# Simulation par la dynamique moléculaire de l'interaction plasma-surface lors de la croissance de couches minces a-Si:H par procédés PECVD

# H. O. KEBAILI<sup>\*</sup>, O. BABAHANI et F. 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 : kebaili.h2011@gmail.com

**RÉSUMÉ** : Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est parmi les méthodes d'élaboration les plus courantes pour la réalisation de couches minces. Pour l'étude de la croissance de couche mince a-Si:H par procédé PECVD dans un réacteur RF de 13,56 MHz, nous nous intéressons à l'interaction des électrons, des radicaux SiH<sub>x</sub> (x = 1, 2,3) et H existants dans le volume du plasma avec la surface. Les radicaux interagissent avec la surface selon leurs concentrations dans le plasma et leurs énergies d'activation lors de réactions chimiques sur les sites de surface. Le plasma utilisé est le mélange silane-hydrogène (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>). La température du gaz réactif varie de 300K à 700K. Nous avons réalisé un modèle de simulation numérique par la dynamique moléculaire qui se base sur le potentiel d'interaction radical-surface de Lennard-Jones (9-3). Cette simulation permet de calculer les coefficients de collage (s), de recombinaison ( $\gamma$ ) et de réactivité ( $\beta$ ) des radicaux à la surface. Pour le radical SiH<sub>3</sub>, la valeur calculée de  $\beta_{SiH3}$  est 0.47 à 520K pour une énergie d'activation d'abstraction de H par le radical SiH<sub>3</sub> égale à 0.12 eV.

MOTS-CLÉS : Couche mince, Croissance, PECVD, Simulation numérique, Dynamique Moléculaire.

**ABSTRACT:** The Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) is amongst of the most common methods of thin films elaboration. For the study of a-Si:H thin film growth by PECVD process in RF (13.56 MHz) reactor, we are interested in the interaction of electrons, SiH<sub>x</sub> (x = 1, 2,3) radicals and H existing in the volume of the plasma with the surface. The radicals interact with the surface according their concentrations in the plasma and their activation energies during chemical reactions on the surface sites. The used plasma is a mixture of silane-hydrogen (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>). The gas temperature ranges from 300K to 700K. We developed a numerical simulation model using molecular dynamics which based on the (9-3) Lennard-Jones radical-surface interaction potential. This simulation allows calculation of sticking (s), recombination ( $\gamma$ ) and reactivity ( $\beta$ ) coefficients of radicals at the surface. For the SiH<sub>3</sub> radical, the calculated value of  $\beta_{SiH3}$  is 0.47 at 520K for value of activation energy of H-abstraction by SiH<sub>3</sub> radical equal 0.12 eV.

KEYWORDS: thin films, growth, PECVD, numerical simulation, Molecular Dynamics.

#### **1.Introduction**

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) (ou Plasma Enhanced chemical Vapor Deposition) est l'une des techniques de CVD (Chemical Vapor Deposition) ; elle est parmi des méthodes d'élaboration les plus courantes pour la réalisation de couches minces [1-6].

Les éléments, tels que le germanium, le silicium et le carbone, ont été fortement présents dans le développement rapide des techniques PECVD, 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 [7].

Les mécanismes d'interactions physiques et chimiques des plasmas à basse température avec des surfaces peuvent être explorés par la dynamique moléculaire (DM) [8].

De nombreux travaux expérimentaux et de simulation sur la croissance de couches minces de a-Si:H ont été trouvés dans la littérature. W. M. M. Kessels et al. (2003)[9] ont étudié expérimentalement l'interaction du radical SiH<sub>3</sub> avec une surface a-Si:H. Ils ont trouvé le coefficient de réactivité ( $\beta$ ) avec la surface. M S.Valipa et al. (2004) [3] ont calculé par la simulation numérique de dynamique moléculaire (DM) la réactivité  $\beta$  du radical SiH<sub>3</sub> avec une surface de silicium (001) -(2x1): H lors de la croissance de silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). A. Barhdadi (2005) [10] a utilisé la technique Hg-Photo-CVD lors de la croissance de a-Si:H à basse

température, par le gaz réactif (SiH4/H2.), il a cité des travaux d'autres auteurs, sur la réactivité des radicaux SiH<sub>3</sub>, de SiH<sub>2</sub> et de H avec une surface de silicium. O. Babahani et al. (2013) [6] ont présenté une expression mathématique théorique 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 à la surface des radicaux  $SiH_x$ dans le cas de déposition d'une couche a-Si:H pour plusieurs valeurs de la température.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'interaction avec la surface des électrons et des radicaux SiH<sub>x</sub> (x =1, 2, 3) et H existants dans le volume du plasma (SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>). Les radicaux interagissent avec la surface selon leurs concentrations près de la surface et leurs énergies d'activation E<sub>a</sub>. La température T du gaz réactif peut varier de 300K à 700K. Nous calculons la réactivité  $\beta$  et les coefficients de collage s et de recombinaison  $\gamma$  des différents radicaux.

Les collisions radicaux - surface effectuent l'adsorption physique, l'adsorption chimique, la désorption (abstraction) par le mécanisme d'Eley-Rideal (ER) et les réactions chimiques lors de la croissance de couche mince dans les procédés PECVD.

# 2. Modélisation Numérique

Les espèces réactives, les plus importantes, issues de l'ionisation et la dissociation du réactif sont les électrons et les radicaux : SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H. Ces espèces réagissent avec les sites à la surface. Cette surface tapissée de site actif  $(Si_{(s)})$  et site passif  $(Si_{(s)})$ . Le phénomène est simulé en trois étapes :

**Etape 1** : Dans le plasma, la particule de l'espèces k est choisie aléatoirement dans une boite de simulation de surface S(x,y) et d'hauteur z=h. Le mouvement est rectiligne uniforme suivant une distribution maxwellienne des vitesses.

**Etape 2** : A une hauteur h=30 Å, près de la surface, nous suivons pas à pas le mouvement de la particule, l'évolution de la particule est suivant l'algorithme de Verlet [11]. Nous avons utilisé le potentiel d'interaction radical-surface de Lennard-Jones (9-3) [12].

**Etape 3** : Au niveau du substrat la particule, soit elle est réfléchie, soit elle réagit avec les sites actifs (Si(s) -) et passifs (Si(s)-H) à la surface suivant son énergie interne et son énergie d'activation. Dans notre modèle nous avons pris les reactions chimiques (1 à 4) trouvées dans les travaux de S. Nakamura et al. (2006) [13].

- Abstraction de H du site passif par le radical SiH<sub>3</sub> et par le radical H selon le mécanisme • d'Eley-Rideal (ER) [9] :
  - $\circ$  Si(s)-H + SiH<sub>3</sub> $\rightarrow$  Si(s)+SiH<sub>4(g)</sub> (1)
    - $\circ$  Si(s)-H + H $\rightarrow$  Si(s)+H<sub>2(g)</sub> (2)
- L'adsorption du radical H et SiH<sub>3</sub> aux sites actifs : •

 $\circ$  Si(s) + SiH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  SiH(s) + Si(B) + H<sub>2</sub> (3) (4)

 $\circ$  Si(s)+ H $\rightarrow$  Si-H(s)

Pour les radicaux SiH et SiH<sub>2</sub>, nous proposons :

- L'adsorption de SiH et SiH<sub>2</sub> avec les sites actifs et passifs ٠
  - $\circ$  Si<sub>(s)</sub> –H + SiH  $\rightarrow$  Si–H–SiH (5)
  - $\circ$  Si<sub>(s)</sub> –H + SiH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Si–H–SiH<sub>2</sub> (6)
  - $\circ$  Si(s)+ SiH  $\rightarrow$  Si- SiH (7)
  - $\circ$  Si(s)+ SiH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Si- SiH<sub>2</sub> (8)

H. O. KEBAILI, O. BABAHANI et F. KHELFAOUI

Le tableau 1 donne les valeurs des énergies d'activation des réactions radical-surface

Réaction radical-surface	E <sub>aSiH3</sub> (eV)	Orientation de la surface	Référence
$Si_{(s)}$ –H+SiH <sub>3</sub> $\rightarrow$ Si <sub>(s)</sub> – +SiH <sub>4</sub>	0.12	(111)	[2]
	0.1	(100)	[8]
	~0.09	(001)	[3, 4, 14]
	$0.16\!<\!E_{aSiH3}\!<\!0.57$	(111)	[2]
	0.083	(100)	[13]
Si <sub>(s)</sub> -H+H $\rightarrow$ Si <sub>(s)</sub> -+H <sub>2</sub>	0.03	(100)	[13]
	$0 < E_{aH} < 0.28$	(111)	[2]
$Si_{(s)}+SiH_3 \rightarrow Si_{(s)}-SiH_3$	0.00 (100)		[13]
$Si_{(s)}+SiH_3 \rightarrow Si_{(s)}H+Si_{(B)}+H_2$	0.00	(100)	[13]
$Si_{(s)}$ +H $\rightarrow$ Si_{(s)}-H	0.00	(100)	[13]

Tableau 1 : Valeurs des énergies d'activation des réactions radical - surface

## 3. Résultats et discussion

Dans tout notre travail, les calculs de simulation sont faits pour un mélange gazeux 78% SiH<sub>4</sub> et 22% H<sub>2</sub>,  $n_e=3 \ 10^{14} \ m^{-3}$  et pour une température des électrons de 2 eV. Les concentrations des radicaux dans le volume à P=100 mtorr sont relevées du calcul [15] se basant sur le modèle fluide [16].

La figure 1 présente la variation des coefficients  $\beta_{SiH3}$ ,  $s_{SiH3}$ ,  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de l'énergie d'activation du radical SiH<sub>3</sub> à la température de 520K.



Figure 1 : Variation de  $\beta_{SiH3}$ , s<sub>SiH3</sub>,  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de E<sub>a</sub> à T=520K

Les figures 2a et 2b présentent la variation de la réactivité à la surface  $\beta_{SiH3}$ , des coefficients de collage  $s_{SiH3}$  et de recombinaison  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de l'énergie d'activation du radical SiH<sub>3</sub> aux températures 300 K et 520 K.



Figure 2a : Variation de  $\beta_{SiH3}$  en fonction de E  $_{aSiH3}$  à 300K et T=520K



Figure 2b : Variation de  $s_{SiH3}$ ,  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de  $E_a$  à T= 520 K et à T=300 K

On remarque deux parties dans les courbes de  $\beta_{SiH3}$ ,  $S_{SiH3}$ ,  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de l'énergie d'activation d'abstraction de H par le radical SiH<sub>3</sub> (E<sub>aSiH3</sub>). Une diminution rapidement lorsque l'énergie d'activation E<sub>a</sub> augmente de 0 à 0.25eV ; au-delà il y a diminution lente.

La figure 3 présente la variation la réactivité  $\beta_{SiH3}$  du radical SiH<sub>3</sub> en fonction de la température. Nous remarquons que lorsque la température du gaz augmente la réactivité  $\beta_{SiH3}$  augmente et elle diminue quand l'énergie d'activation augmente.

H. O. KEBAILI, O. BABAHANI et F. KHELFAOUI



Figure 3 : Variation de  $\beta_{SiH3}$  en fonction de la température pour différentes valeurs de  $E_{aSiH3}$ 

La figure 4a montre la variation de la réactivité à la surface  $\beta_{SiH3}$ , des coefficients de collage  $s_{SiH3}$  et de recombinaison  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de la température. Nous remarquons que la réactivité augmente quand la température augmente. La courbe a la même allure que celle trouvée par O. Babahani et al. [6] pour une énergie d'activation d'abstraction de H par SiH<sub>3</sub> de 0.2 eV (voir figure 4b).



Figure 4a : Variation de  $\beta_{SiH3}$ , s <sub>SiH3</sub>,  $\gamma_{SiH3}$  en fonction de la température pour  $E_{aSiH3}$ =0.12 eV



Figure 4b : Variation de  $\beta_{SiH3}$  en fonction de la température pour *E*a  $\approx$  0.2 eV (O. Babahani et al. [6])

Pour un mélange gazeux (78% SiH<sub>4</sub> et 22% H<sub>2</sub>), à une température T=520K, et une pression P=100 mtorr, les valeurs calculées du coefficient de réactivité  $\beta$ , des coefficients de collage s et de recombinaison  $\gamma$  des radicaux (SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H) avec la surface sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2: Valeurs calculées du coefficient de réactivité β et des coefficients de collage s et de recombinaison γ des radicaux (SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH, H)

Radical (k)	SH <sub>3</sub>	SiH <sub>2</sub>	SiH	Н
Coefficient de réactivité $\beta_k$	0.47	1.00	1.00	1.00
Coefficient de collage $s_k$	0.31	1.00	1.00	0.21
Coefficient de recombinaison $\gamma_k$	0.16	0.00	0.00	0.79

Pour une température du gaz de 520K et une énergie d'activation de la réaction d'abstraction de H par le radical SiH<sub>3</sub> de 0.12 eV, nous avons trouvé : le coefficient de réactivité  $\beta_{SiH3}$  est de : 0.47, le coefficient de collage  $s_{SiH3}$  est de 0.31 et le coefficient de recombinaison  $\gamma_{SiH3}$  est de 0.16. Une valeur de  $\beta_{SiH3}$ , trouvée par M. S. Valipa et al. 2004 [3], est égale à 0.47. O. Babahani et al. (2013) [6] ont trouvé 0.2 <  $\beta$  < 0.4 . A. Barhdadi (2005) [10] a cité des valeurs de  $\beta_{SiH3}$  sur le film de silicium de 0.1 ; les valeurs rapportées de  $\beta_{H}$  se sont étendues de 0.6 à 0.8.

A T =300 K et pour une énergie d'activation de réaction d'abstraction de H par le radical SiH<sub>3</sub> variant de 0.1 eV à 0.2 eV (d'après A. Gupta [17]), nous avons trouvé une valeur du coefficient de réactivité  $\beta_{SiH3}$  variant 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 M. S. Valipa et al. (2004)[3].

### 4. Conclusion

Un modèle de simulation numérique de dynamique moléculaire est proposé pour calculer les coefficients de collage (s), de recombinaison ( $\gamma$ ) et de réactivité ( $\beta$ ) des radicaux SiH<sub>x</sub> (x = 1, 2, 3) et H à la surface lors de déposition de couches minces a-Si:H par procédé PECVD. Le mélange gazeux SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Les résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

#### **Références :**

- [1] A. Keudell; "Surface processes during thin-film growth", Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 9, pp 455–467 (2000).
- [2] A. Gupta, H. Yang and G. N. Parsons; "Surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon and silicon based dielectrics"; Surface Science 496, pp 307–317 (2002).

- [3] M. S. Valipa, Eray S. Aydil and D. 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).
- [4] S. C. Pandey, T. Singh and 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).
- [5] H. O. Kebaili ; "Contribution à l'étude par la simulation numérique de Dynamique Moléculaire de la croissance des couches minces par procédé PECVD"; Université de Ouargla ; Mémoire de magister ; Septembre (2013).
- [6] O. Babahani, F. Khelfaoui and M. T. Meftah; 'Analytical calculation of site and surface reaction probabilities of SiHx radicals in PECVD process'; European Physical Journal: Applied Physics, Vol. 62, pp 10301 10307 (2013).
- [7] C. Rapiejko, M. Gazicki-Lipman, L. Klimek, H. Szymanowski and 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).
- [8] D. B. Graves and P. Brault; "Molecular Dynamics for Low Temperature Plasma-Surface Interaction Studies"; J. Phys. D, Vol. 42, pp1-27 (2009).
- [9] W. M. M. Kessels, J. P. M. Hoefnagels, P. J. Van Den Oever, Y. Barrell and M. C. M. Van 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).
- [10] 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).
- [11] L. Verlet; 'Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules'; Phys. Rev., Vol. 159, pp. 98–103, (1967).
- [12] C. E. Chitour ; "*Physico-chimie des surfaces l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*" ; Office des Publications Universitaires, Alger, (2004).
- [13] S. Nakamura, K. Matsumoto, A. Susa and M. Koshi ; "*Reaction mechanism of silicon Cat-CVD*"; Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. **352**, pp 919–924 (2006).
- [14] W. M. M. Kessels, Y. Barrell, P. J. van den Oever, J. P. M. Hoefnagels and M. C. M. van de Sanden ; " The a-Si:H growth mechanism: Temperature study of the SiH3 surface reactivity and the surface silicon hydride composition during film growth"; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 762, pp 1- 6 (2003).
- [15] O. Babahani ; Communication privée (2012).
- [16] 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).
- [17] A. Gupta; "Surface reactions during plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon and silicon based dielectrics"; Thèse de Doctorat; North Carolina State University (2001).