. Babahani; «Simulation numérique par la méthode de Monte Carlo de la déposition de couches minces par procédés CVD»; Thèse de doctorat; Université de Ouargla, 2013.
- 7. O. Babahani et F. Khelfaoui; «Déposition de couche mince a-Si:H par procédé PECVD»; Editions Universitaires Européennes; 2014.
- 8. J. Benedikt, K. G. Y. Letourneur, M. Wisse, D. C. Schram and M. C. M. van de Sanden; Diamond and Related Materials; *«Plasma chemistry during deposition of a-C:H »*; Vol. **11**, pp 989–993; 2002.
- 9. J. Robertson; *«The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H »*; Vol. **3**, pp 361–368, 1994.
- 10. G. J. M. Hagelaar and L. C. Pitchford; « Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models»; Plasma Sources Sci. Technol., Vol. 14, pp 722–733; 2005.
- 11. M. Mao and A. Bogaerts; «Investigating the plasma chemistry for the synthesis of carbon nanotubes/nanofibres in an inductively coupled plasma enhanced CVD system: the effect of different gas mixtures»; J. Phys. D: Appl. Phys; Vol. 43; p 205201; 2010.
- 12. D. Herrebout, A. Bogaerts, M. Yan and R. Gijbels; « One-dimensional fluid model for an RF methane plasma of interest in deposition of diamond-like carbon layers»; J. Appl. Phys; Vol. **90**, N° 2, pp 570-579, 2001.
- 13. 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»; Annales des Sciences et Technologie (AST), Vol. 4, pp 115-120, 2012.
- 14. Y. E. Gorbachev, M. A. Zatevakhin, V. V. Krzhizhanovskaya and V. A. Shveigert; *«Special Features of the Growth of Hydrogenated Amorphous Silicon in PECVD Reactors»*; *Technical Physics*, Vol. **45**, n° 8, pp 1032-1041, 2000.

- 15. L. Layeillon, P. Duverneuil, J. P. Couderc and 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.
- 16. P. Atkins et J. de Paula; Chimie physique; 3e édition. De Boeck, 2008.
- 17. J. Perrin, O. Leroy and M. C. Bordage; «Cross-Sections, Rate Constants and Transport Coefficients in Silane Plasma Chemistry»; Contributions to Plasma Physics, Vol. **36**, n° 1, pp 3-49, 1996.