

UNIVERSITÉ PARIS XIII – Institut Galilée

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS XIII

Spécialité : Sciences de l'Ingénieur mention Génie des Procédés

Par

Amine MESBAHI

Le 17 avril 2013

**Effets hydrodynamiques dans un réacteur à plasma de croissance de diamant : approche
numérique et expérimentale**

Directrice de thèse : Mme. Alix Gicquel

Co-directeur de thèse : M. François Silva

JURY

M. Michel Pons	Rapporteur
M. Gilles Flamant	Rapporteur
M. Patrick Le Quéré	Examineur
M. Khaled Hassouni	Examineur
Mme. Alix Gicquel	Examineur
M. François Silva	Examineur

Remerciements

Je suis honoré que Gilles Flamant et Michel Pons est accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur lecture rigoureuse et objective de ce manuscrit, ainsi que leur disponibilité. Enfin, je leur suis reconnaissant de l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à ce travail, leurs conseils avisés m'ont particulièrement touché. Patrick Le Quéré et Khaled Hassouni d'avoir accepté d'en être les examinateurs. C'est un honneur pour moi d'avoir pu compter sur leur présence dans mon jury de soutenance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Alix Gicquel, ma directrice de thèse, pour m'avoir fait confiance en me proposant cette étude. Je la remercie pour la grande liberté qu'elle m'a octroyée, ainsi que le soutien et l'optimisme dont elle a fait preuve au cours de ces années ainsi. Je la remercie pour ses conseils et son aide précieuse pendant la période de rédaction. Je voudrais ici lui témoigner toute ma reconnaissance et ma sympathie.

J'exprime à présent ma très grande admiration à François Silva qui a encadré ce travail de thèse, et m'a permis d'allier une expérience de haut niveau en procédé plasma assisté par plasma micro-onde à une expérience humaine inoubliable. Je mesure quelle a été ma chance d'avoir pu profiter de sa compétence et de son dynamisme durant ces années. Qu'il reçoive ici toute ma gratitude pour sa gentillesse et sa confiance à mon égard.

Je remercie chaleureusement Khaled Hassouni directeur du laboratoire LSPM pour ses conseils très précieux, pour sa gentillesse et ses encouragements permanents. J'ai beaucoup apprécié nos nombreuses conversations scientifiques (ou non), je lui en suis très reconnaissant.

Aux thésards et post-docs qui sont passés par le laboratoire durant ces trois années, et qui ont su créer une formidable ambiance: Riad Issaoui, kamal baba et mehdi Naamoun pour les différentes sorti qui sont organisé les sortie et animé l'ambiance dans le groupe, Amine Boussadi (dopé au bore) pour sa gentillesse , sans oublier tous les autres Rani, Sana, Ligia (toujours souriante) , Sonia, Nassima, Karim, Maxime, Eric, Romain .Que ceux que j'ai oubliés veuillent bien accepter mes excuses.

Je remercie dans l'ensemble les membres de l'équipe PEMA pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. De nombreuses personnes m'ont apporté une aide plus ponctuelle, mais non moins précieuse, parmi lesquels Samir Farhat, Alex Tallaire, Vianney Mille, Jocelyn Achard, Cathy Rond, Ovidiu Brinza, Maxime WARTEL, Riadh Issaoui, Nadira Derkaoui, Armelle Michau. Je les remercie d'avoir pris le temps de commenter et questionner mon travail de façon critique, constructive, et pédagogique.

Avoir eu la possibilité de faire ma thèse au LSPM est une chance dont j'ai mesuré l'ampleur au quotidien pendant ces trois années. La concentration d'autant de compétences scientifiques, techniques et technologiques en fait réellement un cadre privilégié. Je voudrais donc remercier tous ceux qui m'ont apporté leur aide, depuis la conception du nouveau système d'injection jusqu'à la mise en place expérimentale (.....). C'est une chance d'avoir pu évoluer dans un groupe aussi pluridisciplinaire, dynamique, et soudé.

Mes pensées vont également à mes chers amis et voisin de adoma Nounou au très grand cœur, Tarek le papiche dialna, Oussama, Mourad, Adel notre grand cuisinier, Ahmed et ses aventures avec les filles, Fouad, Lahbib pour son sourire qui est toujours là, Ahmed le syrien et ses débat politique passionnant, Hassan le marocain qui nous manque à tous depuis son départ au canada. Il y a aussi les membres de la machiakha, Khaled, Azzedine, Belkacem..., avec qui j'ai passé de très bon moment pendant les matches de foot et en dehors. Enfin a tous mes amis d'Algérie et de mes anciens amis de l'école polytechnique.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, mes sœur Nabila, Zohra et Naima (pour ces corrections lors de la rédaction), mon frère Fawzi, ainsi que mon père et en particulier à ma maman qui m'a fait comprendre que la vie n'est pas faite que de problèmes qu'on pourrait résoudre grâce à des formules mathématiques et des algorithmes. Malgré mon éloignement depuis de (trop) nombreuses années, leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Est-ce un bon endroit pour dire ce genre de choses? Je n'en connais en tous cas pas de mauvais. Je vous aime très fort. Sans oublier ma tendre femme Aurèlie que j'ai connus pendant cette thèse et qui a su me supporté pendant la période de rédaction, toi mon ange je te dis merci et je t'aime très fort et je ne oublie pas aussi ta petite famille qui m'a accueillie à bras ouvert, tes parents Patrick et Patricia, ta sœur Delphine, tes frères Hugo et Mathieu, sans oublier ta grand-mère Joséphine qui me gâté avec des chocolat qui me remonte le morale.

« Pour un esprit scientifique, toute connaissance est une réponse à une question. S'il n'y a pas de question, il ne peut y avoir connaissance scientifique. Rien ne va de soi. Rien n'est donné. Tout est construit »

[Gaston Bachelard]

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. GENERALITES SUR LA CROISSANCE DU DIAMANT CVD	
1 INTRODUCTION	6
2 PROPRIETES DU DIAMANT ET SES APPLICATIONS	6
2.1. PROPRIETES DU DIAMANT	6
2.2. APPLICATIONS DU DIAMANT	7
3 DIAMANT SYNTHETIQUE...	10
3.1. DIAMANT CVD	10
4 HISTORIQUE DES TRAVAUX DE MODELISATION	36
4.1. MODEL 0D	37
4.2. MODELE 1D	38
4.3. MODEL 2D	40
4.4. VALIDATION DES DIFFERENTS MODELES	41
5 INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT	42
5.1. INTRODUCTION	42
5.2. INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ PUISSANCE MICRO-ONDE	42
5.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT	45
5.4. INFLUENCE DU POURCENTAGE DE CH ₄	49
5.5. INFLUENCE DU DEBIT INJECTE	51
5.6. CONCLUSION	55
CHAPITRE II. MOYENS D'ETUDES	
1 MOYENS EXPERIMENTAUX	66
1.1. DESCRIPTION DU REACTEUR MICRO-ONDES DE DEPOT DE DIAMANT BJS150	66
1.2. PROCEDURE DE DEPOT DE DIAMANT	71
1.3. TECHNIQUE DE CARACTERISATION	72
2 MODELISATION DE L'ECOULEMENT DANS LE REACTEUR BJS150	79
2.1. INTRODUCTION	79
2.2. FORMULATION MATHEMATIQUE DU PROBLEME	86
2.3. LE LOGICIEL ANSYS FLUENT	93
3 CONCLUSION	114
CHAPITRE III. VALIDATION DU MODELE ET ETUDES SPATIALE DE LA PHASE GAZEUSE	
1 MISE EN PLACE DU MODELE FLUIDE	118
1.1. INTRODUCTION	118
1.2. HYPOTHESE ET DESCRIPTION DU PLASMA	118
1.3. REDUCTION DE LA CHIMIE EN PHASE GAZEUSE	127
1.4. PREMIERS RESULTATS DU MODELE FLUIDE	147
1.5. Conclusion	158
2 MODELISATION DES PARAMETRES DE DEPOT	159
2.1. INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ EQUIVALENT PUISSANCE MICRO-ONDE	159
2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT	182
3 CONCLUSION	184

CHAPITRE IV. CARACTERISATION DU REACTEUR BJS A HAUTE DENSITE DE PUISSANCE ET ETUDE PARAMETRIQUE

1	INTRODUCTION	191
2	INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ PUISSANCE MICRO-ONDE	192
2.1.	INTRODUCTION	192
2.2.	CONDITIONS DE TRAVAIL	192
2.3.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	192
2.4.	CONCLUSION	196
3	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT	197
3.1.	INTRODUCTION	197
3.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	198
3.3.	CONCLUSION	203
4	INFLUENCE DU POURCENTAGE DE CH ₄	203
4.1.	INTRODUCTION	203
4.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	203
4.3.	CONCLUSION	207
5	INFLUENCE DU DEBIT INJECTE	210
5.1.	INTRODUCTION	210
5.2.	CONDITIONS DE TRAVAIL	211
5.3.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	211
5.4.	CONCLUSION	213
6	INFLUENCE DU DIAMETRE DU SUBSTRAT	214
6.1.	CONDITIONS DE TRAVAIL	214
6.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	215
6.3.	CONCLUSION	218
7	CONCLUSION DE L'ETUDE PARAMETRIQUE	218

CHAPITRE V. MULTI-INJECTION

1	INTRODUCTION	225
2	COMPARAISON INJECTION STANDARD ET INJECTION DIT " PLASMA "	226
3	DESIGN DE NOUVELLES CONFIGURATIONS	231
3.1.	INTRODUCTION	231
3.2.	EFFET D'UNE INJECTION SEPARÉE ENTRE L'HYDROGENE ET LE METHANE	235
3.3.	EFFET DE L'AUGMENTATION DU NOMBRE D'INJECTEURS	249
3.4.	EFFET DE L'AUGMENTATION DU DEBIT EN CONFIGURATION MULTI-INJECTION	263
3.5.	ANALYSE GLOBALE	274
4	CONCLUSION	282

	CONCLUSION GENRALE	287
--	---------------------------	------------

Introduction

Introduction

Le diamant est un matériau exceptionnel de par sa conjugaison unique de propriétés extrêmes. Les progrès portant sur les procédés de synthèse par CVD assistés par plasma réalisés au cours des deux dernières décennies ont déjà permis des avancées considérables dans les domaines de la thermique, l'optique, notamment infra-rouge, et de la mécanique. Ils permettent en outre aujourd'hui d'envisager des technologies de rupture dans différents domaines tels que ceux de la magnétométrie, l'électronique et l'électronique de puissance.

Ces progrès ont principalement porté sur la compréhension des processus élémentaires impliqués dans la croissance du diamant CVD, mais également dans la description des mécanismes physico-chimiques se déroulant dans phase gazeuse des réacteurs à plasmas de dépôt fonctionnant en milieu hydrogène/méthane. La contribution du LSPM a été très significative sur ces différents plans, et notamment pour la modélisation des phénomènes mis en jeu dans les réacteurs à plasmas microonde fonctionnant à pression sub-atmosphérique et de la validation expérimentale des modèles grâce à des diagnostics spectroscopiques (émission, absorption, et fluorescence induite par laser). Ces travaux ont contribué à la conception de réacteurs de dépôt de diamant CVD de plus en plus performants, fonctionnant à des densités de puissance de plus en plus élevées.

Si les modèles, notamment ceux développés au LSPM, permettent de relativement bien appréhender les mécanismes responsables de la production nette et du transport jusqu'à la surface du diamant en croissance des espèces clés (H et CH₃) dans les réacteurs à plasma microonde fonctionnant à pression modérée et à relativement faible flux de gaz, ils ne permettent pas la description de l'écoulement dans le réacteur. Le rôle de l'hydrodynamique sur la croissance du diamant CVD, bien qu'étudié partiellement dans les années 90 par des groupes utilisant des torches à plasma fonctionnant sous fort flux (Minneapolis, Goodwin, Norton), était négligé dans la description des plasmas fonctionnant sous flux faible ou modéré, en particulier au LSPM. En effet, sur la base de considérations simples faisant intervenir les longueurs de diffusion des espèces de dépôt clés rapportées aux dimensions caractéristiques des réacteurs, il est établi que les phénomènes de convection jouent un rôle mineur dans le transport des espèces, et que

ce dernier est gouverné par la diffusion. Ces conclusions sont fondées sur le fait que la grande majorité des réacteurs fonctionne à relativement faible densité de puissance et faible flux, c'est-à-dire dans des conditions où le transport convectif ne joue pas un rôle important. Cependant, la situation est sensiblement différente pour les procédés fonctionnant à haute densité de puissance et fort flux en raison des fortes températures de gaz et de la présence de forts gradients thermiques et de densités d'espèces.

C'est dans ce contexte qu'a été initiée ma thèse au laboratoire LSPM. Elle fait notamment suite d'une part à l'observation de convection naturelle dans les réacteurs fonctionnant à forte densité de puissance et fort pourcentage de méthane mise en évidence en raison de la formation de suies. D'autre part, elle fait suite à l'observation dans un nouveau réacteur, le BJS 150, conçu au LSPM et commercialisé par la société PLASSYS, de la dépendance, dans certaines conditions, de la vitesse de croissance et de la qualité des films de diamant, du mode d'injection des gaz et de celui du pompage du gaz.

Ma thèse vise à contribuer à la compréhension des phénomènes de transport mis en jeu dans les réacteurs fonctionnant à haute densité de puissance et sous flux modérés à hauts. Ce travail de thèse repose sur la modélisation des écoulements réactifs couplée à une étude expérimentale détaillée du fonctionnement du réacteur BJS 150.

Le manuscrit comprend cinq chapitres.

Le premier chapitre développe des données bibliographiques relatives aux procédés d'élaboration du diamant CVD ainsi qu'un historique détaillé des principaux travaux de modélisation ayant contribué à la compréhension actuelle de la croissance du diamant dans les réacteurs à plasma microonde fonctionnant à pression sub-atmosphérique. L'influence des principaux paramètres de dépôt sur la vitesse de dépôt et les caractéristiques des films est reportée.

Les moyens utilisés pour réaliser cette thèse font l'objet du chapitre II. Le réacteur à plasma micro-onde BJS 150 étudié dans ce travail y est présenté ainsi que la méthodologie de modélisation des écoulements réactifs. Une attention particulière est portée à la description des propriétés de transport dans la phase gazeuse.

Dans le chapitre III, nous détaillons la façon dont le plasma est décrit par un terme source purement thermique dans l'équation d'énergie totale. Cette étape centrale de la modélisation s'appuie sur l'utilisation de codes plasma précédemment développés au laboratoire et extensivement validés grâce à de nombreuses études spectroscopiques. Nous montrons qu'à haute densité de puissance, c'est-à-dire dans des conditions pour lesquelles la température du gaz gouverne entièrement les processus de dissociation des gaz, nous pouvons simuler le plasma sans prendre en compte les espèces chargées du plasma. Dans ce chapitre est également réalisée une réduction du modèle de cinétique chimique impliquant des hydrocarbures, le but étant de réduire les temps de calcul tout en gardant un schéma cinétique décrivant correctement la réalité. Les effets des principaux paramètres de dépôt tels que le couple pression/puissance et la température de substrat sur la croissance du diamant CVD sont par ailleurs estimés à la lumière des résultats de simulation.

La confrontation des résultats expérimentaux en termes de vitesse de croissance, pour une qualité de diamant quasi-équivalente, aux résultats de simulations est présentée dans le chapitre IV. Notamment, les impacts de la densité de puissance et du débit gazeux sur la vitesse de dépôt et la qualité du diamant sont ainsi étudiés.

Le dernier chapitre illustre les résultats d'une utilisation prospective du modèle numérique visant à montrer l'effet du mode d'injection du gaz dans le réacteur sur la croissance du diamant CVD. Les résultats expérimentaux et de simulation pour plusieurs configurations d'injection et de pompage sont présentés et discutés.

L'ensemble des principaux résultats obtenus à travers ce travail de thèse est résumé dans une conclusion finale et mis en perspective dans une démarche d'optimisation des réacteurs de dépôt de diamant.

*Chapitre I : généralités sur la
croissance du diamant CVD*



Table des matières

1.	INTRODUCTION	6
2.	PROPRIETES DU DIAMANT ET SES APPLICATIONS	6
2.1.	PROPRIETES DU DIAMANT	6
2.2.	APPLICATIONS DU DIAMANT	7
2.2.1.	<i>Applications mécaniques</i>	7
2.2.2.	<i>Gestion thermique</i>	8
2.2.3.	<i>Composants électroniques.....</i>	8
2.2.4.	<i>Optique</i>	9
2.2.5.	<i>Applications en Electrochimie.....</i>	9
2.2.6.	<i>Autre applications.....</i>	10
3.	DIAMANT SYNTHETIQUE	10
3.1.	DIAMANT CVD	10
3.1.1.	<i>INTRODUCTION</i>	10
3.1.2.	<i>CROISSANCE DU DIAMANT CVD</i>	11
3.1.3.	<i>REACTEURS DE DEPOT.....</i>	24
3.1.4.	<i>DESCRIPTION DES REACTEURS DU LSPM.....</i>	32
4.	HISTORIQUE DES TRAVAUX DE MODELISATION	36
4.1.	MODEL 0D.....	37
4.2.	MODELE 1D	38
4.3.	MODEL 2D.....	40
4.4.	VALIDATION DES DIFFERENTS MODELES.....	41
5.	INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT.....	42
5.1.	INTRODUCTION.....	42
5.2.	INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ PUISSANCE MICRO-ONDE.....	42
5.3.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT.....	45
5.4.	INFLUENCE DU POURCENTAGE DE CH ₄	49
5.5.	INFLUENCE DU DEBIT INJECTE.....	51
5.6.	CONCLUSION	55



1. INTRODUCTION

Ce premier chapitre va nous permettre de présenter les caractéristiques exceptionnelles qui font du diamant un matériau de choix pour de nombreuses applications. Sa structure cristallographique ainsi que les mécanismes de croissance du diamant. Les différentes méthodes de fabrication de ce matériau sont également illustrées dans ce chapitre. Un bref historique des travaux sur la modélisation des plasmas de dépôt effectués au sein du laboratoire sera présenté.

2. PROPRIETES DU DIAMANT ET SES APPLICATIONS

2.1. PROPRIETES DU DIAMANT

Le diamant possède des propriétés physiques, chimiques et mécaniques exceptionnelles : une grande conductivité thermique, une dureté très élevée, une large bande interdite, une transparence optique (de l'UV à l'IR) et une grande stabilité chimique. C'est un semi-conducteur à grand gap (5,45eV) possédant en outre de bonnes propriétés mécaniques et caractérisé par ses propriétés de biocompatibilité.

Tableau 1: propriétés du diamant CVD

Propriété	Valeur
Densité (g.cm ⁻³)	3,51
Module d'Young 0-800 °C (GPa)	820-900 [1]
Coefficient d'expansion thermique de 25 à 200 °C (°C ⁻¹)	2.10 ⁻⁶ [2, 3]
Conductivité thermique à 25°C (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	24[4]
Constante diélectrique (V.cm ⁻¹)	10 ⁶
Mobilité des trous (cm ² V ⁻¹ .s ⁻¹)	3200 [5-7]
Mobilité des électrons (cm ² V ⁻¹ .s ⁻¹)	2400-2500
Vitesse de saturation des électrons (cm.s ⁻¹)	2.7.10 ⁷ [8]
Bande interdite (eV)	5.47[9]
Champs de claquage (V/cm)	2.10 ⁷
Résistivité électrique du diamant non dopé (Ω cm)	10 ¹² - 10 ¹⁶
Capacité calorifique (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	6.12

2.2. APPLICATIONS DU DIAMANT

Les différentes propriétés du diamant citées ci-dessus font de celui-ci un matériau de choix pour bon nombre d'applications.

Les applications potentielles du diamant dans l'optique, l'électronique, la mécanique...etc. ont été largement discutées ces dernières années [10, 11]. Il est reconnu qu'une application envisagée pour le diamant n'est pas généralement due à une de ses propriétés exceptionnelles mais à une combinaison favorable de celles-ci [12].

Suivant le domaine d'application, les applications du diamant CVD peuvent être classées en plusieurs catégories.

2.2.1. Applications mécaniques

Pour le grand public, le domaine d'usage du diamant est la joaillerie en raison de ses propriétés optiques. Pourtant, depuis la fin des années 60, la majeure partie du diamant, naturel ou synthétique, est utilisée en mécanique dans trois grands types d'applications : outils de coupe, usinage à sec et applications tribologiques.

Les outils de coupe revêtus de diamant servent pour la coupe de matériaux composites, d'alliages non ferreux, de bois mais aussi pour les forages. Ces outils présentent l'intérêt de réduire les phénomènes de collage et d'améliorer la résistance à l'abrasion [13].

D'après de nombreux auteurs, le faible coefficient de frottement associé aux excellentes propriétés thermiques et la forte résistance à l'usure des outils diamants synthétique CVD font de ces outils d'excellents prétendants à l'usinage à sec [13-17].

Les applications tribologiques des cristaux et films de diamant découlent directement de cette dureté, d'autant plus que le coefficient de frottement est faible ($\mu \sim 0,1$ à l'air), et que la conductivité thermique permet d'évacuer la chaleur produite lors des frottements engendrés dans ce type d'application. D'autres applications plus pointues se sont également développées, elles concernent l'instrumentation chirurgicale entre autres.

Néanmoins, des problèmes liés aux propriétés mécaniques du substrat et de la rugosité du revêtement, subsistent. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'optimiser les procédés de synthèses afin de fabriquer des outils adéquats pour de telles utilisations [18].

2.2.2. Gestion thermique

Le diamant est utilisé comme dissipateur thermique pour des diodes laser et pour de petits circuits intégrés micro-onde. Ceci du fait de sa conductivité thermique élevée (environ cinq fois supérieure à celle du cuivre) et de son caractère d'isolant électrique, lorsqu'il est intrinsèque.

Le diamant CVD présente l'avantage de faciliter l'évacuation de la chaleur et de réduire les points chauds en limitant les gradients de température[19], ce qui permet d'envisager l'usage de ce matériau pour les microprocesseurs.

Il est aussi envisagé à l'aide de l'association de sa grande conductivité thermique et de sa grande résistivité électrique ($\sim 10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$) de réaliser des circuits électroniques à haute intégration, où chaque puce est isolée des autres par un film de diamant. Ces films opèrent un refroidissement efficace de chaque circuit, et assurent l'isolement électrique entre chaque élément semi-conducteur [20].

2.2.3. Composants électroniques

Dans le domaine de l'électronique, le diamant CVD est utilisé pour plusieurs applications.

Le diamant se caractérise par un ensemble de propriétés électroniques et électrothermiques très attractifs. En effet il présente une valeur élevée de bande interdite (5.47 eV), un champ de claquage (2×10^7 V/cm), une vitesse de saturation élevée de ses porteurs de charge (2.7×10^7 cm/s) et de leur haute mobilité (3800 m²/Vs) pour les trous, (4500 cm²/Vs) pour les électrons) [21].

Ces caractéristiques font que le diamant est actuellement considéré comme un semi-conducteur à fort potentiel pour le développement d'une électronique haute température, haute puissance, haute fréquence.

Parmi les applications envisageables, on peut citer les convertisseurs pouvant fonctionner à très haute température, haute tension, est également des applications demandant des énergies transitoires de 100 kJ à 1 MJ.

De plus les surfaces de diamant hydrogénées possèdent une affinité électronique négative ce qui motive son utilisation pour les cathodes froides et l'émission électronique dans les écrans plats par exemple [22].

2.2.4. Optique

En raison de ses propriétés optiques, notamment sa transparence sur une vaste région du spectre électromagnétique de l'ultraviolet (225 nm/5.48 eV) à l'infrarouge lointain (5 μm /2.5 meV), couplées à ses excellentes propriétés thermiques (une haute conductivité thermique ($\approx 20\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) et un faible coefficient de dilatation thermique $\approx 0,8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), font du diamant un matériau idéal pour réaliser des fenêtres optiques infrarouges opérant dans des environnements agressifs [23].

Des fenêtres pour les lasers CO_2 de forte puissance (jusqu'à plusieurs dizaines de kW) sont fabriquées en diamant polycristallins autosupportées, avec des diamètres jusqu'à 130 mm et d'épaisseur de l'ordre de 500 μm à 2 mm. L'inertie chimique du diamant, ainsi que sa résistance aux radiations, autorisent l'utilisation de ces fenêtres dans des environnements hostiles tels que les atmosphères planétaires corrosives ou les réacteurs nucléaires [24].

2.2.5. Applications en Electrochimie

Selon [25], le diamant est également utilisé comme détecteur de rayonnement UV et comme détecteur de particules de hautes énergies, ou en l'électrochimie [26].

Le diamant possède une large fenêtre de potentiel et est inerte chimiquement vis-à-vis de tous les acides, bases ou solvants (oxydation pour des températures supérieures à 700 °C). Il peut ainsi être utilisé pour encapsuler et protéger les parties sensibles de systèmes électroniques introduites en milieu agressif, de même des électrodes en diamant peuvent être utilisées comme capteurs en expérimentation biologique et médicale [27].

2.2.6. Autre applications

L'usage du diamant dans les filtres à ondes acoustiques de surface a été motivé par la vitesse de propagation du son très élevée du fait des constantes élastiques et de la densité du matériau de diamant. Ces filtres sont employés pour convertir l'énergie électrique en onde acoustique et inversement via un transducteur piézo-électrique [28].

3. DIAMANT SYNTHETIQUE

3.1. DIAMANT CVD

3.1.1. INTRODUCTION

Des progrès technologiques importants des deux décades passées est la réalisation du dépôt des films du diamant sur divers substrats par les procédés CVD. Ceci a induit à une meilleure exploitation des propriétés extrêmes du diamant (conductivité thermique, émission d'électrons secondaires, émission de champ,...).

Grâce à ces nouvelles techniques il est possible, tout d'abord, d'y réaliser des couches minces monocristallines de diamant d'une pureté chimique et d'une qualité structurale inégalées (des améliorations sont cependant encore nécessaires), tout en permettant de réaliser un dopage volumique uniforme avec des impuretés électro actives telles que le bore (dopage p) ou le phosphore (dopage n), bien que le dopage n soit encore difficile à réaliser.

Un autre atout majeur de ces techniques est leur capacité à réaliser avec une pureté chimique et un dopage très bien contrôlés des couches polycristallins de diamant sur silicium avec des grains de diamant d'une taille caractéristique allant de quelques microns à quelques centaines de microns (diamant microcristallin), et même de quelques dizaines de nanomètres (diamant nanocristallin) à quelques nanomètres (diamant ultra-nanocristallin).

Le procédé CVD est ainsi très intéressant cependant son prix de revient est encore trop élevé.

Le diamant produit par les techniques CVD peut être obtenu sous différentes formes tels que : films, fibres, ruban, poudre. Ce qui présente un énorme avantage sur le diamant naturel ou le diamant HPHT.

Aujourd'hui il existe différentes techniques de synthèse du diamant par CVD, qui se différencient notamment les unes des autres par la méthode d'activation de la phase gazeuse.

En plus des procédés assistés par filament chaud et plasma micro-onde, nous pouvons citer d'autres techniques plasmas : radiofréquences (RF) ou Résonance Cyclotronique ; Electronique (ECR) pour la basse pression ; torche RF ou arc continu (DC) pour la pression atmosphérique. Les flammes à combustion oxyacétylénique peuvent également être utilisées. Pour plus de détails, on pourra se reporter à plusieurs ouvrages comme « Diamond chemical vapor deposition » de Liu et Dandy [29], « Le diamant métastable : matériau stratégique ? » et « Revue du palais de la Découverte » de A. Gicquel [23, 30].

3.1.2. CROISSANCE DU DIAMANT CVD

3.1.2.1. INTRODUCTION

Quel que soit la méthode d'élaboration adoptée, le principe de base de la synthèse de diamant CVD métastable est identique.

Le principe fondamental du dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) de film de diamant repose sur l'utilisation d'une espèce gazeuse carbonée qui se dépose par condensation sur un substrat diamant ou non diamant. Simultanément, au dépôt de diamant doit avoir lieu des réactions de gravure de la phase allotropique du diamant, le graphite, dont la vitesse de condensation est environ 10000 plus grande que celle du diamant.

Du point de vue thermodynamique, la synthèse du diamant par CVD repose sur la faible différence d'Enthalpie libre de formation entre la phase graphite (sp²) et la phase diamant (sp³) : $\Delta G = 2,1 \text{ kJ/mol}$. La formation simultanée de graphite et de diamant peut donc avoir lieu à partir d'une phase gazeuse activée par une source d'énergie et contenant une source de carbone. Les différentes techniques mises au point pour la

synthèse de diamant ont un certain nombre de points communs que l'on démontre sur la Figure 1.

Le premier point commun est l'utilisation d'un mélange gazeux qui comporte à la fois des espèces carbonées nécessaires à la formation de diamant et des espèces qui permettront de graver préférentiellement le graphite et le carbone amorphe, toute phase non diamant, par rapport au diamant.

Le second point est l'activation de cette phase gazeuse pour initier les réactions qui produisent les espèces réactives. En effet, en l'absence d'activation, la phase gazeuse conduit préférentiellement à la formation de la phase graphitique qui est la phase thermodynamiquement la plus stable à basse pression. L'activation conduit à la formation d'espèces carbonées mais aussi à de l'hydrogène atomique qui est capable de graver les phases non diamant.

Cette activation peut être faite par apport d'énergie thermique (avec un filament en métal réfractaire chauffé à environ 2200°C), ou bien électrique (avec une décharge électrique à courant continu) ou encore électromagnétique (avec une décharge radiofréquence ou micro-onde, une lampe ou un laser UV). L'énergie fournie aux espèces gazeuses provoque la fragmentation des molécules en atomes et radicaux réactifs et chauffe le gaz à des températures qui atteignent quelques milliers de Kelvin.

Après cette phase d'activation, les fragments réactifs continuent de se mélanger et participent à un jeu complexe de réactions chimiques avant d'interagir avec la surface du substrat. A ce stade, les espèces peuvent s'adsorber, réagir avec la surface ou désorber et retourner dans la phase gaz ou bien encore diffuser le long de la surface avant de rencontrer un site réactionnel approprié, et de s'incorporer en tant que phase diamant.

Le troisième point concerne la température de la surface de croissance qui évolue généralement entre 800 et 1000°C [31-35]. A noter que le chauffage ou le refroidissement du substrat peut se faire par un système indépendant de celui utilisé pour l'activation des gaz.

Un procédé de dépôt efficace devra d'une part produire une grande quantité d'hydrogène atomique et permettre son transport jusqu'à la surface en croissance, et

d'autre part assurer une concentration optimale en surface du radical méthyle (espèce de croissance), caractérisant la sursaturation en espèce de croissance.

Les caractéristiques des films de diamant telles que la pureté en phase diamant, la taille de grains, l'épaisseur, la morphologie, la microstructure, la rugosité superficielle, les contraintes internes, etc... sont étroitement liés aux conditions de croissance et influent fortement les propriétés d'usage des films.

Selon les travaux de nombreux auteurs [36-41], les caractéristiques du dépôt et la vitesse de croissance dépendent de la concentration initiale en hydrocarbure, mais également de la teneur en hydrogène atomique produite dans le milieu réactionnel. Cette teneur est fortement liée à la puissance injectée dans le milieu [42-47].

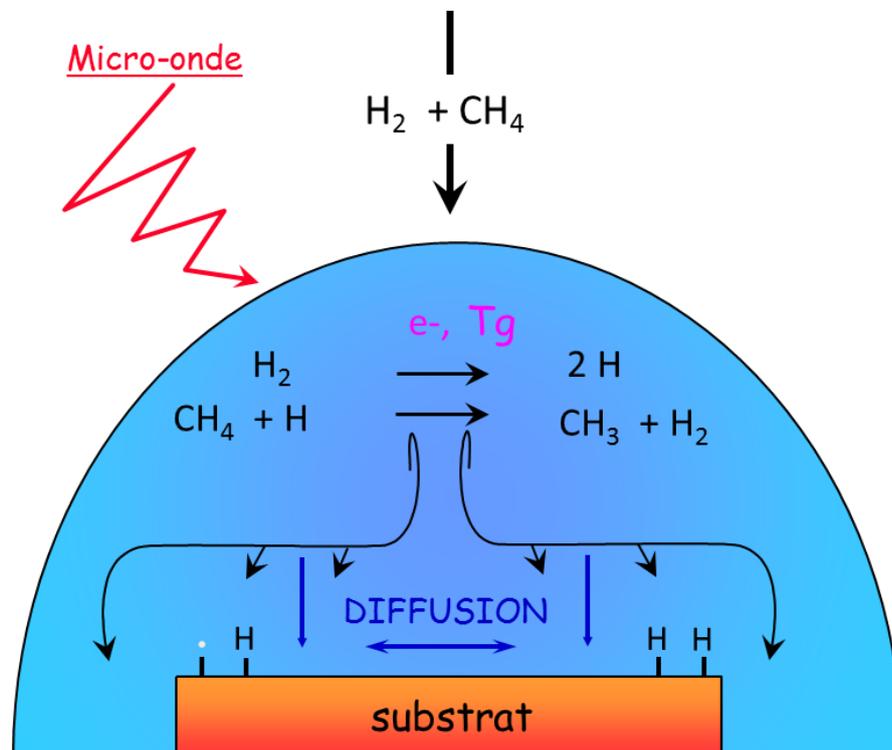


Figure 1: Phénomènes de dissociation et de transport dans les réacteurs MWCVD

3.1.2.2. DESCRIPTION DE LA CHIMIE EN PHASE GAZEUSE

3.1.2.2.1. Mécanismes de production de l'hydrogène atomique

Les atomes d'hydrogène jouent un rôle crucial dans l'initiation des réactions pertinentes en phase gazeuse. C'est une des espèces clés pour le dépôt de diamant. Elle

permet l'initialisation des réactions [48] qui permettent la création des espèces carbonées importantes telles que le CH₃ (reconnue comme le précurseur du dépôt de diamant [49]), mais également elle stabilise la surface du diamant en croissance en saturant les liaisons pendantes[23]. La dissociation de l'hydrogène moléculaire s'écrit :



La production d'hydrogène atomique dans les réacteurs à plasma (tels que les réacteurs micro-ondes, RF, ...) peut aussi être réalisée par l'intermédiaire directe de l'énergie absorbée par les électrons libres dans le plasma. Cette production de H s'effectue par la réaction 2 :



La réaction 2 se produit par excitation vibrationnelle successive de H₂ par impact électronique. L'énergie vibrationnelle sert à chauffer le gaz par le transfert énergétique des états vibrationnels aux états de translationnels de l'hydrogène atomique H, ou à travers le transfert énergétique des états vibrationnels aux états vibrationnels ou translationnels des autres molécules H₂. Il est intéressant de noter que pour des pressions supérieures à 100 mbar et 1500W, H est principalement obtenu par dissociation thermique de H₂ car la température du gaz est alors supérieure à 2500K (réaction 3 et 4) [43, 50].



3.1.2.2.2. Mécanismes de perte de l'hydrogène atomique

Les mécanismes de perte d'hydrogène atomique peuvent se faire par des mécanismes de recombinaison, dans le volume, les parois du réacteur et à la surface du diamant en croissance. La recombinaison dans le volume (réaction 5) est un processus négligeable faible sauf à fortes pressions (> 300 mbar) et en général les atomes d'hydrogène peuvent diffuser jusqu'aux parois du réacteur (ou jusqu'au substrat) avant de se recombinaison.



La vitesse de la réaction 5 est dépendante de la pression, en raison de la nécessité d'avoir un troisième corps M pour porter l'excédent d'énergie thermique de la recombinaison. Pour une pression de 25 mbar, le temps caractéristique de cette réaction est de l'ordre de 1 s d'après Goodwin et al[51].

La présence de précurseurs hydrocarbonés, permet d'avoir un autre chemin pour la recombinaison de l'hydrogène atomique en volume. Ce mécanisme est représenté par :



Goodwin et al [51] ont montré par simulation numérique que le temps de recombinaison est réduit à 50 ms pour un mélange gazeux H₂/CH₄ (0,5% CH₄, 25 mbar).

Le chemin le plus important pour la recombinaison de H est celui sur les parois (si pression < 200 mbar), car même avec un temps de recombinaison de 50 ms la distance de diffusion est de 8 cm à 25 mbar. Les simulations (Figure 2) décrivant le profil de densité de H montrent clairement que la surface de diamant en croissance se comporte comme un puits de H [52-56].

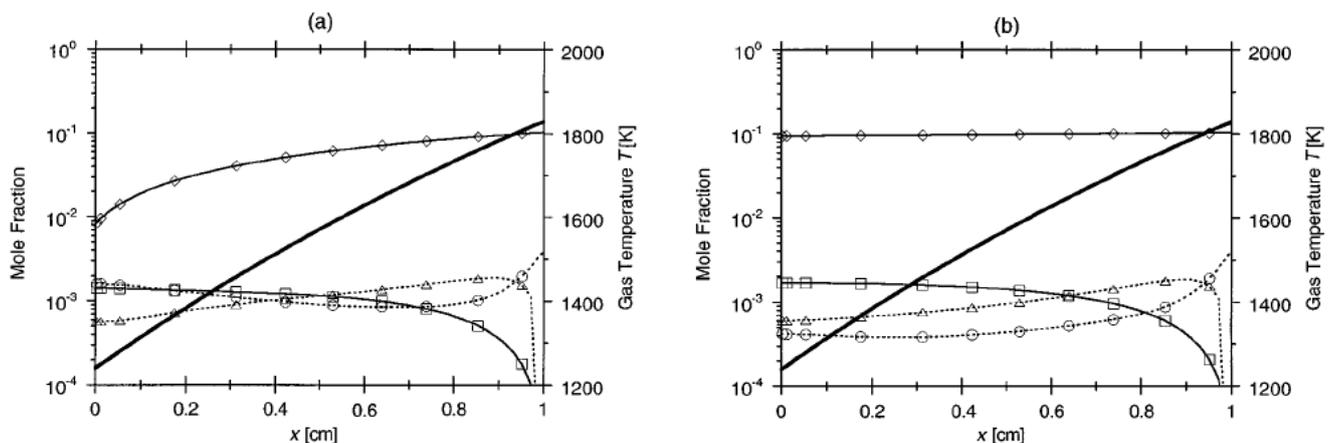


Figure 2: les résultats de simulation pour température du gaz et les fractions molaires de H, CH₃, CH₄ et C₂H₂ pour deux cas (a) avec chimie de surface (b) sans chimie de surface. [56]

Température de surface $T_s=1240$ K et $P=35$ mbar. Ligne épaisse représente la température, \diamond : [H], Δ : [CH₃], \circ : [CH₄] et \square : [C₂H₂].

Le taux de recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface peut être quantifié par un coefficient de recombinaison γ_H , défini comme le taux de perte de H divisé par le taux de collision de H avec la surface. Plusieurs expériences ont été réalisées pour mesurer ce coefficient [55, 57-59]. La majorité de ces mesures sont en accord avec les

prédictions théoriques de Goodwin [60]. Les mesures de Krasnoperov et al [55] ont été faites dans la gamme de température 300 à 1119K. La dépendance de γ_H par rapport à la température est donnée par l'équation

$$\gamma_H = 10^{-3.4 \pm 0.3} + 10^{0.29 \pm 0.15} \exp(-(6020 \pm 470)/RT) \quad 2.1$$

Avec R constante des gaz parfait en cal/mol.K et T la température en Kelvin. Pour une température de 1200 K cette expression nous donne $\gamma_H = 0,16$ que l'on peut comparer à la valeur expérimentale de 0,12 trouvée par Harris et Weiner [57] à la même température. La valeur de γ_H à 1130K (température de travail dans notre réacteur) est de 0,136.

3.1.2.2.3. Production des espèces carbonées

L'hydrogène atomique joue un rôle important dans la chimie en phase gazeuse des espèces carbonées. En raison de la nature complexe du système de réaction et des forts gradients de température de gaz existant dans un réacteur CVD, des études de la phase gazeuse importante sont nécessaires pour identifier les processus clés. Les premières mesures de concentration d'espèces carbonées dans un réacteur de diamant CVD en filament chaud ont été établies par Celii et al. [61] par absorption infrarouge à l'aide de diode laser. Ces mesures ont permis de détecter l'absorption des radicaux méthyles, de l'acétylène et de l'éthylène dans un réacteur filament chaud (33 mbar, mélange gazeux H_2/CH_4 , 0,5% CH_4). Les résultats montrent que 10 à 20% du méthane initial est converti en acétylène.

La Figure 3 et Figure 4 illustrent les résultats obtenues par McMaster et al [62] suite à des mesures effectuées par spectroscopie de masse (l'extraction du gaz se fait à travers un petit orifice au niveau du substrat). On constate d'abord que les fractions molaires des espèces sont indépendantes du précurseur carboné introduit (méthane ou acétylène).

Dans les réacteurs micro-ondes la fraction molaire de H est indépendante de celle du carbone dans le gaz, alors qu'en parallèle la fraction molaire de CH_3 en est dépendante (augmente avec l'accroissement de la fraction de carbone). Ses résultats sont très similaires à ceux trouvés dans les réacteurs à filament chaud [54, 61, 63-68].

Hsu [69] a pu démontrer en comparant les taux de réaction des réactions ions-neutres et neutres-neutres, que ces dernières sont dominantes pour les réacteurs plasma micro-onde (pression de 25 mbar).

On peut déduire que la chimie en phase gazeuse dans les deux systèmes (filament chaud et micro-ondes) est une chimie de neutres. Ce qui justifie la similitude entre les résultats trouvés dans des systèmes à filament chaud et les systèmes micro-ondes (voir Figure 3 et Figure 4). Cependant ces résultats réalisés dans le début des années 90 correspondent à des réacteurs à plasma micro-ondes fonctionnant dans des conditions faiblement énergétiques.

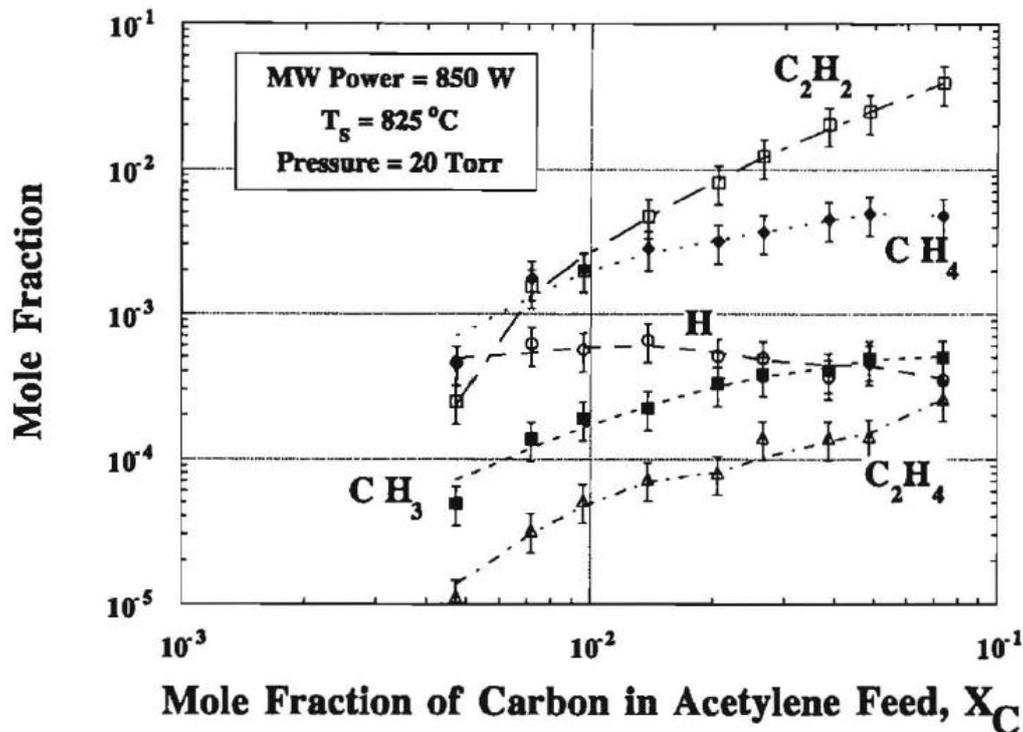


Figure 3: Présentation de l'évolution des fractions molaires mesurées (H , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4) au niveau du substrat en fonction de la fraction molaire du carbone de l'acétylène dans un réacteur plasma micro-onde [62].

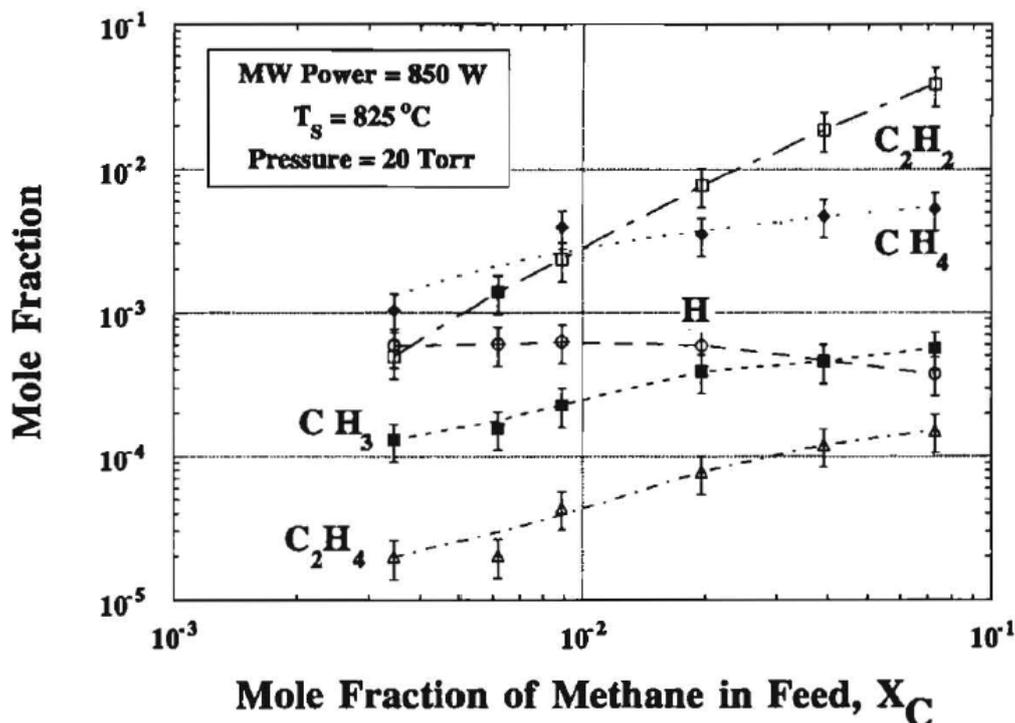


Figure 4: Présentation de l'évolution des fractions molaires mesurées (H , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4) au niveau du substrat en fonction de la fraction molaire du carbone du méthane dans un réacteur plasma micro-onde [62].

La Figure 5 résume les principales voies de production et de consommation des espèces carbonées dans les réacteurs CVD avec un mélange gazeux H_2/CH_4 .

Ce schéma réactionnel ne prend en considération que les espèces C1 et C2, alors que les espèces C3 ne le sont pas car elles n'influenceraient pas le schéma de la Figure 5 en raison de leurs faibles concentrations [54]. Les principaux chemins de conversion sont indiqués en rouge. Les flèches en ligne continue représentent les réactions rapides et celles en pointillé correspondent à des réactions lentes.

La série interconnectée de de conversion d'hydrogène (la colonne à gauche de la Figure 5) se produit rapidement et dans les deux sens ceci à cause des énergies d'activations faibles. La vitesse de réaction entre l'hydrogène atomique et les espèces contenant du carbone sera évidemment une fonction de la température locale du gaz et de la concentration d'hydrogène atomique local. Cette relation définit la production et la distribution des espèces C1 dans tout le réacteur.

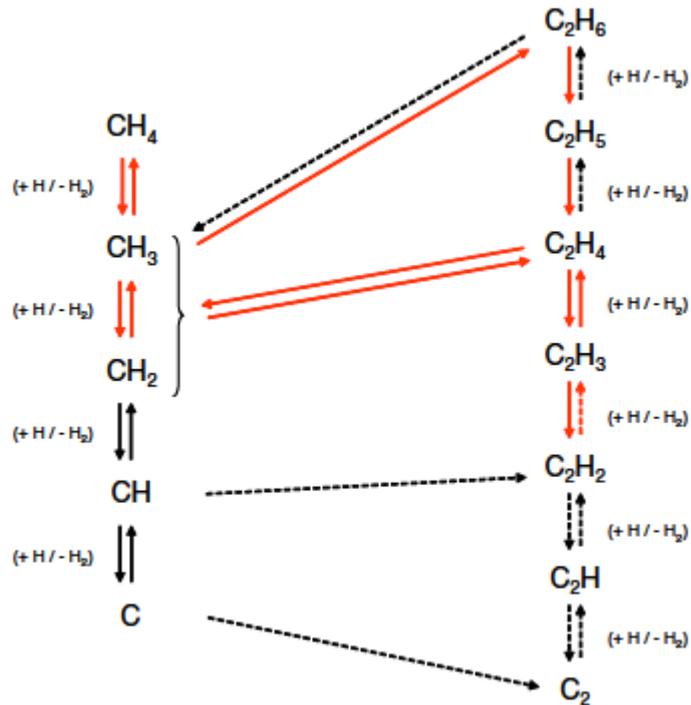


Figure 5: schéma de conversion des hydrocarbonées sous pression modérée pour plasma H₂/CH₄. [42]
 (Flèches rouges indiquent la réaction majeure caractérisant la décharge ; lignes continues indiquent des conversions rapides ; lignes en discontinues indique des conversions limitées).

Dans la région de la décharge plasma la plus chaude, le précurseur CH₄ est converti en CH₃ et CH₂ par les réactions :

- conversion d'hydrogène atomique :



Les réactions réversibles sont rapides ceci du fait que la barrière d'activation est typiquement basse dans les deux directions.

- Réactions de recombinaison dépendante de la pression :



Réaction lente et peuvent être négligé.

Ces deux radicaux (CH₃ et CH₂) sont convertis en C₂H₄



Et de façon moindre en C_2H_6



Qui finalement donnera C_2H_4



Ou



Le C_2H_4 est ensuite converti en acétylène qui est le plus stable à hautes températures



Ou



L'acétylène se convertit en C_2H_4 au niveau de la couche limite du substrat, mais comme la réaction de conversion de C_2H_2 en C_2H_3 est lente, ce chemin de reconversion de l'acétylène est limité. Ce qui permet à l'acétylène d'être l'espèce carbonée principale dans le plasma.

3.1.2.3. Description de la chimie de surface

Il faut noter que cette description du processus de la croissance de diamant par CVD est très simplifiée. Les mécanismes exacts dépendent de la chimie de la phase gazeuse, du réacteur et du type de substrat et de son orientation cristallographique.

Beaucoup d'espèces carbonées ont été suggérées comme précurseurs du dépôt de diamant telles que CH , C_2 , C_2H , CH_3 , C_2H_2 ainsi que CH_3^+ malgré la possibilité d'obtenir une croissance de films de diamant dans des conditions de faibles densités ioniques comme c'est le cas en filament chaud. Cependant, le précurseur généralement admis

dans les réacteurs à filament chaud et micro-ondes comme responsable des couches diamant est le radical méthyle [70-76].

Schéma de Harris et al

Harris et al [73, 77, 78] ont été les premiers à proposer un modèle de cinétique chimique décrivant la croissance du diamant pour un mélange gazeux H_2/CH_4 . Ce schéma cinétique concerne le plan (100) du diamant. Le modèle, repose sur le fait que l'ensemble des liaisons pendantes de la surface de diamant est saturé par des atomes d'hydrogène. La première étape consiste en une abstraction d'un atome de H saturant une liaison pendante d'un atome de carbone de la surface, par un atome de H de la phase gazeuse. En deuxième étape, un radical méthyle s'adsorbe sur ce site libre de la surface puis cette étape est suivie par plusieurs réactions d'abstraction de H du méthyle adsorbé dont une d'un atome de H saturant une liaison pendante adjacente. Il y a alors formation de la liaison C-C. Pour qu'une monocouche de diamant soit construite il faut que l'atome de carbone soit incorporé dans le dimère, ainsi que la reconstruction de la rangée de dimère s'effectue.

Cette cinétique de surface qui comprend 8 espèces et 19 réactions (voir Tableau 2) a été prise en compte dans notre code ce qui permet de décrire de façon plus précise la consommation des espèces à la surface, alors que jusqu'à présent seuls des coefficients de recombinaison globaux étaient pris en compte [42, 55].

Tableau 2: Réactions du mécanisme établi par Harris et al [73, 77, 78].

Réactions		Réactions	
$C_6HH + H$	$\rightleftharpoons C_6HR + H_2$	$C_6HR + CH_3$	$\rightleftharpoons C_6HM$
$C_6HH + H$	$\rightleftharpoons C_6RH + H_2$	$C_6RR + CH_3$	$\rightleftharpoons C_6RM$
$C_6HM + H$	$\rightleftharpoons C_6RM + H_2$	$C_6HMR + H$	$\rightleftharpoons C_6HR + CH_3$
$C_6HM + H$	$\rightleftharpoons C_6HMR + H_2$	$C_6HMR + H$	$\rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$
$C_6HR + H$	$\rightleftharpoons C_6HH$	$C_6RM + H$	$\rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$
$C_6RH + H$	$\rightleftharpoons C_6HH$	$C_6HR + H$	$\rightleftharpoons C_6RR + H_2$
$C_6RM + H$	$\rightleftharpoons C_6HM$	$C_6RH + H$	$\rightleftharpoons C_6RR + H_2$
$C_6HMR + H$	$\rightleftharpoons C_6HM$	$C_6RR + H$	$\rightleftharpoons C_6HR$
C_6HMR	$\rightleftharpoons C_6RM$	$C_6RR + H$	$\rightleftharpoons C_6RH$
C_6HR	$\rightleftharpoons C_6RH$		

Schéma de Goodwin

Goodwin [60] a établi une loi pour la croissance du diamant sur la face (100) dans les gammes de pression utilisées dans les réacteurs micro-onde et les réacteurs à filament chaud. Cette loi est valable dans la gamme de concentrations molaires du radical méthyle (CH₃) variant entre 3×10⁻¹⁰ et 10⁻⁵ mol.cm⁻³ (2×10¹⁴ et 6×10¹⁸ cm⁻³) et des concentrations molaires d'hydrogène atomique (H) variant entre 10⁻¹¹ et 10⁻⁶ mol.cm⁻³ (6×10¹² et 6×10¹⁷ cm⁻³), elle s'exprime sous la forme :

$$V_{(croissance)} = k_{(T_s)} \times \frac{[CH_3]_s [H]_s}{5 \cdot 10^{-9} + [H]_s} \quad 1.1$$

Avec

[CH₃]_s : Concentration molaire du radical méthyle à la surface du diamant (mol.cm⁻³),

[H]_s : Concentration molaire de l'hydrogène atomique à la surface du diamant (mol.cm⁻³),

k_(T_s) : Constante de réaction égale à 1.8×10¹¹ cm³.s⁻¹ pour une température de substrat égale à 1200 K et à 1.35×10¹¹ à 1100 K.

Le mécanisme de croissance se résume alors aux réactions suivantes :

Tableau 3: Réactions du mécanisme établi par Goodwin et al [60]

Etapes	Réactions	description
1	CdH + H* → Cd* + H ₂	Création des sites actifs
2	Cd* + H* → CdH	Hydrogénation des sites actifs
3	Cd* + CH ₃ → CdM	Absorption thermique
4	CdM → Cd* + CH ₃	Désorption thermique
5	CdM* + H → CdM* + H ₂	Incorporation dans la maille du diamant
6	CdM* + H → CdH + Cd + H ₂	

avec Cd-H qui signifie une terminaison H sur un site de surface, Cd* c'est un site sans terminaisons (site radicalaire).

J.E.Butler and R.L.Woodin ont enfin montré l'existence d'une relation simple entre la fraction de sites ouverts et la température de la surface (voir Figure 6) [79].

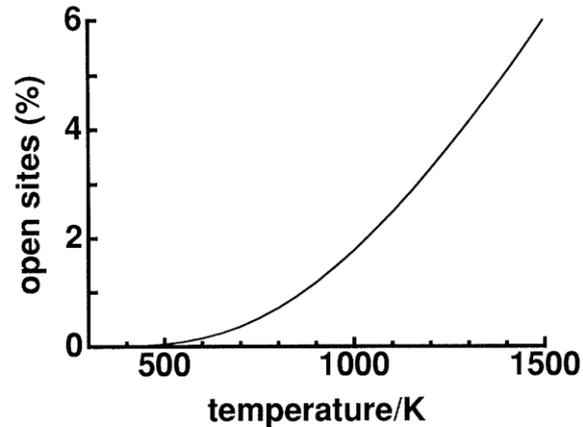


Figure 6: Évolution de la fraction de sites ouverts en fonction de la température

La Figure 7 illustre une comparaison des procédés de dépôt allant du filament chaud à la torche à plasma à courant continu [60, 80-83] et couvrant deux ordres de grandeur du taux de croissance. Les résultats du LSPM (ex-LIMHP) sont indiqués en rouge avec un couple pression/puissance allant de 100mbar/1800W à 250mbar/3500W, avec un mélange gazeux 96/4 (H_2/CH_4). Cette figure montre bien que le modèle de Harris et Goodwin [77] reposant sur le radical CH_3 comme précurseur de croissance, donne de bons résultats, par conséquent, l'optimisation des processus de croissance peut être considérée comme l'optimisation de la production de H et CH_3 près de l'interface plasma/surface.

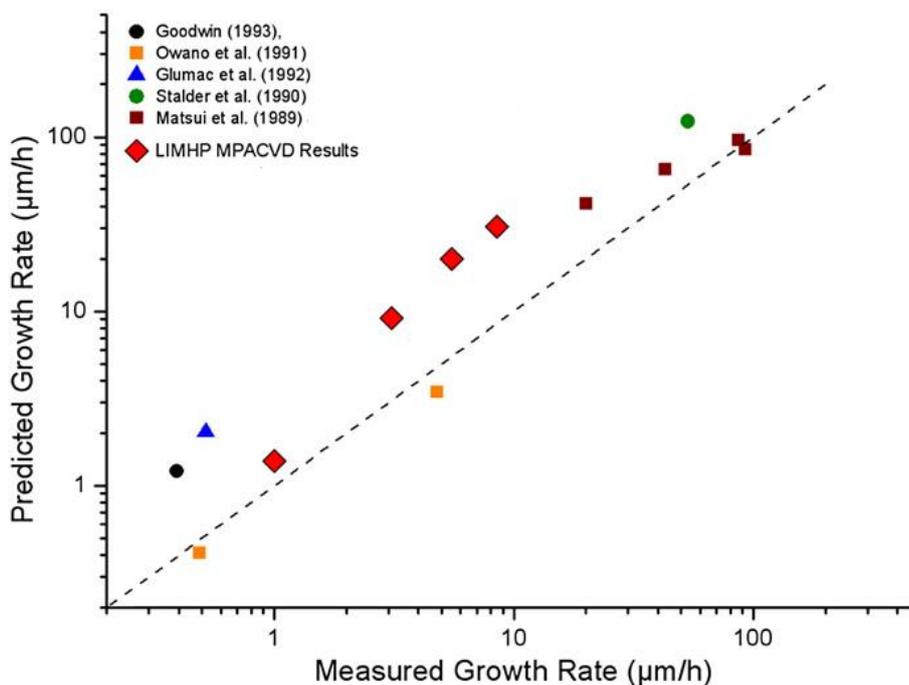


Figure 7: comparaison des résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle de Harris et Goodwin [77] pour différentes méthodes de dépôt de diamant (Goodwin [60], Owano [84], Glumac [85], Stalder [82], Matsui [83], LIMHP diamant monocristallin entre 100mbar/900W et 250mbar/»[86])

3.1.3. REACTEURS DE DEPOT

3.1.3.1. Introduction

Un des grands défis technologiques du diamant CVD est d'élever les vitesses de croissance jusqu'à des vitesses économiquement viables, tout en maintenant une haute qualité du diamant (pureté, structure).

Cette partie présente de façon non exhaustive les différents types de réacteurs développés pour la synthèse de diamant, et utilisés en laboratoire et dans l'industrie.

3.1.3.2. Classification selon le type de transport

On peut classer les différents types de réacteurs de dépôt de diamant selon leur mode de transport caractérisé par le nombre de Peclet.

Le nombre de Peclet (équation 1.4) est défini par le rapport des forces de convection sur les forces de diffusion.

$$Pe = \frac{LU}{D_i}$$

Avec :

L : longueur caractéristique du réacteur (par exemple le diamètre du substrat),

U : la vitesse caractéristique dans le réacteur

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i .

Si $Pe \ll 1$, le transport des espèces est dominé par la diffusion, et les profils des espèces sont indépendants des profils des vitesses. Les réacteurs CVD de diamant (réacteurs à filament chaud et réacteurs micro-ondes) qui opèrent à de faibles pressions et avec de faibles vitesses sont dans ce régime [51, 87].

Si $Pe \gg 1$, c'est le régime convectif qui domine. Les réacteurs arc jets et à torche (H_2/C_2H_2) opèrent dans ce régime. Dans ce cas, il y a toujours une couche mince près des surfaces, où le transport par diffusion domine, car la vitesse est égale à (condition d'adhérence) zéro près de la surface. Cette mince couche s'appelle couche limite et elle est déterminante dans le transport de l'hydrogène atomique vers la surface du diamant en croissance.

3.1.3.2.1. *Transport dominé par la diffusion*

Réacteur HF

Le principe de ce type de réacteur HF « Hot-Filament » a été développé en 1982 par les chercheurs japonais du NIRIM, le « National Institute for Research in Inorganic Materials », ancien acronyme de l'actuel NIMS. Ils ont eu l'idée novatrice d'une méthode qui consiste à exciter la phase gazeuse pour activer les espèces réactives [88]. Cette activation peut être obtenue par méthode thermique, c'est le cas des réacteurs à filament chaud ou par une décharge continue ou alternative (kHz ou GHz). A la suite de cette découverte, Matsumoto et al [34, 35] ont finalement réussi à faire croître dans un réacteur à filament chaud une fine couche de diamant polycristallin de 1 μm d'épaisseur de bonne qualité pour une vitesse de croissance acceptable.

Le principe consiste à activer thermiquement le gaz par un filament chaud. Ces systèmes HF (Figure 8) sont composés d'une enceinte pompée sous vide pendant

l'introduction du mélange gazeux (~100 sccm) afin d'y maintenir une pression de quelques dizaines de mbar (25-40 mbar).

Le porte-substrat se situe juste en dessous du filament afin que le substrat soit suffisamment proche de la source des réactifs. Le substrat est chauffé à une température de 700 à 900°C. Les filaments, réalisés en matériaux réfractaires qui supportent ces températures et ces conditions (W, Ta, Mo ou Re), sont chauffés électriquement à des températures généralement supérieures à 2000°C pour activer les réactions en phase gazeuse et particulièrement la dissociation de H₂.

La méthode de filament chaud est la méthode la moins coûteuse pour faire croître du diamant, avec la possibilité de faire croître le diamant sur de grandes surfaces [89].

Les principaux inconvénients sont la contamination provenant du filament chaud et sa dégradation, entraînant une faible homogénéité de la distribution de la température. Par ailleurs, les filaments sont sensibles à l'oxydation et aux gaz corrosifs limitant ainsi la diversité des mélanges gazeux utilisables[90]. Enfin, seules de faibles vitesses de croissance peuvent être obtenues avec ce système.

Ce type de système est donc indiqué pour les films de diamant dont la pureté n'est pas le paramètre essentiel.

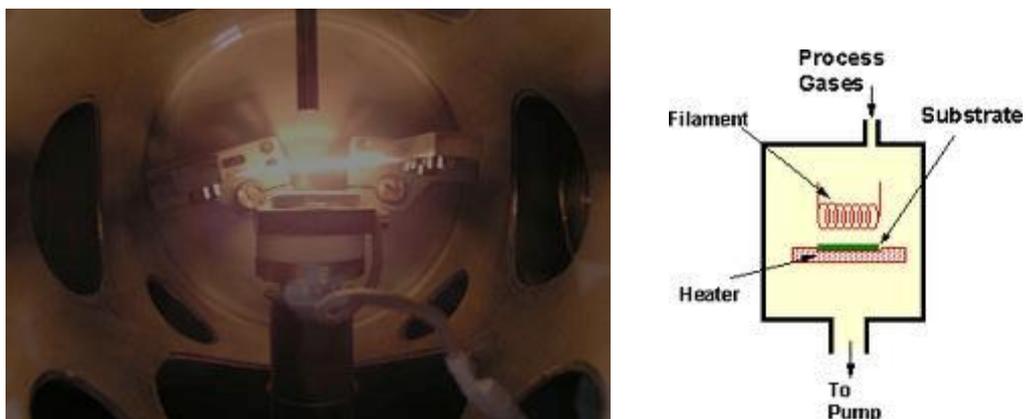


Figure 8: photo et représentation schématique d'un réacteur HF

Ce type de réacteur est dominé par la diffusion. Les mesures faites par Schäfer et al[68] (two-photon laser-induced fluorescence) et Chen et al[91] (CARS : coherent anti-Stokes Raman scattering), ainsi que Hsu [64] et Hsu et Tung [92] montrent que la concentration de l'hydrogène atomique diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du filament, démontrant que la densité de H à la surface du diamant est limitée par la diffusion loin du filament.

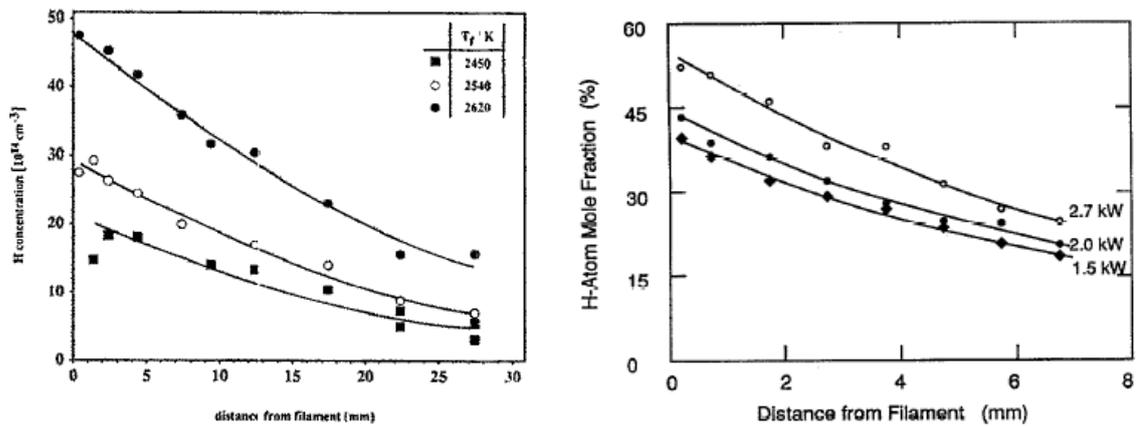


Figure 9: Distribution de la fraction molaire de H atomique (1% CH₄) à différentes puissance du filament (1.5, 2.0 et 2.7 kW) (à droite)[91]. Distribution de la densité de H atomique à différentes températures du filament (T_f:2450, 2540 et 2620 K) (à gauche)[68].

Goodwin a calculé la longueur de diffusion dans les conditions de dépôt par filament chaud de Hsu [64, 69] et a trouvé $l_d \approx 6$ cm. En connaissant la fraction molaire de H au niveau du filament ($X_{H,fil} = 0.21$ à 2600 K) et à l'aide de l'équation 1.10 on peut trouver la fraction molaire de l'hydrogène atomique à la surface $X_{H,0} = 2.4 \cdot 10^{-3}$. La valeur mesurée par Hsu pour une fraction de méthane de 0.5% est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ [64]. Une estimation simple avec la théorie de diffusion des espèces a pu reproduire la valeur trouvée par Hsu expérimentalement.

Réacteur MW

Les réacteurs MWCVD présentent certains avantages majeurs pour la croissance de films de très haute qualité que l'on peut résumer ainsi :

- La stabilité et la reproductibilité de plasma micro-onde non isotherme qui permet le dépôt en continu pendant des dizaines ou des centaines d'heures.
- Génération de plasma de haute densité (création efficace de radical CH₃ et d'hydrogène atomique) qui favorise à la fois la vitesse de croissance et la qualité du diamant.
- La possibilité d'étendre le processus aux substrats de grandes tailles du fait de l'uniformité de la température en surface.
- La possibilité de polariser le substrat pour promouvoir la nucléation du diamant.
- Plus purs que les systèmes HFCVD du fait du non usage de filaments chauds qui provoquent une contamination du diamant.
- La possibilité de l'emploi d'une grande variété de mélanges gazeux, notamment des mélanges à base d'oxygène ou d'halogènes (chlore, fluor).

Les réacteurs MWPCVD « MicroWave Plasma Chemical Vapor Deposition » (voir Figure 10) fonctionnant à faible pression (< 50mbar) et faible puissance (< 1kW) utilisent des conditions opératoires très similaires à celles des réacteurs HFCVD et, cependant ils sont plus chers. Dans ces réacteurs, un magnétron génère des micro-ondes à 2,45 GHz, dont l'énergie est couplée aux électrons de la phase gazeuse, qui transfèrent à leur tour l'énergie au gaz via des collisions. Ce mécanisme permet de chauffer et de dissocier les molécules formant ainsi les espèces actives radicalaires nécessaires au dépôt de diamant. Le substrat est directement exposé au plasma.

Deux types de réacteurs MWCVD ont été développés par Kamo et al [88] dans les années 80. Ce premier réalisé en 1982 est composé d'un tube de décharge en quartz inséré dans un guide d'onde rectangulaire qui propage le mode fondamental TE₁₀. Le système est conçu pour que le champ électrique soit maximal au centre du tube de décharge, créant un plasma stable à cette position. Ces systèmes utilisent généralement des puissances inférieures à 1 kW et permettent des vitesses de croissance similaires aux systèmes HFCVD. Le principal inconvénient des réacteurs de type NIRIM est que la décharge est proche des parois en quartz ce qui contamine le film en croissance.

Dans le second type de réacteur MWPCVD, développé par Bachmann et al [93] et la société ASTeX en 1988, les micro-ondes sont couplées à une enceinte métallique refroidie par eau, en utilisant une antenne qui les transmet à travers une fenêtre en quartz. Ce type de réacteur permet d'éviter les problèmes de pollution (Si, O)

rencontrés avec le type NIRIM et d'utiliser des magnétrons plus puissants (jusqu'à 6kW), permettant des vitesses de dépôt de l'ordre de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Au LSPM, le premier réacteur développé par A. Gicquel en 1990 repose sur le principe du Bell-Jar, avec cependant une cavité micro-onde n'incluant pas le porte substrat, contrairement au réacteur de P. Bachmann [93].

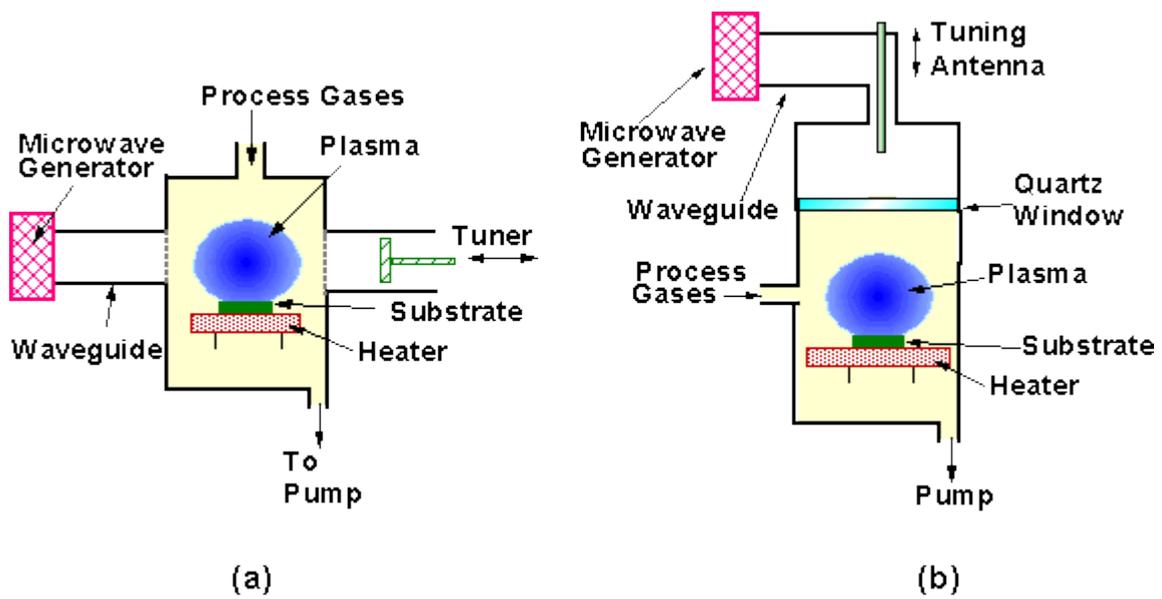


Figure 10: schéma montrant des réacteurs MWCVD: (a) NIRIM[88]; (b) ASTEX[93].

Les premiers réacteurs fonctionnaient à faible densité de puissance contrairement aux conditions actuellement utilisées au LSPM et exploitées dans le cadre de cette thèse où les températures de gaz atteignent aujourd'hui 3500K alors qu'elles n'atteignaient que moins de 2500K jusqu'en 1995.

Aussi Hsu [69] a mesuré la fraction molaire de H, dans un réacteur micro-onde fonctionnant à 25 mbar et a obtenu une valeur de $1,2 \times 10^{-3}$. Cette valeur est proche de celle trouvée dans le réacteur à filament chaud[65], ce qui laisse supposé que la longueur de diffusion de H est aussi importante et montre que ces deux systèmes fonctionnent de manière identique lorsque les conditions du réacteurs à plasma sont faiblement énergétique.

Rau et al [94] ont aussi montré à l'aide des simulation que la limitation de la croissance du diamant réside dans le transport en phase gazeuse dans un réacteur plasma micro-ondes à 400 mbar.

Enfin au LSPM , il a aussi été démontré par A. Gicquel et al [95] que ces réacteurs micro-ondes sont gérés par la diffusion [43, 46, 96] tant qu'il fonctionnent à des pression inférieures à 350 mbar.

3.1.3.2.2. Transport dominé par la convection

Pour avoir une plus grande fraction de H absorbé à la surface du diamant pour les réacteurs à faible Peclet il faut diminuer la longueur de diffusion (par exemple : diminuer la distance entre le porte-substrat et le filament chaud ou bien accroître considérablement le flux gaz) pour diminuer l'épaisseur des couches limites, mais ces réalisations sont confrontées à des difficultés techniques (mise en œuvre, pureté des gaz,...). La plupart des techniques qui permettent d'avoir de grandes vitesses de dépôt utilisent un fort transport convectif. Dans un écoulement avec $Pe \gg 1$ la longueur de diffusion n'est en effet plus déterminée par les dimensions du réacteur, mais par la vitesse du gaz et sa nature.

Réacteur Arc-jet

La méthode de dépôt par torche plasma (voir Figure 11) permet d'atteindre de très grandes vitesses de croissance (jusqu'à 100 $\mu\text{m/h}$ [97]). Elle est introduite à la fin des années 80 par Kurihara et al [98], ce procédé permet d'offrir une alternative attractive aux systèmes précédemment cités pour la production de diamant à haute vitesse.

Dans les torches plasma à arc (voir Figure 11), des flux de gaz importants (quelques litres.min⁻¹) passent à travers une décharge électrique de haute puissance et forment un jet de particules ionisées, d'atomes et de radicaux qui se détend dans une chambre secondaire et impacte le substrat à des vitesses supersoniques. La pression dans la chambre secondaire est comprise entre 133 mbar et 1 atmosphère et la température du plasma atteint 1000 à 5000 K.

D'autres technologies sans électrodes comme les torches à plasma micro-onde et à couplage inductif radiofréquence font leurs apparitions. Ces techniques permettent d'atteindre des vitesses de croissance élevées, typiquement de 100 $\mu\text{m.h}^{-1}$.

Cette méthode possède plusieurs inconvénients :

- la surface couverte par le jet plasma est faible ($< 1 \text{ cm}^2$),
- difficulté de refroidissement du substrat, sauf si une veine plasma importante est utilisée en micro-ondes.
- la réduction du choix des substrats qui doivent résister aux chocs thermiques, suite aux fortes variations de température lors de l'allumage et l'extinction de la torche d'où le risque de décoller la couche de diamant du substrat,
- Contamination des dépôts due au métal de la cathode, dans le cas de l'arc DC.
- Difficultés d'avoir de forts flux de gaz ultra-purs.

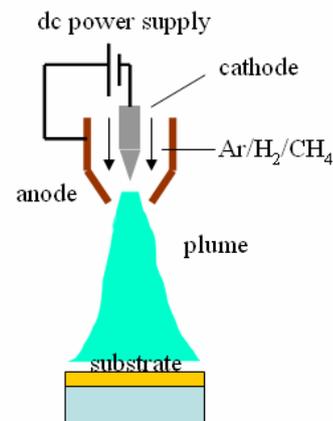
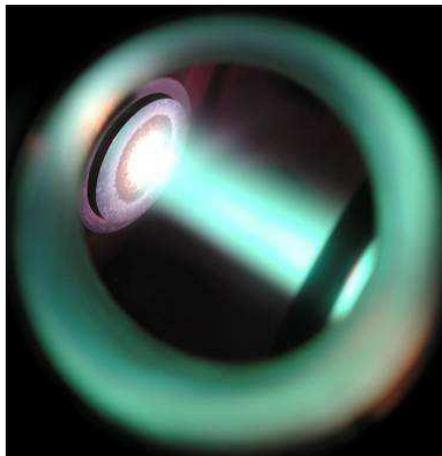


Figure 11: photo et représentation schématique d'un réacteur Arc-jet

Réacteur à torche oxyacétylène ($\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$)

Les torches oxyacétylène, sont apparues à la fin des années 80 par Hirose et Kondoh [99], ce système opère à l'air et à la pression atmosphérique. Néanmoins il est pénalisé par le coût de l'acétylène, sa faible pureté et le faible taux de conversion de ce précurseur en carbone diamant.

Dans ce type de système le flux d'acétylène est légèrement plus élevé que celui de l'oxygène ce qui a pour effet de générer une région dans la flamme où les espèces radicalaires hydrocarbonées sont en quantité élevée (zone de combustion primaire, voir Figure 12). Si le substrat est placé dans cette région, le dépôt de diamant croît à des

vitesse des vitesses de dépôt de l'ordre de 10 à 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ [100] à des températures très élevées (de 3100 à 3300°C).

Cependant cette méthode présente des inconvénients tels que :

- la limitation de la surface de dépôt,
- beaucoup d'impuretés et d'azote dans les films,
- la non uniformité du revêtement déposé,
- faible surface de dépôt ($< 1 \text{ cm}^2$)
- la nécessité de refroidir le substrat,
- l'hétérogénéité de la qualité du film obtenu, une très bonne qualité au centre du substrat alors que sur les bords le dépôt est plus graphitique.

Pour accroître la taille des substrats, une technique de jets gazeux axisymétriques canalisés pour stabiliser une flamme plate (les vitesses de dépôt d'environ 25 $\mu\text{m}.\text{h}^{-1}$ sur des disques de 5 cm de diamètre), a été conçue [85].

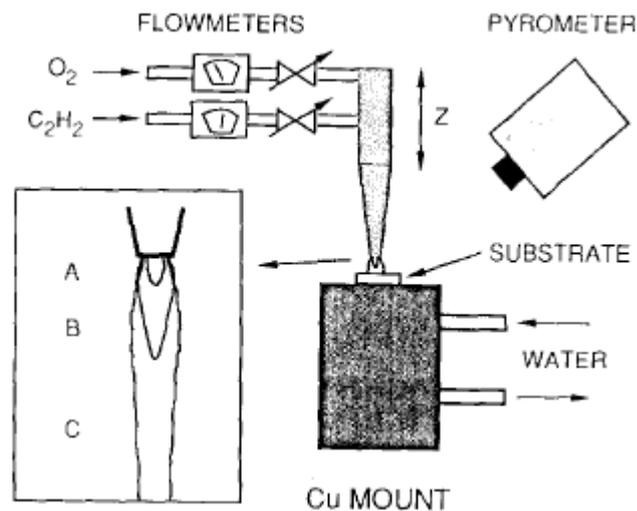


Figure 12: schéma du procédé torche oxyacétylène. Les trois zones de la flamme sont décrites : (a) cône intérieur, (b) zone de combustion primaire (riche en espèces carbonées), (c) flamme extérieure.

3.1.4. DESCRIPTION DES REACTEURS DU LSPM

3.1.4.1. Réacteur Bell-Jar (1990)

Le premier réacteur installé au LSPM est un réacteur bell-jar conçu par A.Gicquel sur la base du réacteur développé par P Bachmann (voir Figure 13) [101]. Ce réacteur a fait l'objet d'études multiples à la fois du plasma et de croissance cristalline notamment de 1990 à 2003. Il a permis de valider les modèles développés au LIMHP grâce à de nombreux diagnostics mis en œuvre comme TALIF, CARS, OES, absorption UV (lampe), IR (diodes laser),....



Figure 13: photographie du réacteur Bell-Jar utilisé au LSPM (ex LIMHP)

Ce réacteur permettait de fonctionner jusqu'à des pressions de 120 mbar et des puissances de 2,5 kW. Cependant pour ces conditions, il n'était possible d'atteindre un vide suffisant pour élaborer des monocristaux ultra-purs.

3.1.4.2. Réacteur métallique (1994)

En 1994, A.Giquel a conçu un réacteur métallique (voir Figure 14) possédant des parois refroidies à l'eau et éloignées de la zone plasma afin de diminuer l'influence de la recombinaison de H aux parois et celle de la pollution par le silicium due à la gravure des parois en quartz du Bell-Jar. Ce réacteur a fait l'objet de nombreuses études à partir de 1998 par J. Achard[102] et dans le cadre des thèses d'O.Brinza[103] et A.Tallaire[104]. Il permet aujourd'hui d'obtenir des monocristaux ultra-purs et de travailler à des pressions allant jusqu'à 400 mbar et des puissances allant jusqu'à 4kW.

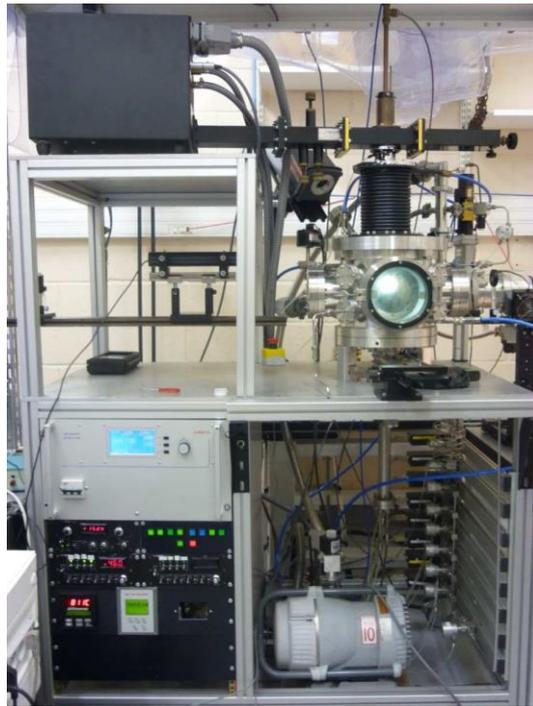
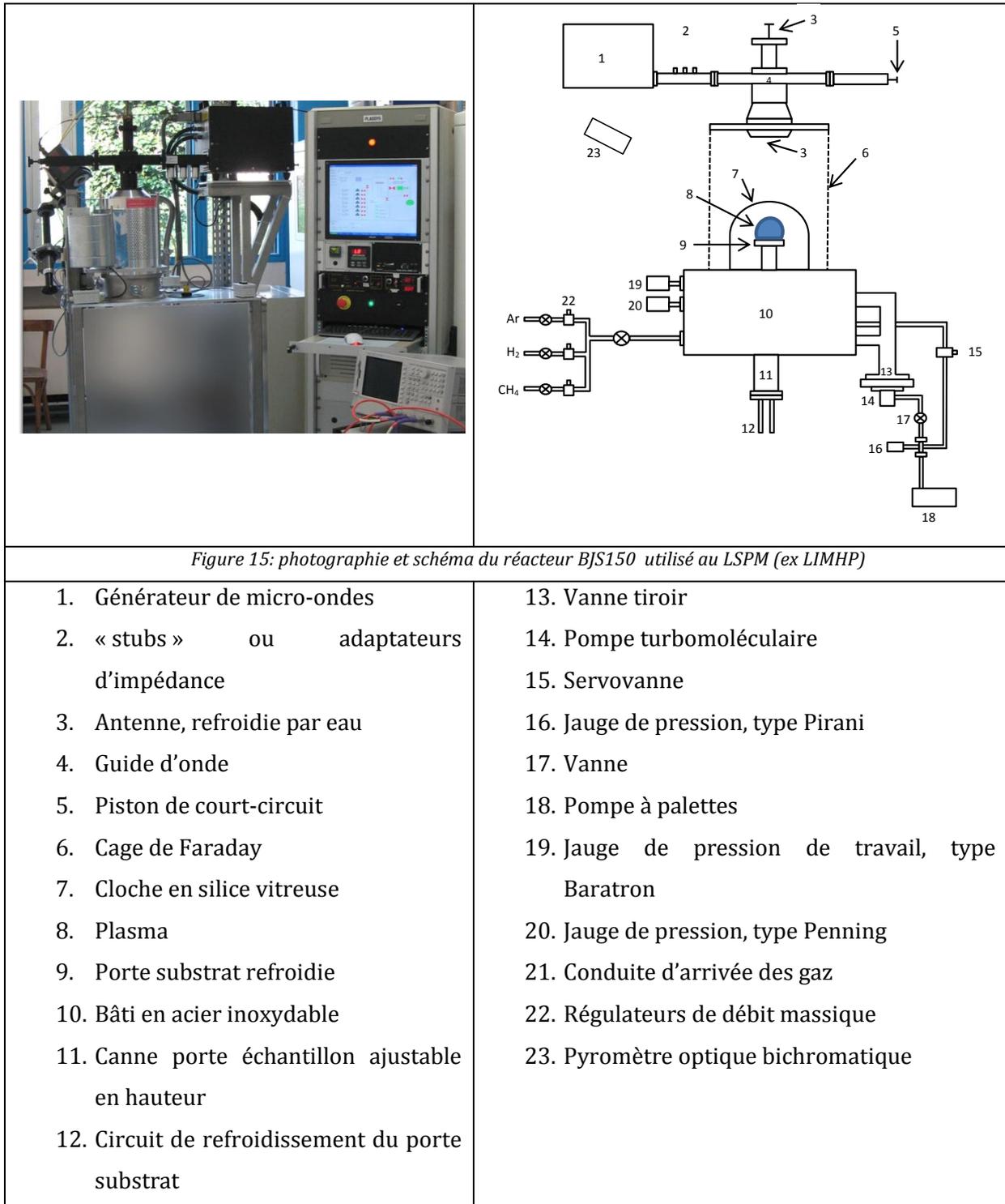


Figure 14: photographie du réacteur Métallique utilisé au LSPM (ex LIMHP)

3.1.4.3. Description du réacteur BJS150

Afin de pouvoir travailler avec un réacteur Bell-Jar, mais dans des conditions de forte puissance, F.Silva [50] a entrepris en 2007 d'optimiser la cavité micro-ondes du réacteur en s'appuyant sur la simulation numérique. Sa proximité avec la société Plassys a permis également d'optimiser la gestion du vide. Cette collaboration a conduit à la conception et à la réalisation du réacteur BJS150 qui est commercialisé par la société Plassys[105]. Une photographie et un schéma du réacteur sont donnés sur la Figure 15.

Ce réacteur qui sera présenté dans le chapitre II a l'avantage de pouvoir fonctionner sous vide poussé à des pressions allant jusqu'à 300 mbar avec des puissances de l'ordre de 3 kW. Il permet d'effectuer le dopage des monocristaux diamant par le bore jusqu'à des teneurs de $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. La souplesse de changer facilement la cloche polluée par le bore est un autre grand avantage du réacteur BJS150.



4. Historique des travaux de modélisation

Le développement des modèles a débuté dès l'année 1990.

Dans un premiers temps seuls des plasmas en hydrogène pur ont été étudiés, l'hydrogène représente en effet l'espèce principale des plasmas étudiés pour le dépôt de diamant. Plusieurs degrés de liberté ont été considérés, ce qui a permis de concevoir des modèles 0D, 1D et 2D. Les Figure 16 et Figure 17 décrivent bien les différentes zones du plasma que ces modèles, peuvent décrire très brièvement comme il suit :

- **Modèle 0D (H_2 , H_2/CH_4):** décrit le plasma de manière quasi-homogène.
- **Modèle 1D (H_2 , H_2/CH_4 , $Ar/H_2/CH_4$):** 1D axial permet la description de l'écoulement plasma suivant l'axe z du réacteur du substrat jusqu'à la cloche en quartz, en passant par la boule plasma, en considérant que les grandeurs « plasma » sont radialement quasi-uniformes. Ce même modèle, aussi de résoudre ces grandeurs selon la coordonnée radiale, en les considérant quasi-uniformes selon l'axe z.
- **Modèle 2D (H_2):** c'est un modèle purement diffusif qui permet la résolution des équations de transport en deux dimensions dans la cloche en quartz, et le modèle "auto-cohérent" qui couple à ce transport la résolution des équations de Maxwell dans la cavité électromagnétique.

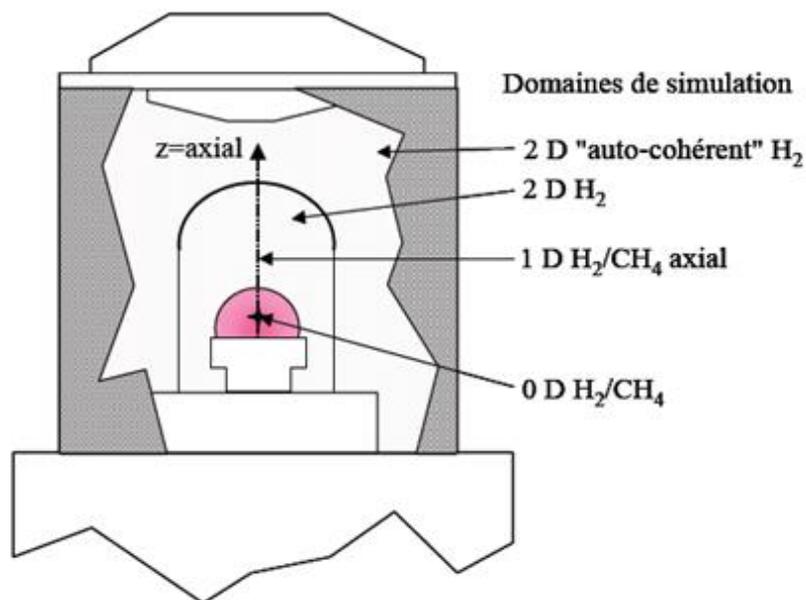


Figure 16: Schéma des différents domaines de simulations utilisés pour décrire le réacteur Bell-jar

4.1. MODEL 0D

L'année 1990 a connu les tout débuts de la modélisation des plasmas au LSPM (ex-LIMPH) par l'utilisation du code commercial CHEMKIN (ce code est aussi utilisée pour du 1D grâce à la connaissance des profils de température de gaz et des électrons) qui prend en compte les collisions électrons/molécules dans un plasma H_2 .

- Le modèle 0D décrit la zone de plasma homogène (zone 2, Figure 17). Cette zone est le cœur du plasma considéré comme totalement homogène en termes de fractions molaires des espèces, température du gaz, température vibrationnelle et la température électronique.
- Pour prendre en compte les termes de pertes aux parois (sur le quartz pour la zone 1, Figure 17 et sur le substrat en zone 3, Figure 17) des coefficients macroscopiques de recombinaison des espèces atomiques et moléculaires ainsi que d'espèces ioniques sont inclus dans les équations de cinétique chimique. Ces coefficients dépendent des températures des surfaces impliquées.

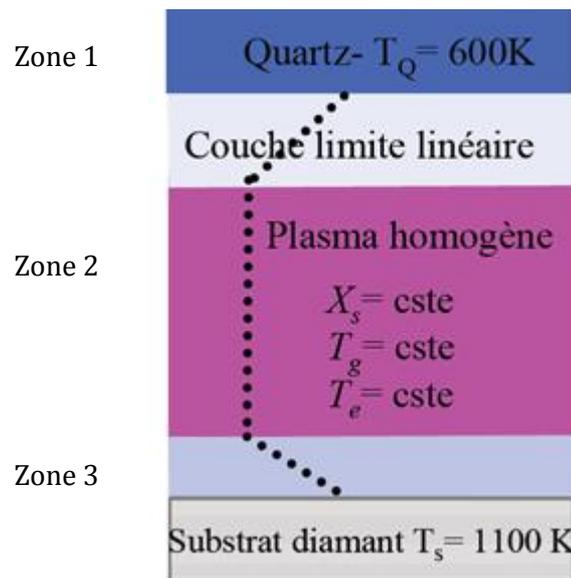


Figure 17: Principe du modèle 0 D homogène

Plusieurs générations de modèles 0D ont été développées au sein du laboratoire LSPM :

- Modèle 0D avec une distribution Maxwellienne de la FDEE (fonction de distribution de l'énergie des électrons) [106] : ce modèle ne permettait pas d'estimer avec précision la fraction molaire de H.
- Modèle 0D avec résolution de l'équation de Boltzmann pour les électrons [107] : ce modèle permet de prendre en compte l'écart de la FDEE par rapport à une distribution Maxwellienne. la FDEE présente un caractère bi-maxwellien, avec un comportement différent des électrons de basse énergie (< 8 eV), et de haute énergie (> 8 eV). Cependant, K.Hassouni a montré qu'une température moyenne permettait néanmoins de bien décrire l'efficacité des collisions électrons/lourds pour ce type de plasma.
- Modèle 0D collisionnels radiatif [44]: il permet de de décrire la participation des états électroniques excités de H et H₂ à la cinétique des plasmas. Ce modèle prend en compte les processus d'excitation-désexcitation par collisions électroniques, ainsi que les désexcitations radiatives et collisionnels.
- Modèle 0D H₂/CH₄ : la chimie des hydrocarbures a été incluse par la suite, avec le développement de modèles 0D H₂ et H₂/CH₄ instationnaires [108-110].
- Modèle 0D Ar/CH₄/ H₂ : les premiers modèles cinétiques avec argon ont été utilisées lors de la thèse de F. Mohasseb [111, 112] portant sur la synthèse de films nanocristallin.

4.2.MODELE 1D

Le code 1D développé au laboratoire peut être dérivé dans deux directions (axial et radial). La direction axiale résout le transport dans le plasma suivant l'axe z du réacteur (du substrat au sommet de la cloche, voir Figure 18), en considérant que les grandeurs du plasma sont radialement quasi-uniformes (pas de termes de diffusion radiale), et que le mélange gazeux est injecté au sommet de la cloche.

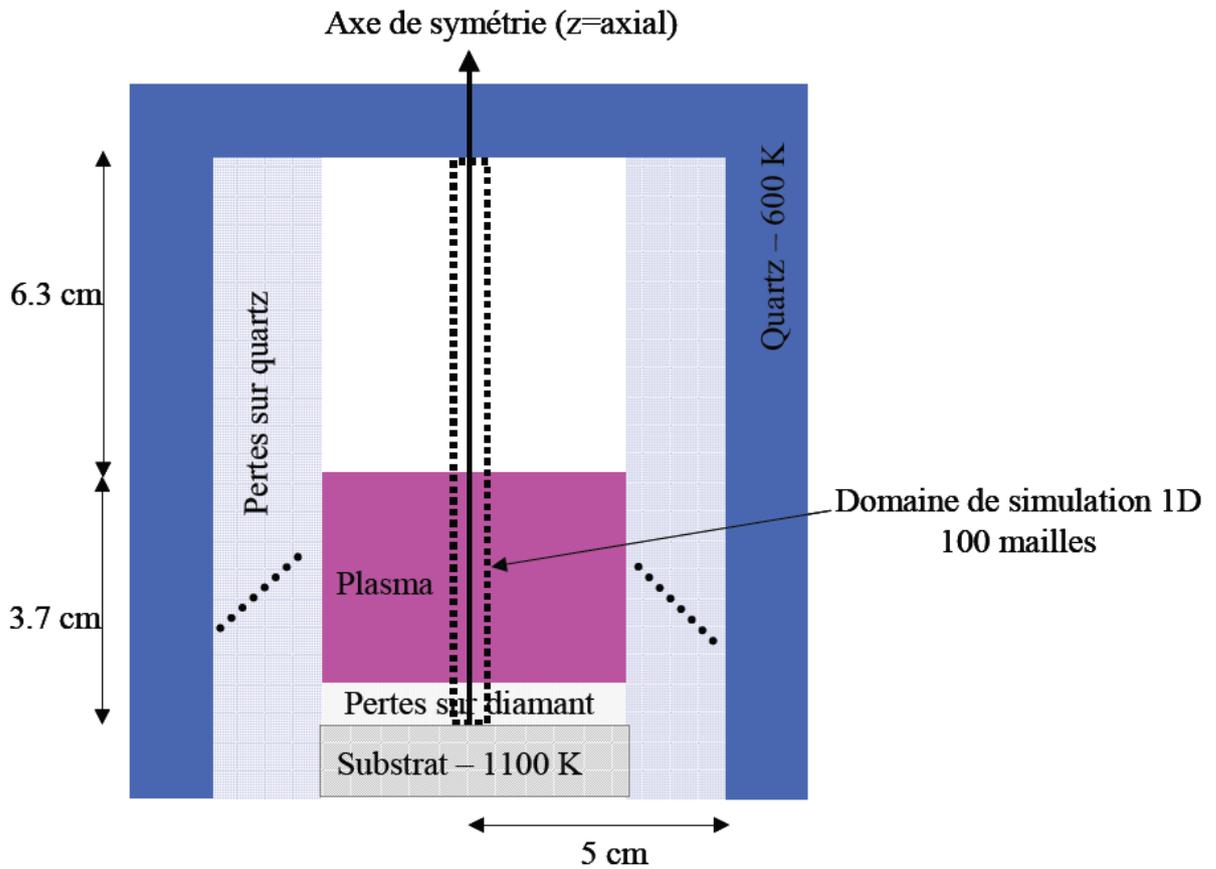


Figure 18: Principe du code 1 D axial

Le code 1D radial résout ces grandeurs selon la coordonnée radiale (décrit le réacteur du milieu de la boule plasma à la cloche en quartz voir Figure 19), en les considérant comme quasi-uniformes selon l'axe z. Ce modèle suppose que le plasma est axialement quasi-homogène.

Les pertes latérales ayant lieu près des surfaces du diamant et de la paroi supérieure du quartz, sont simulées par un terme de perte introduit dans les équations de continuité.

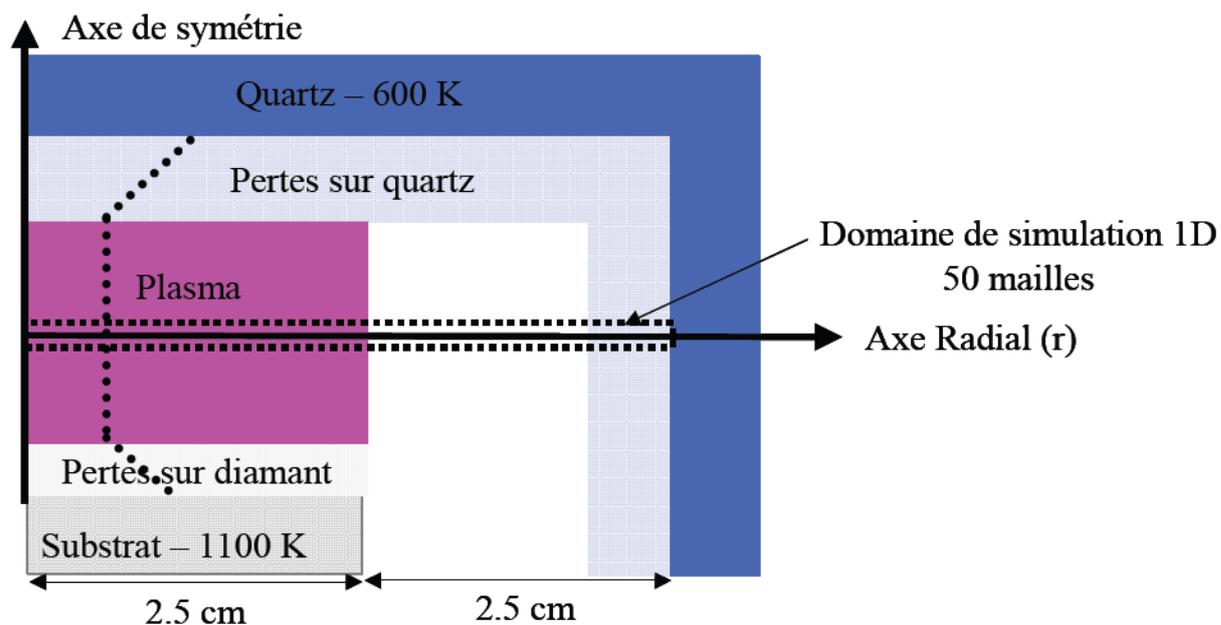


Figure 19: Principe du code 1 D radial

Le modèle 1D H_2/CH_4 a permis d'étudier le couplage entre transport par diffusion, cinétique chimique et dissipation d'énergie [43].

Plusieurs générations de modèles 1D ont été développées au sein du laboratoire :

- Modèle 1D H_2 axial avec terme source issu de l'actinométrie[113, 114] : le paramètre principal d'entrée (profil de densité de puissance), réalisé à partir de mesures de spectroscopie d'émission résolue spatialement sur la raie à 750 nm de l'argon.
- Modèle 1D H_2/CH_4 axial et radial : introduction d'un schéma réactionnel H_2/CH_4 dans un modèle 1D.
- Modèle 1D $Ar/H_2/CH_4$ axial et radial : la cinétique de l'argon a été introduite dans des modèles 1D stationnaire et instationnaire dans le cadre de la thèse de F. Mohasseb et D. Monéger.

4.3. MODEL 2D

Le modèle 2D a été développé seulement en H_2 pur en raison de la complexité de la chimie des hydrocarbures.

En premier lieu un modèle H_2 diffusif [44] a été développé pour le réacteur Bell-Jar prenant en compte les trois modes d'énergie du plasma (translation-rotation, vibration

et électronique bi-maxwellien). Il a été mis en évidence l'importance de la recombinaison de l'hydrogène atomique au niveau du porte substrat par rapport au quartz.

Un second modèle 2D H_2 « auto-cohérent » a été développé au laboratoire pour permettre de décrire l'interaction entre le champ électrique et le plasma. Il est en effet nécessaire de connaître les mécanismes de cette interaction, car le plasma, par ses propriétés électriques, a une influence sur le comportement des micro-ondes injectées dans la cavité et inversement, le champ électromagnétique modifie les caractéristiques électroniques de la décharge. Ce couplage plasma/champ micro-onde permet donc de connaître la répartition du champ en fonction des spécificités de la décharge.

Le modèle 2D « auto-cohérent » permet de résoudre d'une manière itérative le transport et la cinétique réactionnelle, couplée à un module de résolution des équations de Maxwell [115].

Le modèle permet aussi d'avoir accès aux températures de gaz et électronique, aux densités d'hydrogène atomique et des électrons, ainsi qu'à la distribution spatiale de la densité de puissance micro-ondes déposée dans le plasma. Ce dernier point peut servir comme paramètre d'entrée pour le modèle 1D axial (En effectuant une moyenne de la densité suivant l'axe de symétrie du réacteur). Le code 1D axial H_2 et H_2/CH_4 est un modèle qui décrit la physico-chimie de la décharge et le transport des espèces par diffusion.

4.4. VALIDATION DES DIFFERENTS MODELES

Les différents modèles ont été validés tout au long de leurs développements et des thèses. Nous pouvons citer quelques exemples dans ce qui suit :

Des mesures de température de gaz réalisées par CARS à 25 mbar/600 W et celles effectuées par TALIF à 25 mbar/600 W et à 52 mbar/1000 W [116] ont permis de valider le modèle 0D en hydrogène pur [106].

Un bon accord a été trouvé entre la température gaz du modèle 1D H_2 et les mesures CARS effectuées à l'ONERA en 1991 [117]. De plus, les fractions molaires d'hydrogène ont été également comparées aux mesures réalisées par actinométrie et par TALIF

[117]. Un bon accord a été observé dans l'ensemble du plasma entre ces mesures et les calculs issus de la modélisation.

De 1990 à 2012 les modèles 1D axiaux et radiaux (H_2/CH_4 et $H_2/CH_4/Ar$) ont de plus été validés sur la température de gaz (mesurée par élargissement Doppler sur $H\alpha$), sur la fraction molaire d'hydrogène atomique (mesurée par actinométrie et TALIF), ainsi que sur quelques espèces carbonées telles que : C_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 et C_2H_6 (mesurées par absorption) dans des conditions expérimentales allant jusqu'à des conditions fortement énergétiques [47, 96, 117-122].

5. INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT

5.1.INTRODUCTION

Dans cette partie sera présentée l'influence des paramètres de dépôt sur la vitesse de croissance et les caractéristiques principales des films que sont la morphologie et la qualité cristalline.

Dans les paragraphes suivants seront particulièrement détaillés les rôles de la densité de puissance dans le plasma, la température de substrat et la concentration en méthane en phase gazeuse, sur la croissance, la morphologie de surface et la qualité cristalline.

5.2.INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ PUISSANCE MICRO-ONDE

La puissance micro-onde est un paramètre important affectant les propriétés physiques du plasma telles que la densité électronique, la distribution d'énergie des électrons et le volume du plasma [39, 43, 44, 116, 123-126].

En effet, une augmentation de la puissance, à pression constante, conduit à une augmentation du volume du plasma, en effet si on admet par exemple que la zone plasma est représentée par une densité d'hydrogène atomique supérieure à $8,0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ nous remarquons sur la Figure 20 une augmentation du volume de cette zone avec l'augmentation de la puissance micro-onde. Elle conduit également à une augmentation de la température du gaz (le passage 800W à 1400W augmente T_g de 2700 à 2900K) et de la densité électronique (n_e augmente de $2,0 \times 10^{11}$ à $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) comme ceci est

observé sur la Figure 20. En conséquence de l'augmentation de la température du gaz, elle favorise les réactions de dissociation et la production d'hydrogène atomique (n_H augmente de $1,2 \times 10^{15}$ à $1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) dans les mélanges CH_4/H_2 qui sont les plus étudiés [42] (voir Figure 20).

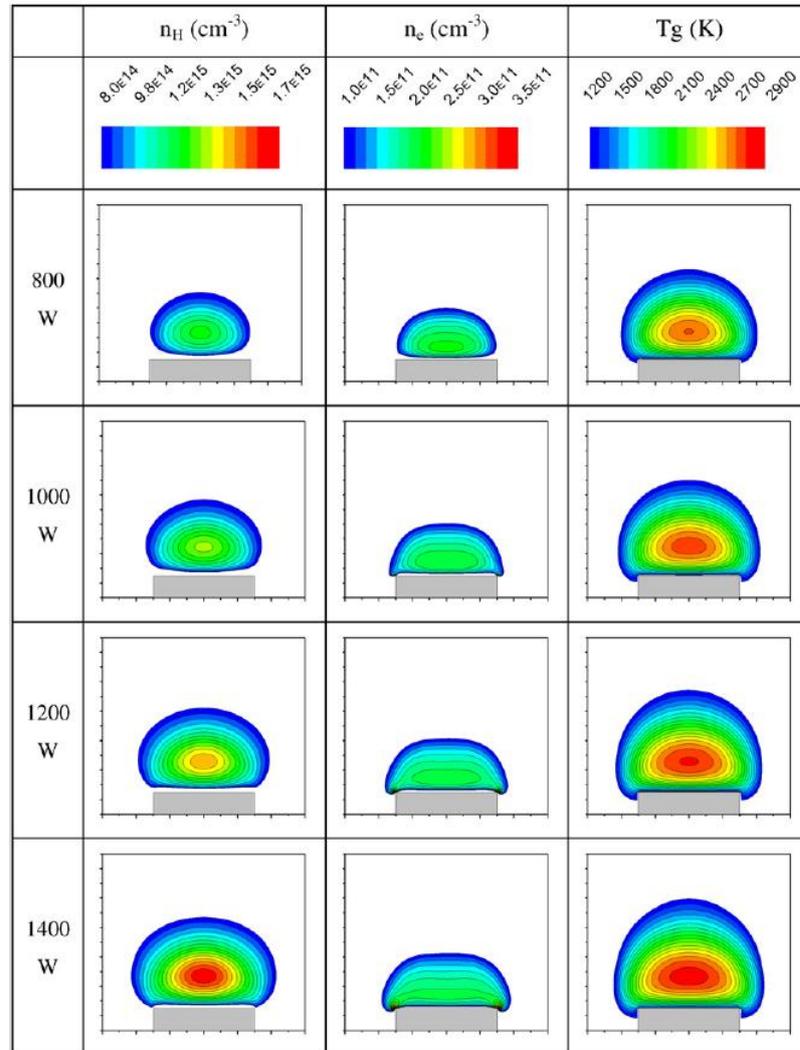


Figure 20: Influence de l'augmentation de la puissance injecté à pression constante (50mbar) sur la densité d'hydrogène (n_H); la densité électronique (n_e) et la température du gaz (T_g) issu du modèle 2D auto-cohérent [42].

Hassouni et al [42] montrent à l'aide la modélisation numérique qu'une augmentation de la densité de puissance (typiquement la densité de puissance varie de 15 W/cm^3 pour une pression de 25 mbar à 90 W/cm^3 pour 300 mbar) provoque une augmentation de la température maximale du gaz et de la densité de l'hydrogène atomique. Comme on peut le constater sur la Figure 21 l'augmentation de la densité de

puissance (de 20 à 80 W/cm³) induit une augmentation de la température du gaz et de la densité d'hydrogène atomique au cœur du plasma (T_g de 2850 à 3350K et n_H de 10¹⁵ à 3,0×10¹⁷) et à la surface du diamant (n_H de 10¹⁴ à 4,0×10¹⁶).

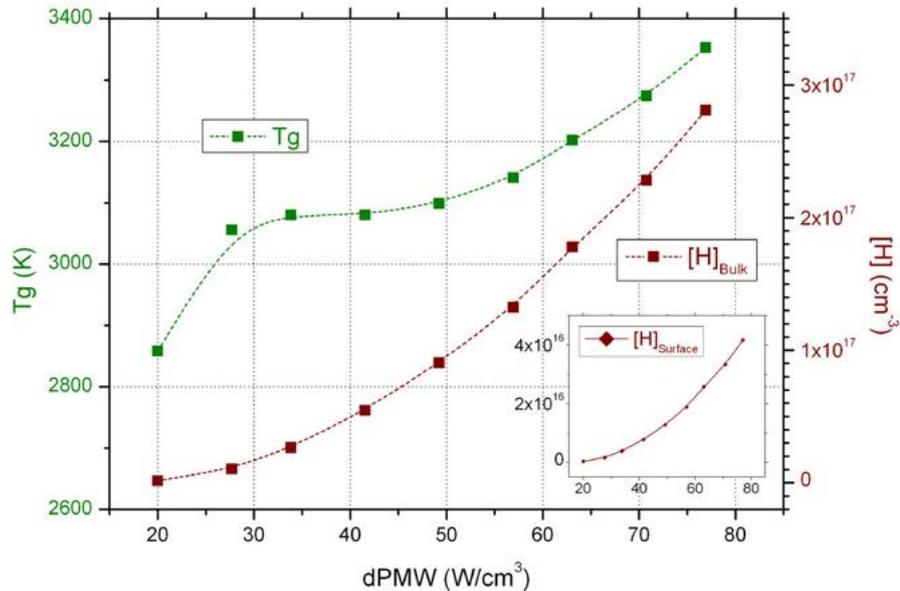


Figure 21: Evolution de la température maximale et de la densité de l'hydrogène atomique en fonction de la densité de puissance issu du modèle 2D auto-cohérent (figure insérée de la densité de H à la surface du substrat de diamant)[42].

Des études sur l'effet de la pression sur la morphologie de surface ont été rapportées pour les réacteurs à filament chaud.

Par ailleurs plusieurs études ont été menées au sein du laboratoire LSPM (ex-LIMHP) [46, 101, 120, 127] pour des dépôts entre 15 et 46 W/cm³ pour le couple pression/puissance 50mbar/1000W et 120mbar/3000W (4%CH₄ et température de substrat de 850°C). Il a en particulier été montré dans la thèse de F.Silva qu'augmenter la densité de puissance permet d'accroître sensiblement les vitesses de dépôt tout en maintenant une bonne pureté cristalline de film. L'amélioration de la qualité cristalline simultanément avec l'augmentation de la vitesse de croissance du diamant provient de la forte augmentation de la densité d'hydrogène atomique à la surface.

Les études menées par Li et al. [16] à des températures de substrat plus élevées que celles généralement utilisées au LSPM (1150°C) sont venues confirmer ces résultats [46, 101, 120, 127]. Ainsi ces auteurs ont montré que la vitesse de dépôt du diamant

polycristallin augmente de façon exponentielle (voir Figure 22) avec le couple puissance/pression (température de substrat 1150°C, débit gazeux 300sccm, temps de dépôt 4 heures, pression varie de 65 à 160 mbar), la qualité des dépôts s'améliore avec également l'augmentation de la pression. Ces auteurs constatent qu'en outre une pression de dépôt minimale est nécessaire pour que de gros cristaux à la surface du dépôt apparaissent. En dessous de cette pression, une structure graphitique nanocristalline est mise en évidence.

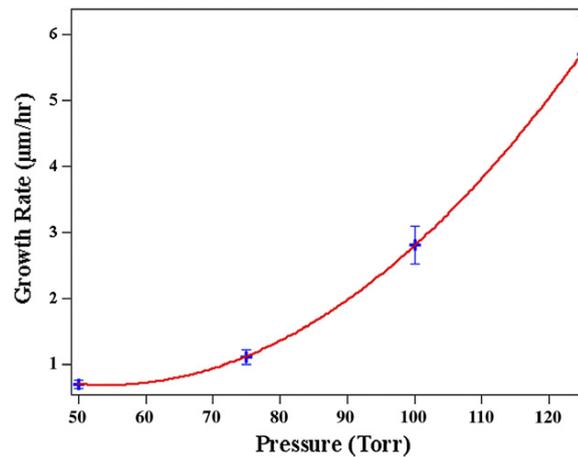


Figure 22: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du couple pression/puissance[16].

Ainsi clairement, l'augmentation de la densité de puissance dès qu'elle est supérieure à 15 W/cm³ (50mbar/1000W) contrôle la température du gaz (paramètre clef de la production de l'hydrogène atomique et du radical méthyle), et en conséquence augmente la vitesse et la qualité cristalline du dépôt.

5.3.INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT

D'après les travaux effectués dans différents types de réacteurs, la vitesse de croissance varie fortement avec la température du substrat [33, 128-130].

Ainsi, les résultats reportés dans la littérature montrent que dans la gamme de température de substrat comprise entre 600°C et 1200°C les films de diamant ont une bonne qualité cristalline. Au-delà de cette limite la qualité cristalline du diamant se dégrade avec l'apparition de phases non diamant et la formation de graphite microcristallin. De plus, en milieu H₂/CH₄, travailler à une température inférieure à 600°C conduit à la formation de carbone amorphe et à des vitesses de croissance faibles

[34, 88, 129, 131-135]. L'utilisation d'oxygène en faible quantité dans le gaz permet par ailleurs, de déposer du diamant jusqu'à 300°C [124, 136], mais également jusqu'à 1500°C [137].

Bien évidemment ces limites de température varient selon la configuration du réacteur et les conditions de dépôt utilisées telles que la concentration en hydrocarbures, l'activation de la phase gazeuse (puissance) et la pression [134].

Enfin, la littérature rapporte que la vitesse de croissance du diamant présente un maximum situé entre 850 et 1000°C.

Le maximum de la vitesse de croissance du diamant a été lié par Badzian et al. [138, 139] à la température de reconstruction de la surface à laquelle le processus de désorption de l'hydrogène atomique qui laisse une plus grande concentration de sites de croissance disponible. Ainsi la diminution de la vitesse de croissance lorsque la température continue d'augmenter, pourrait être expliquée par le fait que le nombre de sites de croissance disponibles diminue.

D'autre part, deux phénomènes peuvent intervenir dans le comportement de la vitesse de croissance globale en fonction de la température de surface et une compétition entre les deux est envisageable. Les vitesses de gravure du diamant et des phases graphitiques, peuvent en effet varier en fonction de :

- La densité d'hydrogène atomique à la surface qui augmente avec la densité de puissance et diminue avec la température de surface en raison du processus de recombinaison.
- Des constantes de vitesse qui augmentent avec la température.

La température a aussi une grande influence sur la qualité des films. La baisse de la qualité des films de diamant est due :

-A haute température (>1000°C) à l'incorporation de plans graphitiques sur les plans (111) du diamant en raison de la similitude de ces plans avec le plan (0001) du graphite [140].

-A basse température (<500°C), au faible coefficient de diffusion en surface qui augmente la capture de toutes les espèces, favorisant la germination secondaire et la formation de structures amorphes [127]. En présence de forte teneur en H, ces phases peuvent cependant être gravées par l'hydrogène atomique.

Au LSPM, les travaux réalisés notamment dans le cadre de la thèse de F.Silva [141] (voir Figure 24) à une densité de puissance de 23 W/cm³ (70mbar/1500W) montrent qu'il n'y a pas de maximum dans la gamme de température allant de 800°C à 950°C. L'absence de cet optimum est attribuée à la forte densité d'hydrogène atomique à la surface ($\approx 6 \times 10^{15}$ cm⁻³ à 70mbar/1500W) qui augmente d'une part avec la pression et d'autre part avec la puissance.

Indépendamment de la méthode de dépôt, et pour un pourcentage de méthane raisonnable, les faces octaédriques (111) des cristaux sont dominantes à faible température. Avec l'augmentation de la température, la morphologie évolue vers des faces cubiques (100) et octaédriques (111) puis seulement vers des faces cubiques (100) et enfin à une forme sphérique à une température très élevée [32, 34, 131, 142-158].

La Figure 23 établie par B.V. Spitsyn et al.[145] à l'aide de micrographie de cristaux isolés et par une méthode morphométrique, a permis de connaître la variation des vitesses de croissance des plans (100) et (111) en fonction de la température de surface.

Clairement la vitesse de croissance à la fois des plans (100) et (111) augmente avec la pression ainsi que l'optimum (0,28 µm/h à 16 hPa et 1,32 µm/h à 216 hPa) qui se déplace vers des températures de substrat plus hautes, cet accroissement de vitesse étant souvent associé à une baisse de la qualité cristalline, Le décalage de l'optimum de la vitesse de croissance vers les plus hautes températures pourrait être dû à une température de reconstruction de surface repoussée vers des valeurs plus élevées lorsque la pression augmente [145].

Ces résultats montrent donc clairement que la variation de la température a une influence importante sur la vitesse de croissance des plans (100) et (111) donc sur la morphologie finale des cristaux de diamant.

Ces tendances de changement de la morphologie, validée au sein du LSPM dans le cadre de la thèse de F.Silva [127], dépend cependant également d'autres paramètres de dépôt tels que la concentration en hydrocarbures dans la phase gazeuse.

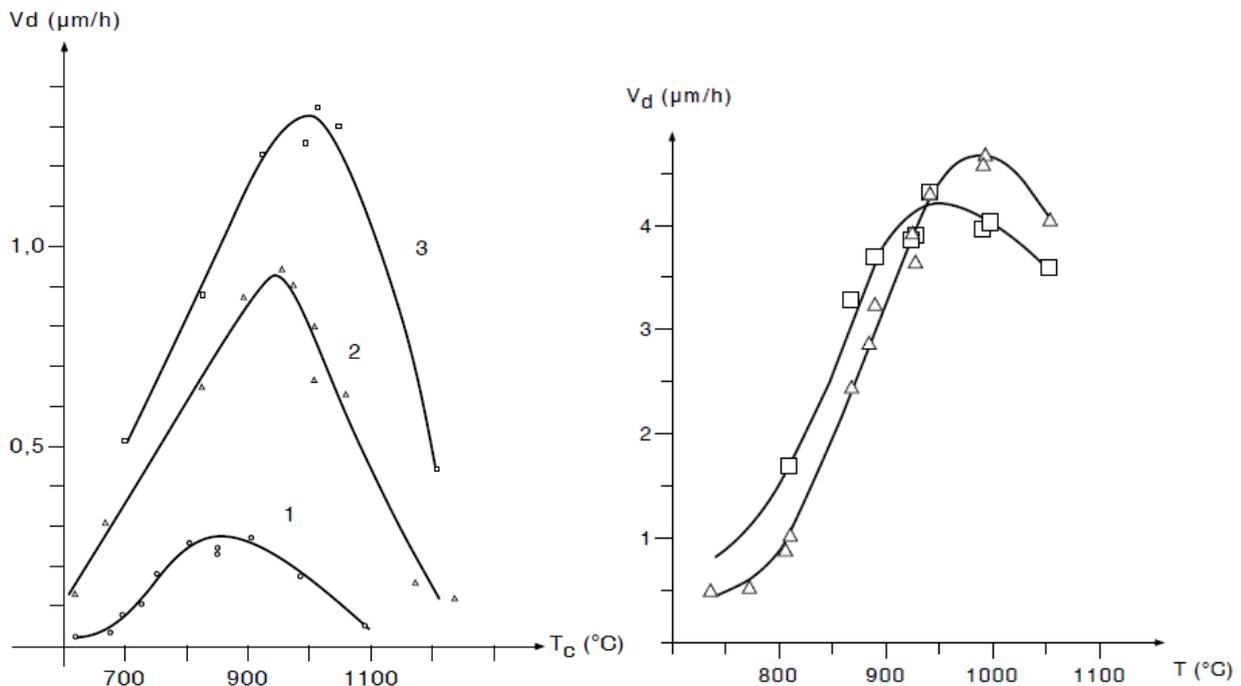


Figure 23: (à gauche) dépendance en température de la vitesse de croissance homoépitaxiale de substrats de diamant naturel orientés (111) pour des pressions totales de : (1) 16, (2) 88 et (3) 216 hPa [145]. (à droite) détermination de la vitesse de croissance des plans (100), indiquée par les carrés, et des plans (111), indiqués par des triangles, déterminée par morphométrie sur cristaux isolés synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur, à 88 hPa sur substrat de cuivre [145].

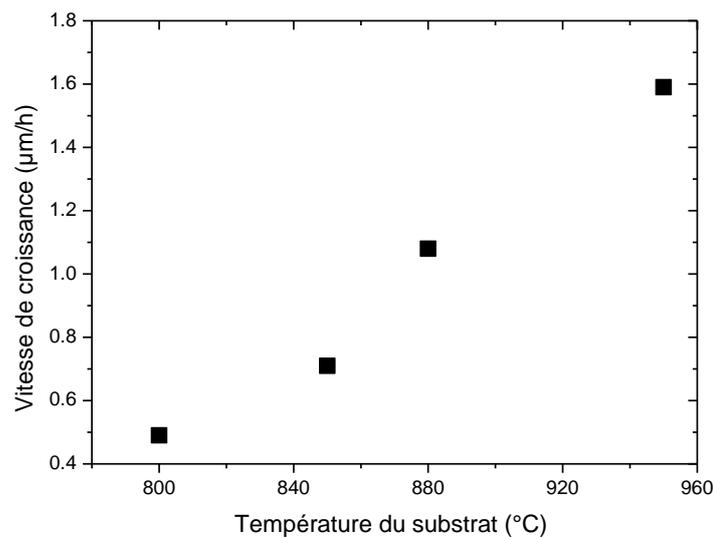


Figure 24: influence de la température du substrat sur la vitesse de croissance pour un couple de pression/puissance 70mbar/1500W, 5% CH_4 .

5.4. INFLUENCE DU POURCENTAGE DE CH₄

La qualité cristalline du diamant et sa vitesse de croissance dépendent fortement de la composition de la phase gazeuse ainsi que du type de réacteur de dépôt utilisé. Le précurseur carboné le plus fréquemment utilisé est le méthane et la vitesse de croissance du diamant est fortement liée à la teneur de ce dernier via le radical méthyle.

L'influence de l'augmentation du pourcentage de méthane dans la phase gazeuse a pour effet d'accroître la vitesse de dépôt des films de diamant. La vitesse de croissance du diamant présente par contre un optimum qui dépend fortement de l'activation de la phase gazeuse (par le biais de la concentration en hydrogène atomique), et de la température de surface (voir Figure 25). Si on augmente très fortement la teneur en méthane à densité de puissance constante (couple pression/puissance) la vitesse de croissance diminue et on observe une diminution de la qualité cristalline [16, 41, 120, 127, 136, 138, 139, 143].

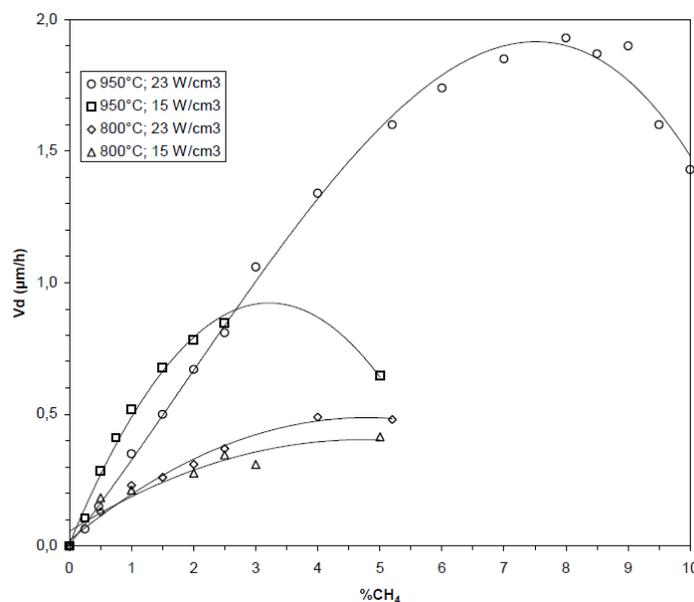


Figure 25: influence de la concentration en méthane dans la phase gazeuse sur la vitesse de croissance pour des températures de 800 et 950°C, pour des densité de puissance de 15 (50hPa/1000W) et 23 W/cm³ (70hPa/1500W) [120, 127].

Cette augmentation de la vitesse de dépôt du diamant est liée à une élévation de la densité en radical méthyle (précurseur de dépôt) à la surface du substrat. A une densité d'hydrogène constante, cette augmentation favorise une germination secondaire ce qui

accroît la densité de joints de grains dans les films de diamant, zones où sont localisées les phases non-diamant.

La diminution de la vitesse de dépôt provient de la gravure des phases non-diamant par l'hydrogène atomique et de l'occupation par ces phases non-diamant des sites de croissance du diamant.

Ces résultats présentés sur la Figure 26 montrent que dans des conditions standards de dépôt de diamant (Une température de substrat pouvant varier de 700 à 1000°C, une pression de 10 à 30 mbar et une puissance micro-onde de 300-1000W).

La vitesse de croissance du diamant monocristallin (sur un substrat HPHT (100)) croît de manière sensiblement linéaire avec la concentration en méthane [159-162].

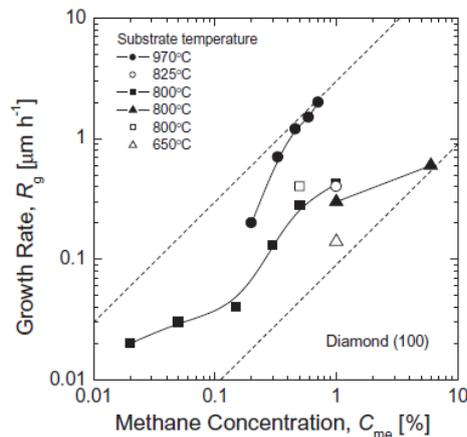


Figure 26: Croissance homo-épitaxiale de films de diamant (100) en fonction de la concentration du méthane. Selon les auteurs différentes températures de substrat sont utilisées (● Chu et al.[160]; ○ Kasu et al.[163]; ■ Takeuchi et al.[162]; ▲ Tsuno et al [161] ; □ Hayashi et al.[159] et △ Kasu et al.[163]).

De plus, une forte teneur en méthane favorise la croissance suivant l'orientation (100) mais produit aussi des phases graphitiques. Les expériences menées par Kobashi et al. [143, 164] à une température de substrat de 800°C et une pression de 40 mbar, pour des concentrations de méthane <0,4%, ont montré que les faces (111) sont dominantes sur la surface du diamant polycristallin. Mais pour des concentrations en méthane de 0,4 à 1,2% en volume, les faces (100) dominent la morphologie du cristal. Enfin, pour des concentrations en méthane supérieures, la surface du diamant apparaît sans structure.

5.5. INFLUENCE DU DÉBIT INJECTÉ

L'étude de l'effet du débit a été beaucoup étudié sur les réacteurs HFCVD qui rappellent le fonctionnement dans des conditions peu énergétiques. Des études menées par Singh et al. [165] et Yu et al. [166] sur un réacteur HFCVD (1.5% CH₄, température substrat de 1123K et température filament de 2223K, temps de dépôt de 4 heures) montrent que la vitesse de croissance du diamant croît avec l'augmentation du débit gazeux jusqu'à 800 sccm puis elle se stabilise. Ces auteurs concluent que l'élévation du débit de gaz peut augmenter le transport des espèces de gaz à la surface du substrat et par conséquent accroître la vitesse de croissance.

Pour le même type de réacteur, Kondoh et al. [167] ont montré, suite à une étude sur une gamme de débit gazeux de 100 à 5000 sccm que la morphologie de la surface commence à se détériorer à partir de 300 sccm (un débit de 5000 sccm ne donnant lieu à aucun dépôt).

En travaillant sur une gamme de débit total du mélange gazeux H₂/CH₄ de 30 à 500 sccm (40 hPa/1000 W) dans un réacteur CVD assisté par plasma micro-ondes, Chen et al. [17] ont pu constater que la morphologie du dépôt de diamant est très influencé par le débit total. En effet, ils obtiennent du diamant microcristallin à faible débit de gaz (de 30 à 300 sccm) et du diamant nanocristallin sous forme de chou-fleur pour des débits supérieurs à 300 sccm. L'influence du débit sur la vitesse de croissance n'est pas très importante.

Les simulations faite par Celi et al [168, 169] pour modéliser la convection au-dessus des substrats à différents débits de gaz (de 25 à 800 sccm), montrent que le rapport entre la convection et la diffusion de matière détermine la concentration des espèces carbonées lourdes. A débit élevé, la diffusion et la convection sont toutes les deux importantes. L'hydrogène atomique n'est pas sensible au changement du flux gazeux total, tandis que les espèces carbonées plus lourdes sont sensibles à la structure d'écoulement du gaz. Le flux des espèces carbonées à la surface du diamant est supérieur lorsqu'un fort débit de gaz est utilisé. Celi et al. suggère que les changements de flux d'espèces contenant du carbone avec le débit de gaz sont responsables des changements dans la morphologie des films de diamant déposés. De même, le dépôt de films de diamant nanocristallin à débit élevé dans ces expériences peut être attribué à

l'augmentation de la concentration de carbone contenant des espèces qui favorisent la nucléation secondaire.

Kröger et al [170] ont étudié l'effet de la convection forcée sur la croissance du diamant dans un réacteur HFCVD (pression de 25 hPa) jusqu'à des vitesses de gaz allant jusqu'à 2200m/s. Un modèle très simplifié a été mis en place (cinétique chimique à 4 espèces et 3 réactions). Afin de pouvoir apprécier l'effet de l'écoulement sur le transport des espèces, la puissance du filament a été contrôlée afin de maintenir une température constante, quel que soit le débit de gaz utilisé. L'épaisseur de la couche limite pour H et CH₃ passe de 3 mm à une vitesse de gaz de 500 sccm, à 1 mm pour une vitesse supérieure à 1000 m/s (voir Figure 27). La convection permet donc d'accroître la concentration de H près de la surface, entraînant conjointement une augmentation du radical méthyle via la réaction $H + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2$.

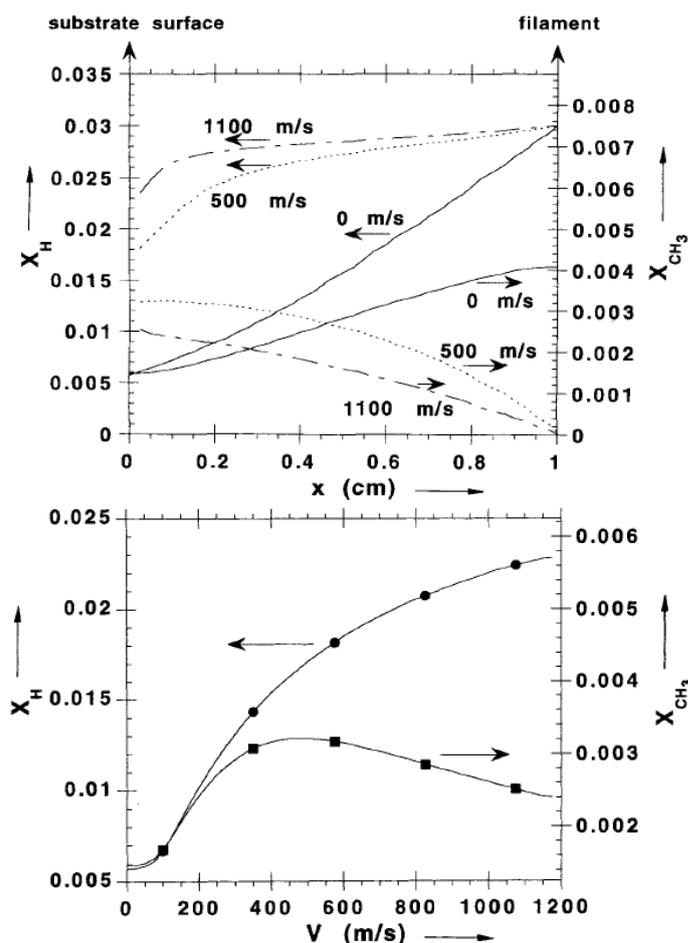


Figure 27: Simulation numérique de l'effet de la convection forcée sur (à gauche) concentration de H et CH₃ entre le filament et le substrat et (à droite) la concentration de H et CH₃ à la surface du substrat [170].

L'observation de la Figure 27 nous permet aussi de constater qu'il existe une vitesse de gaz optimale pour la production du radical méthyle elle est ici de l'ordre de 500 m/s. Ce maximum est expliqué par le fait que l'équilibre thermodynamique partiel ($H + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2$), classiquement atteint lors d'un transport diffusif, est rompu lorsque les temps de séjour des espèces deviennent trop court (typiquement lorsqu'il devient inférieur à 10^{-4} - 10^{-5} s). L'augmentation du débit au-delà de la valeur optimale entraîne donc une diminution de la vitesse de croissance. Dans une étude expérimentale plus récente, la même équipe [171] confirme l'existence d'une vitesse optimale (≈ 600 m/s) permettant d'obtenir une vitesse de croissance maximale à 25 mbar (voir Figure 28).

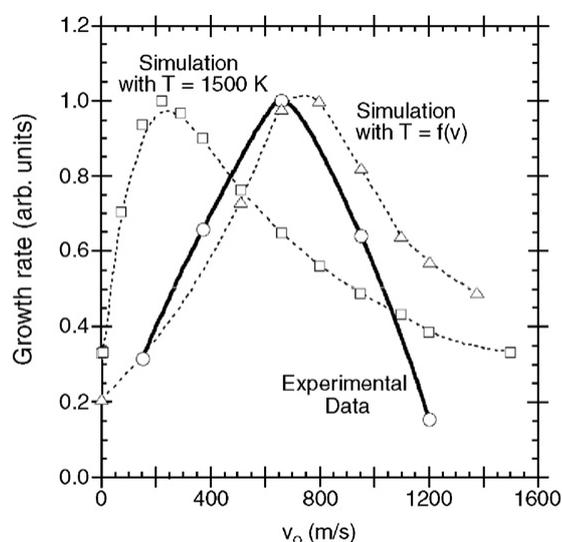


Figure 28: Evolution de la vitesse de croissance expérimentale dans un réacteur HFCVD en fonction de la vitesse d'écoulement[171].

La vitesse d'écoulement n'est pas le seul paramètre influençant la production de H. En effet, le diamètre D du filament agit directement sur la décomposition de H_2 . On pourrait penser que cette production est proportionnelle à la surface du filament (et donc à D^2), cependant l'expérience montre une dépendance simplement linéaire avec D . Le nombre de Reynolds défini par $Re = V.D/\nu$ (où V désigne la vitesse du gaz, D le diamètre du filament et ν la viscosité cinématique du gaz) permet de quantifier l'écoulement.

On observe sur la Figure 10 une évolution linéaire de la concentration d'hydrogène atomique dans le réacteur en fonction du nombre de Reynolds qui reflète l'influence de la vitesse du gaz mais également du diamètre de filament.

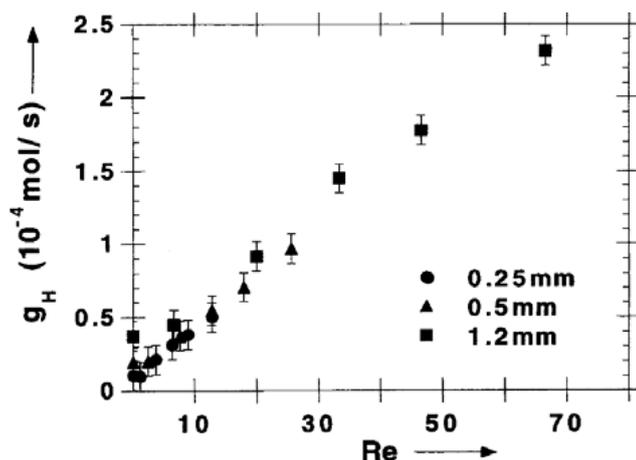


Figure 29: Evolution de la production d'hydrogène atomique en fonction du nombre de Reynolds ($V.D/v$) pour un filament de tungstène (Température du filament : 2500 K, P : 25 mbar). Le constante D désigne ici le diamètre du filament [170].

Ce résultat montre que l'on peut augmenter la production H en agissant sur l'écoulement mais également sur le diamètre du filament

Ralchenko et al. [172] ont effectué des dépôts à 133 hPa et 5kW sur un réacteur micro-ondes ASTeX-PDS19 avec un débit variant de 60 à 1000 sccm et une fraction molaire de 2,5% de CH_4 . La vitesse la plus importante ($5 \mu\text{m/h}$) a été trouvée à un débit gazeux d'environ 300 sccm (voir Figure 30).

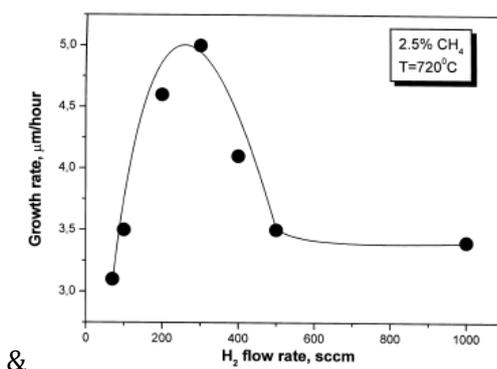


Figure 30: Dépendance de vitesse de dépôt en fonction du débit totale du mélange H_2/CH_4 [172].

Ces différents résultats montrent clairement qu'il y a une grande influence du débit sur la vitesse et la qualité du dépôt. Cependant nous n'avons pas une tendance claire par

rapport de cette influence car elle change beaucoup d'un réacteur à un autre, et suivant les conditions opératoires.

Les résultats obtenus par Anger [41] dans le cadre de sa thèse menée au LSPM de 1990 à 1994 sur l'ancien réacteur Belljar fonctionnant à basse densité de puissance ($<15\text{W}/\text{cm}^3$) indiquent qu'une multiplication du débit total par un facteur 2, entraîne une faible évolution de la vitesse de croissance ($<20\%$) sans aucune modification de la morphologie des films.

5.6.CONCLUSION

Cette analyse bibliographique a été établie afin de connaître l'influence des paramètres clés du procédé sur la qualité, la morphologie, la texture et la vitesse de croissance des films dans notre réacteur. Cette étude nous aidera à expliquer les résultats de l'étude paramétrique que nous allons mener à haute densité de puissance (200mbar/3000W) (voir chapitre IV).

1. Seino, Y., N. Hida, and S. Nagai, *Mechanical properties of diamond thin films prepared by chemical vapour deposition*. Journal of Materials Science Letters, 1992. **11**(8): p. 515-17.
2. <Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications (H. O. Pierson).pdf>.
3. Qadri, S.B., et al., *Thermal expansion of chemical vapor deposition grown diamond films*, in *Thin Solid Films*, W.D.C.U.S.A. Us Naval Res. Lab, Editor 1993: Switzerland. p. 103-5.
4. <Properties, Growth and Applications of Diamond (M. H. Nazaré; 2001).pdf>.
5. Isberg, J., et al., *Temperature dependence of hole drift mobility in high-purity single-crystal CVD diamond*. physica status solidi (a), 2005. **202**(11): p. 2194-2198.
6. Isberg, J., et al., *High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond*. Science, 2002. **297**(5587): p. 1670-2.
7. Nava, F., et al., *ELECTRON EFFECTIVE MASSES AND LATTICE SCATTERING IN NATURAL DIAMOND*. Solid State Communications, 1980. **33**(4): p. 475-477.
8. Butler, J.E., et al., *Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping*. Semiconductor Science and Technology, 2003. **18**(3): p. S67-S71.
9. Clark, C.D., P.J. Dean, and P.V. Harris, *INTRINSIC EDGE ABSORPTION IN DIAMOND*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1964. **277**(1370): p. 312-+.
10. Dischler, B. and C. Wild, *Low-pressure synthetic diamond: manufacturing and applications*1998: Springer.
11. Davies, G. and INSPEC, *Properties and growth of diamond*1994: INSPEC, the Institution of Electrical Engineers.
12. Spear, K.E., *Diamond - Ceramic Coating of the Future*. Journal of American Ceramic Society, 1989. **72**(2): p. 171-91.
13. Issaoui, R., *Elaboration de films épais de diamant monocristallin dopé au bore par MPACVD pour la réalisation de substrat de diamant p+*, 2011, PARIS 13: Villetaneuse.
14. Gicquel, A., et al., *Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD*, in *Comprehensive Hard Materials (To be published)*2013.
15. Kweon, D.W., J.Y. Lee, and D.H. Kim, *The growth-kinetics of diamond films deposited by hot-filament chemical vapor-deposition*. Journal of Applied Physics, 1991. **69**(12): p. 8329-8335.
16. Li, X., et al., *Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD*. Diamond and Related Materials, 2006. **15**(11-12): p. 1784-1788.
17. Chen, W., et al., *Effects of gas flow rate on diamond deposition in a microwave plasma reactor*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1970-1975.
18. Vandenbulcke, L. and M.I. De Barros, *Deposition, structure, mechanical properties and tribological behavior of polycrystalline to smooth fine-grained diamond coatings*. Surface & Coatings Technology, 2001. **146**: p. 417-424.
19. May, P.W., *CVD diamond: A new technology for the future?* Endeavour, 1995. **19**(3): p. 101.
20. Eden, R.C., *APPLICATION OF DIAMOND SUBSTRATES FOR ADVANCED HIGH-DENSITY PACKAGING*. Diamond and Related Materials, 1993. **2**(5-7): p. 1051-1058.
21. Pinault-Thaury, M.A., et al., *Phosphorus donor incorporation in (100) homoepitaxial diamond: Role of the lateral growth*. Journal of Crystal Growth, 2011. **335**(1): p. 31-36.
22. Gheeraert, É., *Écrans de diamant* in *Dossier Pour la Science* 2002.
23. Gicquel, A., *Le diamant métastable : Matériau stratégique ?*, 1996, CNRS: Villetaneuse.
24. Seal, M., *Applications exploiting the extreme properties of diamonds*. Material Science and Engineering B, 1992. **11**: p. 167-171.
25. Tranchant, N., et al., *High mobility single crystal diamond detectors for dosimetry: Application to radiotherapy*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(7-10): p. 1297-1301.

26. Angus, J.C., et al., *Conducting diamond electrodes: Applications in electrochemistry*. New Diamond and Frontier Carbon Technology, 1999. **9**(3): p. 175-187.
27. Bergonzo, P., et al., *CVD diamond for radiation detection devices*. Diamond and Related Materials, 2001. **10**(3-7): p. 631-638.
28. Bénédic, F., et al., *Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(4-5): p. 804-808.
29. Liu, H. and D.S. Dandy, *Diamond chemical vapor deposition*. Materials Science and Process Technology 1995, New Jersey: Noyes Publications. 195.
30. Gicquel, A. and P. Bradu, *Du diamant naturel au diamant de synthèse*, in *Revue du palais de la Découverte* 1997.
31. Suzuki, K., et al., *GROWTH OF DIAMOND THIN-FILMS BY DC PLASMA CHEMICAL VAPOR-DEPOSITION*. Applied Physics Letters, 1987. **50**(12): p. 728-729.
32. Baik, Y.-J. and K.Y. Eun, *Shape changes during growth of diamond particles and films synthesized from CH₄-H₂-(O₂) by tungsten-filament chemical vapor deposition*. Surface and Coatings Technology, 1991. **47**: p. 545-552.
33. Hayashi, Y., W. Drawl, and R. Messier, *Temperature-dependence of nucleation density of chemical vapor-deposition diamond*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 1992. **31**(2B): p. L193-L196.
34. Matsumoto, S., et al., *Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas*. Journal of Materials Science, 1982. **V17**(11): p. 3106-3112.
35. Matsumoto, S., et al., *VAPOR-DEPOSITION OF DIAMOND PARTICLES FROM METHANE*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, 1982. **21**(4): p. L183-L185.
36. Hsu, W.L., et al., *MOLECULAR-BEAM MASS-SPECTROMETRY STUDIES OF CHEMICAL-VAPOR-DEPOSITION OF DIAMOND*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1994. **33**(4B): p. 2231-2239.
37. Vandenbulcke, L., P. Bou, and G. Moreau, *On the control of diamond deposition structure and morphology*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(10): p. 2985-91.
38. Bou, P., L. Vandenbulcke, and R. Herbin, *Plasma diamond deposition from CH₄/H₂/(-O₂/-Ar) in relation to kinetic calculations*. Diamond and Related Materials, 1992. **1**(9): p. 933-44.
39. Bou, P., J.C. Boettner, and L. Vandenbulcke, *Kinetic calculations in plasmas used for diamond deposition* Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1992. **31**(5A): p. 1505-1513.
40. Balestrino, G., et al., *GROWTH OF DIAMOND FILMS - GENERAL CORRELATION BETWEEN FILM MORPHOLOGY AND PLASMA EMISSION-SPECTRA*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(8): p. 879-881.
41. Anger, E., *Elaboration de couches minces de diamant par MPACVD*, 1994, Paris XIII: France. p. 258.
42. Hassouni, K., F. Silva, and A. Gicquel, *Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(15): p. 153001.
43. Hassouni, K., et al., *Modeling of H₂ and H₂/CH₄ Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1998. **18**(3): p. 325-362.
44. Hassouni, K., et al., *Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure H₂ plasmas used in diamond MPACVD processes*. Plasma Sources Science and Technology, 1999. **8**(3): p. 494-512.
45. Gicquel, A., et al., *Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency*. Chemical Physics, 2012. **398**(0): p. 239-247.
46. Gicquel, A., F. Silva, and K. Hassouni, *Diamond Growth Mechanisms in Various Environments*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(6): p. 2218-2226.
47. Lombardi, G., et al., *Study of an H₂/CH₄ moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition: modelling and IR tuneable diode laser diagnostic*. Plasma Sources Science and Technology, 2005. **14**(3): p. 440-450.

48. Ashfold, M.N.R., et al., *Unravelling aspects of the gas phase chemistry involved in diamond chemical vapour deposition*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2001. **3**: p. 3471 - 3485.
49. Tsuda, M., M. Nakajima, and S. Oikawa, *Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH₄-H₂*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(19): p. 5780-5783.
50. Silva, F., et al., *Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(36): p. 364202.
51. Goodwin, D.G. and G.G. Gavillet, *Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(12): p. 6393-6400.
52. Dandy, D.S. and M.E. Coltrin, *Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(5): p. 3102-3113.
53. Connell, L.L., et al., *Spatially-Resolved Atomic-Hydrogen Concentrations and Molecular-Hydrogen Temperature Profiles in the Chemical-Vapor-Deposition of Diamond*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(6): p. 3622-3634.
54. Harris, S.J., A.M. Weiner, and T.A. Perry, *Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth*. Applied Physics Letters, 1988. **53**(17): p. 1605-1607.
55. Krasnoperov, L.N., et al., *Heterogeneous reactions of H atoms and CH₃ radicals with a diamond surface in the 300-1133 K temperature range*. J. Phys. Chem., 1993. **97**(45): p. 11787-11796.
56. Ruf, B., et al., *Simulation of reactive flow in filament-assisted diamond growth including hydrogen surface chemistry*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(9): p. 7256-7263.
57. Harris, S.J. and A.M. Weiner, *Reaction kinetics on diamond: Measurement of H atom destruction rates*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(2): p. 1022-1026.
58. Thoms, B.D., et al., *Adsorption and Abstraction of Hydrogen on Polycrystalline Diamond*. Journal of Chemical Physics, 1994. **100**(11): p. 8425-8431.
59. Gat, R. and J.C. Angus, *HYDROGEN-ATOM RECOMBINATION ON TUNGSTEN AND DIAMOND IN HOT-FILAMENT ASSISTED DEPOSITION OF DIAMOND*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(10): p. 5981-5989.
60. Goodwin, D.G., *Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(11): p. 6888-6894.
61. Celii, F.G., et al., *Infrared Detection of Gaseous Species During the Filament-Assisted Growth of Diamond*. Applied Physics Letters, 1988. **52**(24): p. 2043-2045.
62. McMaster, M.C., et al., *Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**(7): p. 1000-1008.
63. Harris, S.J. and A.M. Weiner, *Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth*. Journal of Applied Physics, 1990. **67**(10): p. 6520-6526.
64. Hsu, W.L., *Mole fractions of H, CH₃, and other species during filament-assisted diamond growth*. Applied Physics Letters, 1991. **59**(12): p. 1427-1429.
65. Hsu, W.L. *Quantitative analysis of the gaseous composition during filament-assisted diamond growth*. in *Diamond and Related Materials*. 1991. Pennington, NJ: A J. Purdes, K. E. Spear, B. S. Meyerson, M. Yoder, R. Davis and J. C. Angus.
66. McMaster, M.C., et al., *Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemical-vapor-deposition reactor*. Journal of Applied Physics, 1994. **76**(11): p. 7567-7577.
67. Toyoda, H., et al., *ULTRAVIOLET SPECTROSCOPY OF GASEOUS SPECIES IN A HOT-FILAMENT DIAMOND DEPOSITION SYSTEM WHEN C₂H₂ AND H₂ ARE THE INPUT GASES*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(6): p. 3142-3150.
68. Schäfer, L., et al., *Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond*. Applied Physics Letters, 1991. **58**(6): p. 571-573.
69. Hsu, W.L., *Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition : Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interaction?* Journal of Applied Physics, 1992. **72**(7): p. 3102-3109.
70. Martin, L.R. and M.W. Hill, *A flow-tube study of diamond film growth: methane versus acetylene*. Journal of Materials Science Letters, 1990. **9**(6): p. 621-623.

71. Goodwin, D.G. and J.E. Butler, *Theory of Diamond Chemical Vapor Deposition*, in *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, G.P. M.A. Prelas, and L.K. Bigelow, Editor 1997, Marcel Dekker, Inc.: NY. p. 527-581
72. D'Evelyn, M.P., et al., *Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition: carbon-13 studies*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(3): p. 1528-30.
73. Harris, S.J. and D.N. Belton, *Diamond growth on a (100)-type step*, in *Thin Solid Films*, G.M.R.L.W.M.I.U.S.A. Dept. of Phys. Chem, Editor 1992: Switzerland. p. 193-200.
74. Harris, S.J. and A.M. Weiner, *Diamond growth rates versus acetylene concentrations*. Thin Solid Films, 1992. **212**: p. 201-205.
75. Yarbrough, W.A., K. Tankala, and T. DebRoy, *Diamond growth with locally supplied methane and acetylene*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(2): p. 379-383.
76. Chu, C.J., et al., *Mechanism of diamond growth by chemical vapor-deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces - c-13 studies*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(3): p. 1695-1705.
77. Harris, S.J. and D.G. Goodwin, *Growth on the reconstructed diamond (100) surface*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(1): p. 23-28.
78. Harris, S.J., *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(23): p. 2298-2300.
79. Butler, J.E. and R.L. Woodin, *Thin-Film Diamond Growth Mechanisms*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1993. **342**(1664): p. 209-224.
80. Owano, T.G. and C.H. Kruger, *Parametric study of atmospheric-pressure diamond synthesis with an inductively coupled plasma torch*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1993. **13**(3): p. 433-446.
81. Glumac, N.G. and D.G. Goodwin, *Diamond growth in a novel low pressure flame*. Applied Physics Letters, 1992. **60**(21): p. 2695-2696.
82. Stalder, K.R. and R.L. Sharpless, *Plasma properties of a hydrocarbon arcjet used in the plasma deposition of diamond thin films*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(12): p. 6187-6190.
83. Matsui, Y., et al., *Flame Structure and Diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch*. Jap. J. appl. Phys., 1989. **28**: p. 1718.
84. Owano, T.G., et al. in *New Diamond Science and Technology*. 1991. Pittsburgh: Materials Research Society.
85. Glumac, N.G. and D.G. Goodwin, *Diamond synthesis in a low-pressure flat flame*, in *Thin Solid Films*, E. Div. of and C.I.o.T.P.C.A.U.S.A. Appl. Sci, Editors. 1992: Switzerland. p. 122-6.
86. Silva, F., et al., *High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth*. Diamond and Related Materials, 2009. **18**(5-8): p. 682-697.
87. Angus, J.C., et al., *Transport nucleation process in the vapor growth of diamond*, in *DARPA University Research Initiation Grant* 1991.
88. Kamo, M., et al., *Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma*. Journal of Crystal Growth, 1983. **62**: p. 642-644.
89. Li, D.M., et al., *Diamond deposition by coiled and grid filaments using high methane concentrations*. Diamond and Related Materials, 1996. **5**(3-5): p. 350-353.
90. Griesser, M., et al., *CHARACTERIZATION OF TANTALUM IMPURITIES IN HOT-FILAMENT DIAMOND LAYERS*. Diamond and Related Materials, 1994. **3**(4-6): p. 638-644.
91. Chen, K.-H., et al., *Temperature and concentration distribution of H₂ and H atoms in hot-filament chemical-vapor deposition of diamond*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(3): p. 1485-1493.
92. Hsu, W.L. and D.M. Tung, *APPLICATION OF MOLECULAR-BEAM MASS-SPECTROMETRY TO CHEMICAL VAPOR-DEPOSITION STUDIES*. Review of Scientific Instruments, 1992. **63**(9): p. 4138-4148.

93. Bachmann, P.K., et al. *Diamond nucleation and growth in bell jar microwave plasma CVD reactor*. in *Diamond and Diamond-Like Materials Synthesis : Extended Abstracts*. 1988. Pittsburgh: Material Research Society.
94. Rau, H. and F. Picht, *RATE LIMITATION IN LOW-PRESSURE DIAMOND GROWTH*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(4): p. 934-939.
95. Gicquel, A., et al., *Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor*. Diamond and Related Materials, 1994. **3**(4): p. 581-586.
96. Gicquel, A., et al. *Model predictions in a diamond MPACVD reactor : Comparison with Experimental measurements*. in *196th Meeting of the ElectroChemical Society, VIth International Symposium on Diamond Materials*. 1999. Honolulu, Hawaii.
97. Lu, Z.P., J. Heberlien, and E. Pfender, *Process study of thermal plasma chemical vapor deposition of diamond, part II: Pressure dependence and effect of substrate pretreatment*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1992. **V12**(1): p. 55-69.
98. Kurihara, K., et al., *High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 1988. **52**(6): p. 437-438.
99. Hirose, Y. and N. Kondo. in *Japanese Journal of Applied Physics spring meeting*. 1988.
100. Janssen, G., et al., *Rapid single crystalline diamond growth by acetylene-oxygen flame deposition*. Journal of Crystal Growth, 1990. **104**(3): p. 752-757.
101. Gicquel, A., et al., *Diamond deposition in a bell-jar reactor: influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate*. Diamond and Related Materials, 1993. **2**(2-4): p. 417-424.
102. Achard, J., et al., *High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(20): p. 6175-6188.
103. Brinza, O., et al., *Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime*. physica status solidi (a), 2008. **205**(9): p. 2114-2120.
104. Tallaire, A., *Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance*, 2005, Paris 13.
105. Plassys. <http://www.plassys.com/>. Available from: <http://www.plassys.com/>.
106. Scott, C.D., et al., *Determining electron temperature and density in a hydrogen microwave plasma* Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1996. **10**(3): p. 426-435.
107. Hassouni, K., et al., *Non-Maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H₂ plasmas*. Surface and Coatings Technology, 1997. **97**(1-3): p. 391-403.
108. Duten, X., *Etude spectroscopique et modélisation de réacteurs de dépôt de films de diamant par plasma micro-onde, fonctionnant en régime continu et impulsional* 2000, Université de Paris 11, Orsay, FRANCE.
109. Hassouni, K., et al., *Investigation of chemical kinetics and energy transfer in a pulsed microwave H₂/CH₄ plasma*. Plasma Sources Science and Technology, 2001. **10**: p. 61-75.
110. Lombardi, G., et al., *Effects of Pulsed Microwave Plasmas on Diamond Deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **150**(5): p. C311-C319.
111. Mohasseb, F., *Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par des plasmas micro-ondes de CH₄/H₂/Ar*, 2004, Paris 13.
112. Lombardi, G., et al., *Spectroscopic diagnostics and modeling of Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(11): p. 6739-6751.
113. Gicquel, A., et al., *Ground state and excited state H-atom temperatures in a microwave plasma diamond deposition reactor*. Journal de physique III, 1996. **6**: p. 1167-1180.
114. Breton, Y., in *Sciences pour l'ingénieur* 1997, paris XIII: Paris.
115. Hassouni, K., T.A. Grotjohn, and A. Gicquel, *Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor* Journal of Applied Physics, 1999. **86**(1): p. 134-151.
116. Gicquel, A., et al., *Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy*. Diamond and Related Materials, 1996. **5**(3-5): p. 366-372.

117. Gicquel, A., et al., *Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(12): p. 7504-7521.
118. Gicquel, A., et al., *New driving parameters for diamond deposition reactors: pulsed mode versus continuous mode*. Materials Research, 2003. **6**: p. 25-37.
119. Gicquel, A., et al. *Laser in synthesis, Characterization, and Processing of Diamond*. in *SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 1998. Tashkent, Uzbekistan.
120. Gicquel, A., et al., *CVD diamond films: from growth to applications*. Current Applied Physics, 2001. **1**(6): p. 479-496.
121. Lombardi, G., *Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H₂/CH₄ et Ar/H₂/CH₄ utilisés pour le dépôt de diamant*, 2003, Université Paris Sud - Paris XI
122. Derkaoui, N., *Etude des plasmas micro-ondes de dépôt de diamant intrinsèque et dopé au bore à haute densité de puissance*, in *LSPM-CNRS2012*, PARIS XIII: Paris.
123. Bou, P., J.C. Boettner, and L. Vandenbulcke, *Kinetics of chemical-reactions in hydrocarbon-hydrogen plasmas for diamond deposition*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1992. **31**(9A): p. 2931-2936.
124. Rats, D., et al., *Pressure influence on the diamond deposition domain from various C · H · O(-Ar)-containing gaseous mixtures*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**(3): p. 207-215.
125. Silva, F., et al., *Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density*. Diamond and Related Materials, 1996. **5**(3-5): p. 338-344.
126. Leeds, S.M., et al., *Molecular beam mass spectrometry studies of the gas-phase chemistry occurring during microwave plasma assisted chemical vapour deposition of diamond*. Diamond and Related Materials, 1999. **8**(8): p. 1377-1382.
127. Silva, F., *Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*, in *LIMHP-CNRS1998*, Paris XIII: Paris.
128. Haq, S., D.L. Tunnicliffe, and J.A. Savage, *Optical characterization of textured microwave CVD diamond*. Diamond and Related Materials, 1994. **3**(4-6): p. 593-7.
129. Kim, J.W., Y.J. Baik, and K.Y. Eun. *Nucleation behavior of hot filament CVD diamond*. in *Applications of Diamond Films and Related Materials*. 1991. Auburn, Alabama: Elsevier Science.
130. Gerber, J., et al., *Experimental characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on Si*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**: p. 559-562.
131. Spitsyn, B.V., L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin, *Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*. Journal of Crystal Growth, 1981. **52**(Part 1): p. 219-226.
132. Yarbrough, W.A. and R. Messier, *Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond*. Science, 1990. **247**(4943): p. 688-696.
133. Gicquel, A., et al., *Rapport de contrat DRET*, 1997, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions: Villetaneuse.
134. Zhang, Y., F. Zhang, and G. Chen, *Estimation of the minimum and maximum substrate temperatures for diamond growth from hydrogen-hydrocarbon gas mixtures*. Journal of Crystal Growth, 1994. **144**: p. 277-280.
135. Kamo, M., et al., *Effects of UV irradiation on the growth of diamond at lower temperatures*. Diamond and Related Materials, 1992. **1**: p. 104-108.
136. Liou, Y., et al., *The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(11): p. 2305-2312.
137. Chein, T. and Y. Tzeng. *High-rate deposition of diamond films in CH₄/O₂/H₂ microwave plasma*. in *Applications of Diamond Films and Related Materials : Third international Conference*. 1995.
138. Badzian, A.R. and R.C. DeVries, *Crystallization of diamond from the gas phase. Part 1*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(3): p. 385-400.

139. Badzian, A.R., et al., *Crystallization of diamond crystals and films by microwave assisted CVD. Part II*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(4): p. 531-548.
140. Badzian, A.R. and T. Badzian. *Crystallization of diamond by microwave chemical vapor deposition*. in *Science and Technology of New Diamond*. 1990. Tokyo: KTK Scientific Publishers.
141. Silva, F. and A. Gicquel, *Structural characteristics of CVD diamond films versus nitrogen impurities coupled to other deposition parameters*. Proceedings of the fifth-International Symposium on Diamond Materials, Journal of Electrochemical Society, 1998. **97-32**: p. 99-125.
142. Angus, J.C. and C.C. Hayman, *Low pressure, metastable growth of diamond and "diamond like" phases*. Science, 1988. **241**: p. 913- 921.
143. Kobashi, K., et al., *Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical vapor deposition : Morphology and growth of diamond films*. Physical Review B, 1988. **38**(6): p. 4067-4084.
144. Deryagin, B.V., et al., *Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates*. Sov. Phys. Dokl., 1976. **21**(11): p. 676-677.
145. Spitsyn, B.V. and L.L. Builov. *The growth of diamond and diamond like films from a gaz phase*. in *Diamond and diamond-like materials synthesis*. 1988. Extended abstract: M.R.S.
146. Zhu, W., A.R. Badzian, and R. Messier. *Morphological phenomena of CVD diamond (Part I)*. in *Diamond Optics III*. 1990. San Diego, California: SPIE. The International Society for Optical Engineering.
147. Specht, E.D., R.E. Clausing, and L. Heatherly, *X-ray and optical characterization of three growth morphologies of CVD diamond films*. Journal of Crystal Growth, 1991. **114**(1-2): p. 38-46.
148. Baik, Y.-J. and K.Y. Eun. *Growth shape of diamond in C-H-O system*. in *Applications of Diamond Films and Related Materials*. 1991. Auburn: Elsevier Science Publishers B.V.
149. Baik, Y.-J. and K.Y. Eun, *Texture formation of diamond film synthesized in the C-H-O system*. Thin Solid Films, 1992. **214**: p. 123-131.
150. Baik, Y.J. and K.Y. Eun, *Habit modification of gas phase synthesized particules in the C-H-O system*. Thin Solid Films, 1992. **212**: p. 156-163.
151. Baik, Y.J., K.Y. Eun, and A. Badzian. *Effect of growth plane index of polycrystalline diamond films on Raman spectrum*. in *2nd International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials*. 1993. Tokyo: MYU.
152. Clausing, R.E., L. Heatherly, and E.D. Specht, *Control of texture and defect structure for hot-filament-assisted CVD diamond films*, in *Diamond and Diamond-Like films and Coatings*, R.E. Clausing, Editor 1991, Plenum: New York. p. 611-618.
153. Ma, G.-H.M., et al. *Microstructural studies by TEM of diamond films grown by combustion flame*. in *New Diamond Science and Technology*. 1991. Washington: Material research Society.
154. Bando, K., et al. *Deposition of diamond crystal at substrate temperature lower than 500°C*. in *New Diamond Science and Technology*. 1991. Washington: Material research Society.
155. Lee, W.-S., Y.-J. Baik, and A.Y. Eun. *The morphology of diamond deposited by acetylen-oxygen torch*. in *New Diamond Science and Technology*. 1991. Washington: Material research Society.
156. Wild, C., et al., *Chemical vapour deposition and characterisation of smooth (100)- faceted diamond films*. Diamond and Related Materials, 1993. **2**: p. 158.
157. Tamor, M.A. and M.P. Everson, *On the role of penetration twins in the morphological development of vapor-grown diamond films*. Journal of Materials Research, 1994. **9**(7): p. 1839-48.
158. Barrat, S., et al., *Morphometric analysis of diamond crystals elaborated by microwave plasma assisted chemical vapour deposition: application to textured films*, in *Diamond and Related Materials*, E.d.M.N.F. Lab. de Sci. et Genie des Surfaces, Editor 1994: Switzerland. p. 520-4.

159. Hayashi, K., et al., *Homoepitaxial diamond films with large terraces*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(9): p. 1220-1222.
160. Chu, C.J., et al., *Growth kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films*. Applied Physics Letters, 1992. **61**(12): p. 1393-1395.
161. Tsuno, T., et al., *Growth rate and surface morphology of diamond homoepitaxial films on misoriented (001) substrates*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1996. **35**(9A): p. 4724-4727.
162. Takeuchi, D., et al., *Defects in Device Grade Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown with Ultra-Low CH₄/H₂ Conditions by Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition*. physica status solidi (a), 1999. **174**(1): p. 101-115.
163. Kasu, M. and N. Kobayashi, *High mobility and high crystalline-quality chemical-vapor-deposition grown homoepitaxial diamond*. Diamond and Related Materials, 2003. **12**(3-7): p. 413-417.
164. Kobashi, K., et al., *(110)-oriented diamond films synthesized by microwave chemical-vapor deposition*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(11): p. 2469-2482.
165. Singh, J., M. Vellaikal, and R. Dat, *Gas flow effects in synthesis of diamond by hot-filament chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1994. **238**(1): p. 133-40.
166. Yu, J., et al., *Enhancement of the HFCVD diamond growth process by directed gas flow*. Materials Letters, 1997. **32**(2-3): p. 143-146.
167. Kondoh, E., et al., *Effect of gas-phase composition on the surface morphology of polycrystalline diamond films*. Diamond and Related Materials, 1994. **3**(3): p. 270-6.
168. Celi, F.G., D. White Jr, and A.J. Purdes, *Effect of residence time on microwave plasma chemical vapor deposition of diamond*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(10): p. 5636-5646.
169. Celi, F.G., D. White, Jr., and A.J. Purdes, *Deposition of smooth, oriented diamond films using microwave plasma chemical vapor deposition*, in *Thin Solid Films*, T.I.I.D.T.X.U.S.A. Central Res. Lab, Editor 1992: Switzerland. p. 140-9.
170. Kröger, R., et al., *Enhanced Diamond Film Growth by Hot-Filament CVD Using Forced Convection*. Physica Status Solidi (a), 1996. **154**(1): p. 33-42.
171. Schäfer, L., M. Höfer, and R. Kröger, *The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2006. **515**(3): p. 1017-1024.
172. Ralchenko, V., et al., *Quality of diamond wafers grown by microwave plasma CVD: effects of gas flow rate*. Diamond and Related Materials, 1999. **8**(2-5): p. 189-193.

Chapitre II : Moyens d'études



Table des matières

1.	MOYENS EXPÉRIMENTAUX	66
1.1.	DESCRIPTION DU RÉACTEUR MICRO-ONDES DE DÉPÔT DE DIAMANT BJS150	66
1.1.1.	<i>Introduction</i>	66
1.1.2.	<i>Control des gaz</i>	67
1.1.3.	<i>Régulation de la pression.....</i>	68
1.1.4.	<i>Mesure de la température.....</i>	68
1.1.5.	<i>Contrôle de la température</i>	69
1.1.6.	<i>Contrôle de l'épaisseur</i>	69
1.2.	PROCÉDURE DE DÉPÔT DE DIAMANT	71
1.2.1.	<i>Prétraitement des substrats</i>	71
1.2.2.	<i>Etape de nucléation</i>	71
1.2.3.	<i>Protocole de Mise en service du réacteur.....</i>	72
1.3.	TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION	72
1.3.1.	<i>Microscopie optique à balayage.....</i>	73
1.3.2.	<i>Spectroscopie Raman</i>	77
2.	MODÉLISATION DE L'ÉCOULEMENT DANS LE RÉACTEUR BJS150.....	79
2.1.	INTRODUCTION.....	79
2.1.1.	<i>Définition du problème d'écoulement</i>	79
2.1.2.	<i>Analyse adimensionnel du problème.....</i>	79
2.1.3.	<i>Évaluation des nombres adimensionnels dans le réacteur BJS150.....</i>	82
2.2.	FORMULATION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME	86
2.2.1.	<i>Equations de conservation de la masse.....</i>	86
2.2.2.	<i>Equation de conservation de la quantité de mouvement.....</i>	86
2.2.3.	<i>Equation de conservation des espèces</i>	87
2.2.4.	<i>Equation de conservation de l'énergie</i>	90
2.2.5.	<i>Condition aux limites</i>	91
2.3.	LE LOGICIEL ANSYS FLUENT	93
2.3.1.	<i>Introduction.....</i>	93
2.3.2.	<i>Procédure de travail</i>	94
2.3.3.	<i>Maillage.....</i>	95
2.3.4.	<i>Modèle Numérique utilisée par le code FLUENT.....</i>	97
2.3.5.	<i>Traitement de la chimie dans notre modèle.....</i>	106
3.	CONCLUSION	113



1. Moyens expérimentaux

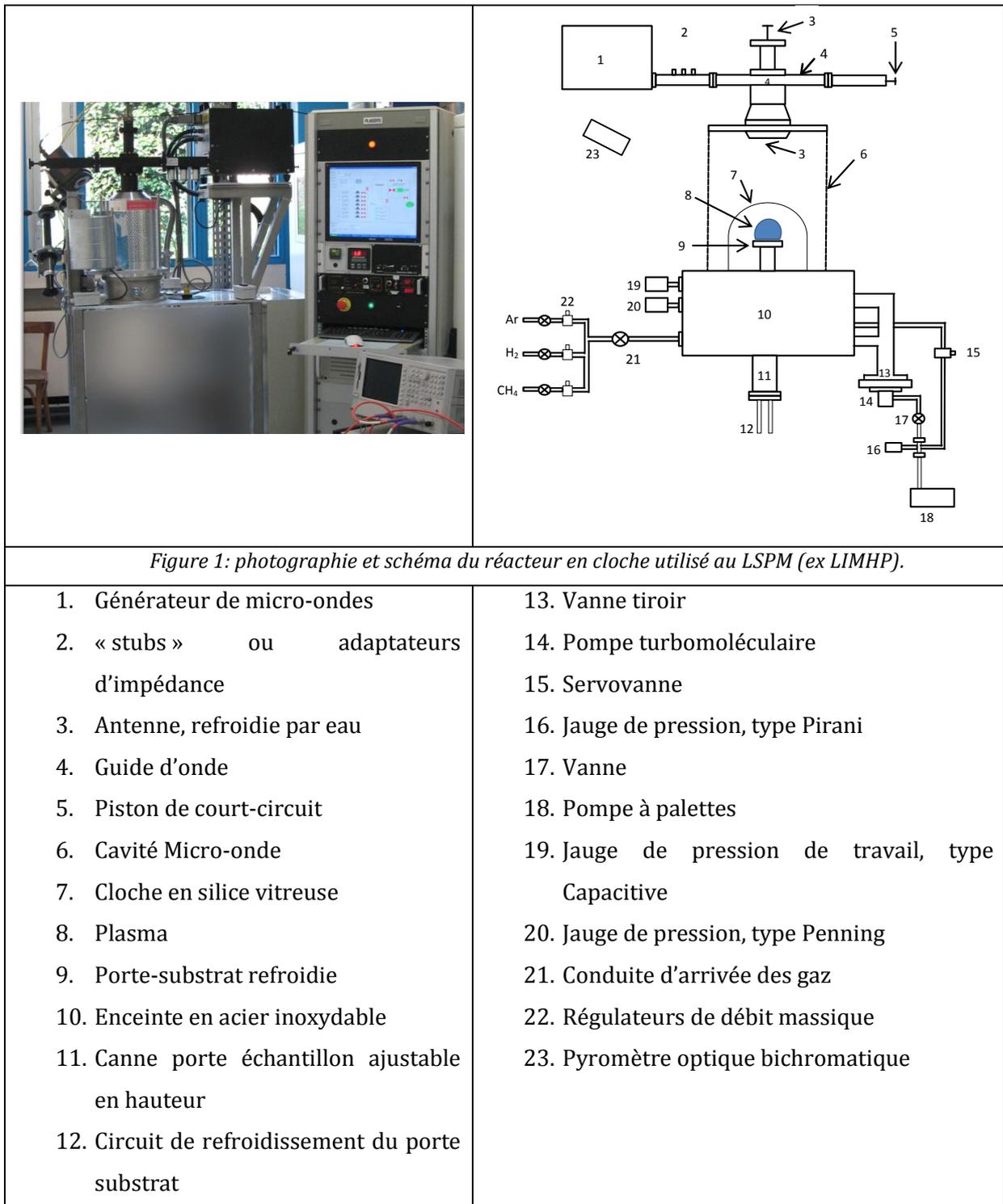
1.1. DESCRIPTION DU RÉACTEUR MICRO-ONDES DE DÉPÔT DE DIAMANT BJS150

1.1.1. Introduction

Ce type de réacteur a été conçu au LSPM (ex LIMHP) en 1990. C'est un réacteur en cloche de quartz de type Bell-Jar. Afin de pouvoir travailler à haute puissance micro-onde le réacteur Bell-Jar a été amélioré en collaboration avec l'entreprise Plassys.

Les modifications ont porté sur l'optimisation du design Micro-ondes et l'automatisation du procédé. Une photographie et un schéma du réacteur sont donnés dans la Figure 1, illustrant les différentes parties du réacteur (circuit de pompage, ligne d'alimentation des gaz, générateur, guide d'onde et applicateur micro-onde, enceinte réactionnelle et porte échantillon ainsi que l'ordinateur de commande). Le réacteur est composé d'une enceinte en inox où règne une pression réduite (de 10 à 300 mbar) surplombée d'une cloche en quartz, d'un diamètre intérieur de 150 mm. La décharge se produit au centre de la cloche.

L'excitation du plasma est réalisée par un générateur micro-onde (de marque SAIREM) d'une puissance maximale de 6 kW produisant un champ hyperfréquence à 2,45 GHz. L'onde se propage dans un premier temps dans un guide d'onde rectangulaire (muni d'un adaptateur d'impédance et d'un piston de court-circuit) jusqu'à un applicateur constitué d'une antenne, destinée à introduire l'onde dans la cavité. La cavité est matérialisée par une cage de Faraday qui permet d'établir un régime d'onde stationnaire.



1.1.2. Control des gaz

Le réacteur est alimenté par plusieurs lignes de gaz dont la régulation est effectuée par un ensemble de débitmètres massiques MKS qui permettent de réaliser le mélange gazeux souhaité ainsi que le contrôle de leurs débits. Les débitmètres utilisés ont une

précision de l'ordre de 1% de leur pleine échelle. L'hydrogène et le méthane sont régulés respectivement par des débitmètres de 500 sccm et 50 sccm.

Etant donné que la croissance du diamant est très sensible à toute impureté, nous avons utilisé des gaz d'une grande pureté (CH_4 à 99.99996%) ainsi qu'un purificateur d'hydrogène (Johnson Matthey HS5).

1.1.3. Régulation de la pression

Pour la mesure de la pression, nous utilisons deux jauges différentes. Une jauge *Baratron* de type capacitive pour assurer la régulation de pression au cours du process. Pour la mesure du vide limite, dans le réacteur avant la phase de dépôt qui est typiquement inférieur à 10^{-6} mbar, on utilise une jauge de type *Penning*.

L'ensemble de pompage du réacteur est constitué d'une pompe sèche (pompe primaire) et d'une pompe turbo-moléculaire qui permet d'obtenir un vide secondaire.

La pression du réacteur est maintenue en dessous de la pression atmosphérique à l'aide d'un dispositif de régulation PID. En phase de dépôt, le circuit de pompage direct est obturé et l'évacuation du gaz est dérivée sur un by-pass qui permet une régulation précise de la pression (de l'ordre de 0,1 mbar). Ce système permet d'asservir le débit de pompage par variation de la perte de charge du by-pass, à l'aide d'une servo-vanne. Cela permet de maintenir la pression stable au cours du temps pour une gamme de débit de gaz injecté de 50-500 sccm.

1.1.4. Mesure de la température

La température du substrat de dépôt est une grandeur clé du procédé de dépôt de diamant. Nous avons utilisé un pyromètre infrarouge bichromatique (Williamson Pro 82-40) qui permet d'analyser le rayonnement infrarouge émis par l'échantillon. Le pyromètre fonctionne dans la gamme de 475-1475 °C, la distance du pyromètre par rapport au substrat peut varier de 40 à 80 cm.

Le caractère bichromatique du pyromètre (mesure du rapport d'intensité de deux bandes spectrales entre 2,5 et 2,6 μm) permet de s'affranchir de la connaissance de l'émissivité du corps visé. En effet le rapport de la luminance monochromatique rayonnée par le substrat à deux longueurs d'onde rapprochées, conduit à la détermination de la température de surface sans connaître l'émissivité du corps

émetteur, dans l'hypothèse du corps gris (l'émissivité du corps considéré est relativement constante dans la gamme de longueurs d'onde utilisée). La température de surface est alors connue avec une bonne précision (inférieure à 20°C).

La mesure au pyromètre se fait à travers le trou de la cage de faraday, la cloche en quartz et le plasma. À haute densité de puissance et /ou haut pourcentage de méthane le plasma peut avoir une influence sur la mesure, soit par un caractère absorbant ou émissif. Cependant dans notre cas, c'est-à-dire en mélange H₂-CH₄, bien que le plasma soit très émissif, l'émission n'est pas très importante dans l'infrarouge au-delà de 2 µm ce qui explique le choix du pyromètre.

En présence de plus de 5% de méthane le plasma perturbe la mesure et il est alors nécessaire de procéder en deux étapes. En premier lieu, on travaille à faible pourcentage de méthane ce qui permet d'accéder à la température du substrat, puis on introduit le pourcentage de méthane désiré. En suivant cette procédure, nous pouvons nous affranchir de l'influence du plasma qui est évaluée à ± 30°C.

1.1.5. Contrôle de la température

Le contrôle de la température du substrat est une étape primordiale. Pour pouvoir maintenir la température du substrat dans une plage de valeurs acceptables pour le dépôt (entre 800-1000°C), dans des conditions de dépôt à haute densité de puissance où la température du plasma atteint 3000-3500K, un refroidissement efficace du porte substrat est nécessaire. Un porte échantillon refroidi en Inconel 600 a été réalisé afin de permettre le contrôle de la température. Ce dernier contient une cavité en forme de spirale traversée par une circulation d'eau. Le porte substrat est couvert d'un chapeau en molybdène qui offre une bonne tenue en température, et est parfaitement inerte à l'hydrogène atomique.

On peut faire varier la température de dépôt en introduisant une résistance thermique entre l'échantillon et le chapeau de molybdène.

1.1.6. Contrôle de l'épaisseur

Pour déterminer l'épaisseur des films de diamant on a opté pour la méthode par pesée qui est considérée comme une technique simple, rapide et efficace. Pour cela, on a utilisé une balance dont la précision est de l'ordre de 1×10⁻⁵ gramme. La procédure

consiste à mesurer la masse du substrat avant et après dépôt. Connaissant la densité du substrat et du film, ainsi que l'épaisseur du substrat, mesurée par micromètre Palmer, nous pouvons déterminer l'épaisseur du dépôt à l'aide de la formule suivante :

$$e(\mu\text{m}) = \frac{V_{\text{diamant}}}{S_{\text{diamant}}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{diamant}}}{\rho_{\text{diamant}}}\right)}{\left(\frac{m_{\text{substrat}}}{\rho_{\text{substrat}}}\right) \frac{1}{e_{\text{substrat}}}} \quad 3.1$$

Avec

$\rho_{\text{diamant}} = 3,51 \text{ g. m}^{-3}$: densité du diamant,

$\rho_{\text{substrat}} = 2,33 \text{ g. m}^{-3}$: densité du silicium massif.

La masse déposée sur la tranche et le calcul d'incertitude sur l'épaisseur ont été pris en considération.

La validation de la méthode par pesée a été faite en mesurant l'épaisseur d'un film de diamant par observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de la tranche étudiée (voir Figure 2). La mesure par MEB (15,21 μm) est en bon accord avec la détermination de l'épaisseur moyenne par pesée qui est de $15,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$, sur une surface d'environ 8 cm^2 .

La vitesse de croissance est obtenue simplement en divisant l'épaisseur obtenue par le temps de dépôt.

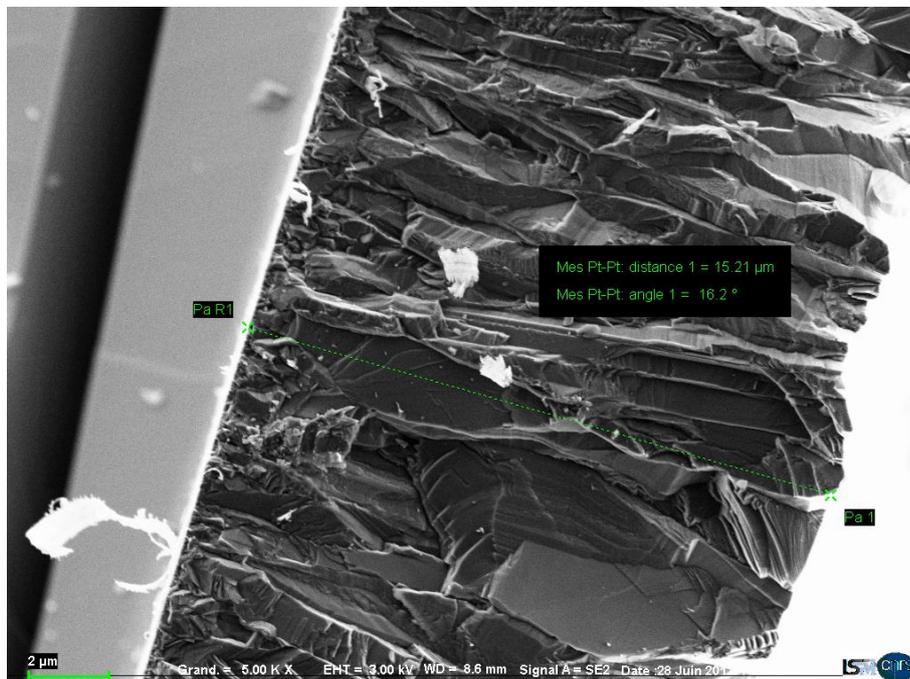


Figure 2: Détermination de l'épaisseur d'un film de diamant par observation de la section transverse au niveau de la zone centrale, par microscopie électronique.

1.2. PROCÉDURE DE DÉPÔT DE DIAMANT

1.2.1. Prétraitement des substrats

Dans ce réacteur, il est possible de déposer des films de diamant sur des substrats allant jusqu'à deux pouces de diamètre (5,08 cm). Nous avons opté pour des substrats en silicium, ceci pour les différents avantages qu'il procure, notamment :

- Très bon accord de dilatation thermique entre ses deux matériaux de diamant et de silicium ($\alpha_{\text{diamant}}=0,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{silicium}}=2,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 300K),
- Bonne tenue à de hautes températures (point de fusion supérieur à 1600 K),
- Cout modéré,
- Gravure par voie humide facile (par attaque acide), afin d'obtenir des membranes ou des films de diamant autosupportés.

Les substrats de silicium sont soumis à un prétraitement de 1h 30 avant le dépôt. Ils subissent une abrasion ultrasonique par une poudre de diamant d'une granulométrie moyenne de 45 μm en suspension dans une solution d'éthanol.

Cette première étape d'ensemencement de la surface (appelée également « Seeding ») utilisée pour le dépôt de diamant polycristallin et nanocristallin au laboratoire est très importante pour la croissance du diamant [1]. Cette étape permet la création de sites de germination localisée sur les rayures et les défauts de la surface, ainsi qu'un ensemencement de la surface par des résidus de poudre de diamant. Cette étape permet ainsi d'avoir une densité de sites de germination relativement importante (de l'ordre du 10^{10} cm^{-2}) ce qui permet d'avoir un film continu très rapidement [2, 3].

1.2.2. Etape de nucléation

Après l'étape de pré traitement du substrat vient une étape très importante qui est l'étape de nucléation. Cette étape est faite avant chaque dépôt quel que soit les conditions opératoires adoptées. Celles-ci correspondent en un temps de dépôt de 90 minutes, une pression de 100 mbar, puissance de 2200 W avec une température de substrat de 875°C et une fraction en méthane de 5% dans le mélange gazeux H_2/CH_4 . Cette étape permet de déposer un film mince de diamant ($\approx 1 \mu\text{m}$) sur le substrat de silicium. Le dépôt directeur à haute densité de puissance ne permet pas une bonne

croissance des films car les particules de diamant incrusté dans le wafer de silicium par méthode ultrason vont être gravées.

1.2.3. Protocole de Mise en service du réacteur

Le lancement d'un dépôt nécessite la réalisation de plusieurs étapes préliminaires. En plus du prétraitement ultrasonique des substrats, un étalonnage de la température de dépôt doit être effectué. Cet étalonnage de la température de surface se fait à l'aide d'un film de diamant épais constituant ainsi une référence.

Le recours à cet étalonnage est dû au fait que la mesure par pyrométrie oscille pendant les premiers instants de la croissance, car le film en croissance se comporte comme un filtre interférentiel qui va successivement atténuer l'une des deux longueurs d'onde infrarouge utilisées pour les mesures pyrométriques, ceci de produit tant que le film n'est pas suffisamment épais. A partir de 10 μm le film possède une rugosité suffisante pour atténuer les réflexions internes, est la mesure de température est possible.

L'échantillon préalablement prétraité est chargé dans le réacteur où l'étalonnage a été déjà fait. Le réacteur est mis sous vide jusqu'à atteindre 10^{-6} mbar après quelques heures de pompage à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire.

Lorsque le vide est atteint, le by-pass est mis en service et les gaz, dont la composition a été préalablement fixée, sont introduits dans le réacteur. Lorsque la pression atteint 20 mbar, le plasma est amorcé en envoyant une puissance micro-onde suffisante.

Tout au long de la montée en pression jusqu'à la valeur de consigne, la puissance micro-onde est constamment adaptée de façon à maintenir le volume plasma à sa valeur nominale.

1.3. TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

Les films de diamant réalisés ont été caractérisés du point de vue de leurs microstructures (morphologie, taille de grain et texture) et de leur pureté cristalline (importance des phases diamants et graphitiques).

1.3.1. Microscopie optique à balayage

1.3.1.1. Introduction

L'observation de l'état de la surface de nos dépôts de diamant, ce fait à l'aide d'un équipement récemment acquis par notre laboratoire. Le microscope confocal Laser Keyence vk-9710 (voir Figure 3) permet d'avoir des images très nettes de la surface du diamant ainsi que le calcul de la rugosité de ce dernier.



Figure 3: Image du microscope laser Keyence vk 9710.

Le concept de base de la microscopie confocale a été développé à l'origine par Marvin Minsky dans le milieu des années 1950 (breveté en 1957) [4].

1.3.1.2. Principe

Le but de la technique confocale est d'augmenter la résolution spatiale et la profondeur de champ d'un microscope optique conventionnel en limitant à la fois la zone éclairée de l'échantillon et la zone "observée" par le système de détection.

La Figure 4 montre le principe du microscope confocal. Un très petit diaphragme est placé devant le détecteur, dans un plan conjugué du plan que l'on souhaite observer. Il coupe la lumière parasite qui vient des plans voisins de celui-ci, ce qui augmente le contraste de l'image. La source est un laser. Des miroirs de balayage font balayer le champ au faisceau laser pour construire une image. Puis un piezo-électrique déplace longitudinalement l'objectif pour positionner le plan focal dans la profondeur de

l'échantillon ; la série d'images ainsi acquises permet de construire une représentation en trois dimensions de l'objet observé.

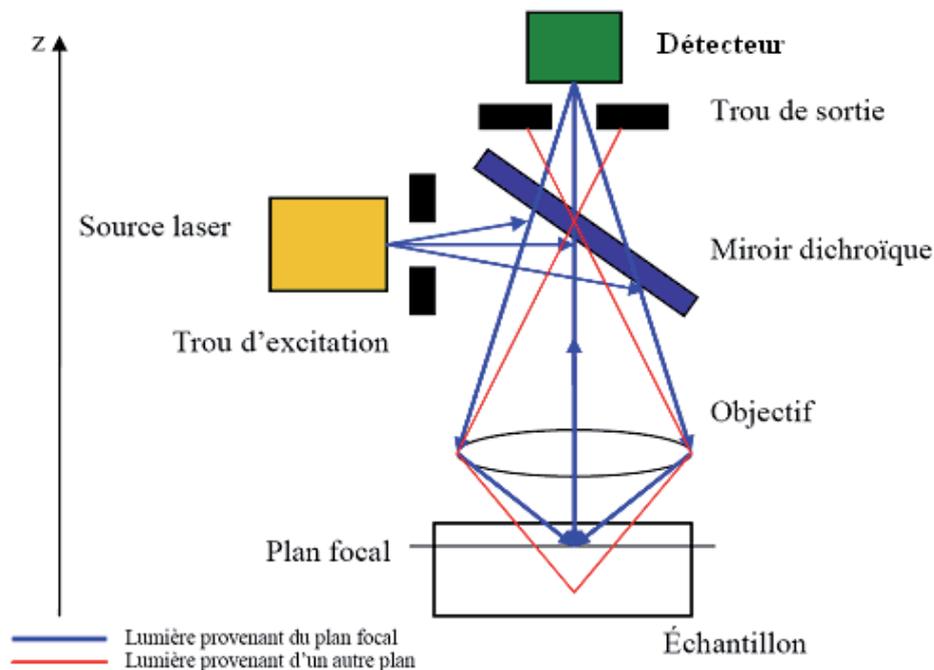


Figure 4: Schéma de principe du microscope confocal.

1.3.1.3. Le Keyence vk 9710

Le microscope confocal Keyence vk-9710 a l'avantage de regrouper certaines caractéristiques d'un microscope optique, d'un microscope électronique à balayage (MEB) et d'un appareil d'analyse de rugosité. Le microscope à balayage laser (voir Figure 5) utilise deux sources lumineuses : une source de lumière laser (laser violet 408 nm) et une source de lumière blanche. Ces deux types de sources permettent d'acquérir les données d'intensité de la lumière laser, de couleur et de hauteur requises pour construire des images couleur nettes en tous points, des images laser nettes en tous points et des images en relief.

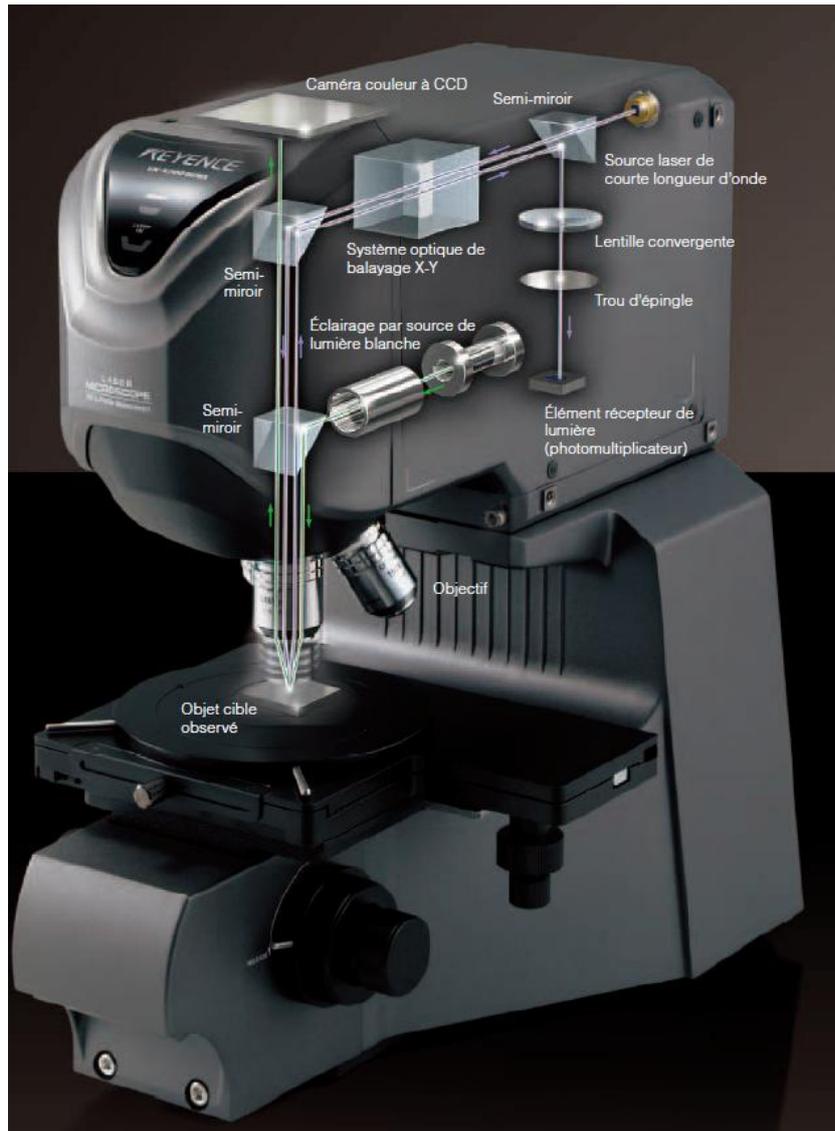


Figure 5: Schéma de principe du microscope laser Keyence vk-9710.

La lumière laser du microscope est concentrée sur la cible grâce au système optique de balayage XY et à l'objectif (voir Figure 5). Le faisceau concentré balaye alors la surface de la cible dans le champ d'observation, via le système optique de balayage XY (voir Figure 6). La cible dans le champ d'observation est divisée en 1024 x 768 pixels puis balayée. La lumière réfléchie par chaque pixel est ensuite détectée par l'élément récepteur de lumière. L'objectif est ensuite déplacé selon l'axe Z et la surface est de nouveau balayée. Ce processus permet d'acquérir l'intensité lumineuse réfléchie par chaque pixel, pour chaque position selon l'axe Z. Enfin, les données de hauteur et l'intensité lumineuse réfléchie sont détectées, la position selon Z correspondant à l'intensité lumineuse réfléchie maximale étant définie comme point focal. Ceci permet

d'acquérir des images d'intensité lumineuse nettes en tous points et des images de relief (informations de hauteur) sur lesquelles la cible entière est nette.

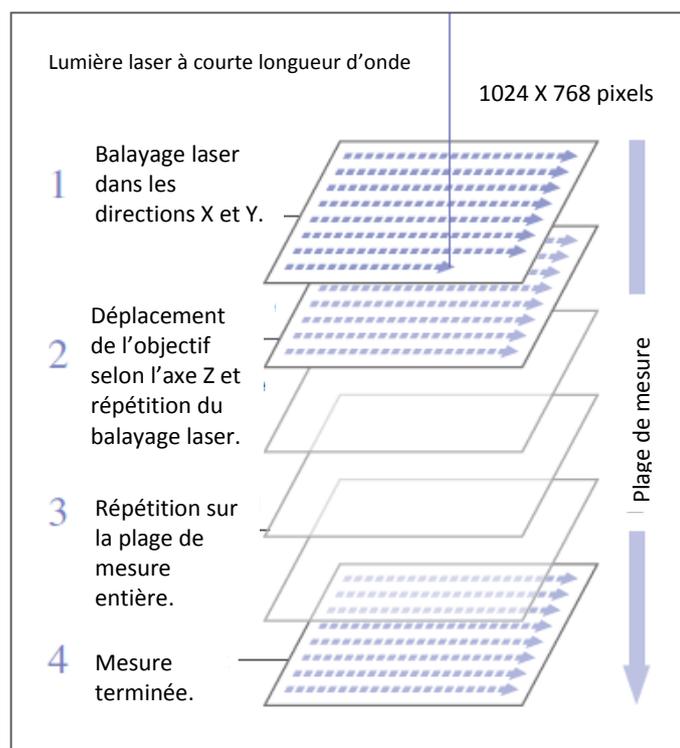


Figure 6: Schéma de principe de mesure.

Les données recueillies par le laser sont ensuite couplées à la lumière réfléchie issue de la source de lumière blanche, afin de générer une image construite à partir des informations de hauteur et de couleur. L'utilisateur bénéficie ainsi d'une image offrant une résolution similaire à celle d'un SEM, mais avec les couleurs réelles.

Les systèmes à optique pseudo-confocale (voir Figure 7) utilisant un CCD (Charge-Coupled Device, ou dispositif à transfert de charge) comme élément récepteur de lumière n'offrent que des possibilités limitées de mesures haute précision ou d'images haute définition. Ces systèmes étant dépourvus de sténopé (trou d'épingle), rien n'empêche le CCD de collecter la lumière défocalisée. Avec un sténopé, la lumière reçue provient uniquement du point focal, ce qui permet d'obtenir des images très nettes et des données de mesure de résolution élevée.

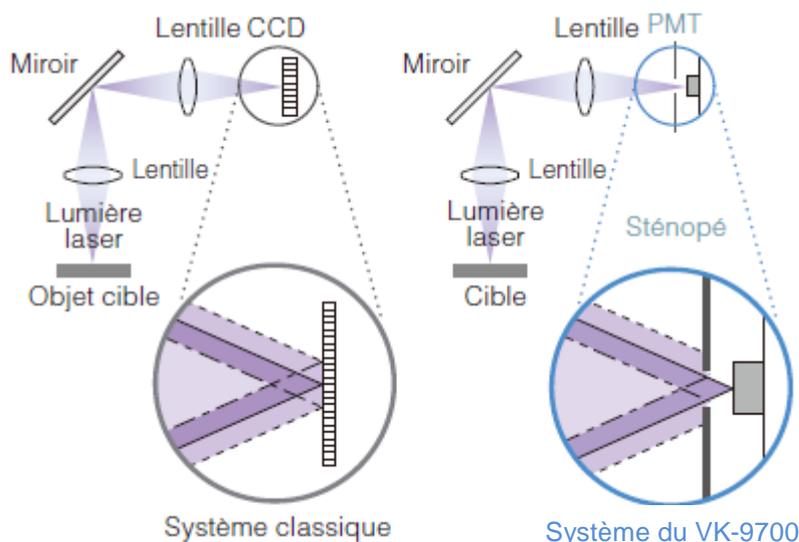


Figure 7: configuration caméra CDD avec et sans Sténopé

Grâce au tube photomultiplicateur (PMT) à large plage de sensibilité, les cibles comportant des zones plus ou moins réfléchissantes peuvent être mesurées avec précision.

1.3.2. Spectroscopie Raman

Cette technique a été utilisée pour évaluer la qualité chimique des films synthétisés. Elle permet aussi d'avoir des informations qualitatives sur la présence de défauts intrinsèques comme le carbone non-diamant, mais aussi sur la présence d'impuretés comme l'azote, reflétant la qualité du vide dans l'enceinte du réacteur.

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière laser sur un échantillon, ce qui produit quatre phénomènes: la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion du rayonnement considéré. L'intensité de la lumière diffusée est analysée. Le décalage en longueur d'onde correspond aux raies Stokes et anti-Stokes (voir Figure 8).

La diffusion Raman étant une diffusion inélastique d'un photon par le matériau, cela implique un échange d'énergie entre le photon incident et le réseau cristallin constituant le milieu, via la création (Stokes) ou l'annihilation (anti-Stokes) d'un phonon.

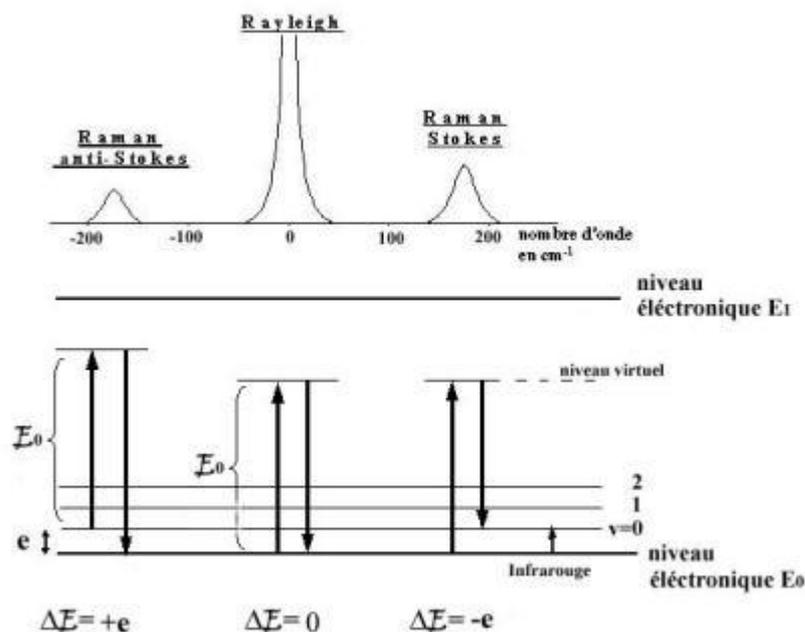


Figure 8: Position des bandes Raman correspondantes respectivement aux transitions : Raman anti-Stokes, Rayleigh et Raman Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions

L'acquisition des spectres a été réalisée à l'aide d'un spectromètre HR800 de la société LabRam.

Il est équipé de plusieurs longueurs d'onde d'excitation : une à 632.8 nm grâce à un Laser He/Ne, et plusieurs allant du visible (514 et 488 nm) jusqu'à l'UV (363.8 nm) grâce à un Laser à Argon ionisé. La diffusion Rayleigh est coupée par des filtres Notch, la dispersion du signal collecté est assurée par différents réseaux (300, 1800 et 2400 traits). La résolution spectrale est de l'ordre de 0.1 cm^{-1} .

Les spectres Raman sont constitués par un ensemble de raies caractéristiques des différents modes vibrationnels des composés excités par le faisceau laser, et une bande de luminescence correspondant aux transitions électroniques de défauts luminescents présents dans le matériau comme l'azote (centre N-V,...), le silicium (centre Si-V) ou différentes formes non diamant du carbone. La Figure 9 illustre les possibilités d'identification d'un dépôt diamant par son empreinte digitale.

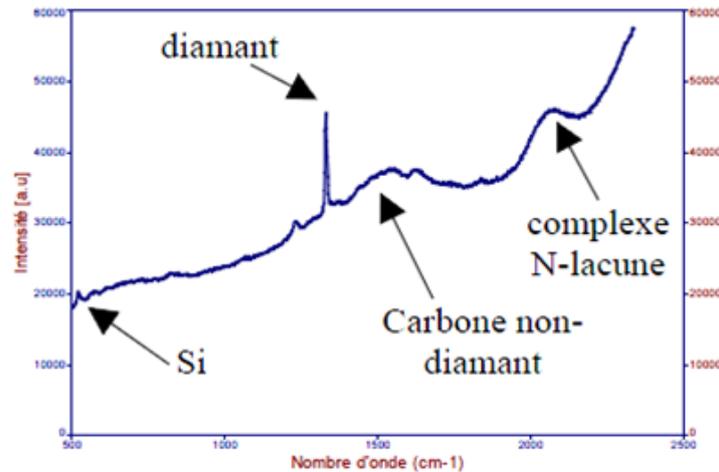


Figure 9: spectre Raman pour un film diamant

2. Modélisation de l'écoulement dans le réacteur BJS150

2.1. INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objectif principal de présenter les lois physiques et chimiques qui gouvernent notre système, ainsi que leurs traitements numériques. Les notions fondamentales de la mécanique des fluides numérique CFD pour « Computational Fluid Dynamics » vont être évoquées dans ce chapitre. Dans un premier temps, les équations de Navier-Stokes, relatives à la modélisation d'un écoulement monophasique non isotherme seront évoquées. Par la suite une étude sur le schéma cinétique sera présenté décrivant la chimie en phase gazeuse et à la surface.

2.1.1. Définition du problème d'écoulement

La prédiction des caractéristiques de l'écoulement qui s'opère dans notre système a été faite sur la base du calcul des nombres adimensionnels. Qui permettent de prévoir si l'écoulement est laminaire ou turbulent, compressible ou non compressible, ou encore si l'on est en présence ou non de convection naturelle.

2.1.2. Analyse adimensionnel du problème

2.1.2.1. Introduction

Il existe une grande variété de nombres adimensionnels pour la caractérisation des réacteurs CVD. Nous donnons dans les tableaux 1 et 2 une brève description de la

signification physique et des formules des nombres pertinents utilisés dans cette étude, ainsi que leurs dépendances en température et en pression.

Tableau 1: Nombres adimensionnels utilise dans les procedes CVD[5].

nom	description	Interprétation physique
Knudsen	$Kn = \frac{L}{l_3}$	$\frac{\text{Libre parcouru moyen}}{\text{longueur caractéristique}}$
Mach	$Ma = \frac{u_{ref}}{\sqrt{R\gamma T_{ref}}}$	$\frac{\text{vitesse du fluide}}{\text{vitesse du son}}$
Reynolds	$Re = \frac{\rho u l_1}{\eta}$	$\frac{\text{force d'inertie}}{\text{force visqueuse}}$
Prandtl	$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$	$\frac{\text{diffusivité de quantité de mouvement}}{\text{diffusivité thermique}}$
Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho l_1}$	$\frac{\text{diffusivité de quantité de mouvement}}{\text{diffusivité massique}}$
Peclét thermique	$Pe_t = \frac{\mu C_p}{\alpha}$	$\frac{\text{Transfert thermique par convection}}{\text{Transfert thermique par conduction}}$
Peclét massique	$Pe_m = \frac{l_2 U}{D} = Re \cdot Sc$	$\frac{\text{Transfert massique par convection}}{\text{Transfert massique par diffusion}}$
Grashof thermique	$Gr_t = \frac{g\beta\Delta T l_1^3}{\nu^2}$	$\frac{\text{forces d'Archimède}}{\text{forces visqueuses}}$
Rayleigh thermique	$Ra_t = \frac{g\beta\Delta T l_1^3}{\nu\alpha} = Gr \cdot Pr$	$\frac{\text{convection naturel}}{\text{diffusivité thermique}}$

Tableau 2 : Dépendance approximative par rapport à la pression et à la température de certaines propriétés de transport et de nombre adimensionnel [8-10].

PROPRIÉTÉ	Dépendance par rapport à la Pression	Dépendance par rapport à la Température
densité	$\rho \propto P$	$\rho \propto T^{-1}$
Viscosité dynamique	$\mu \approx \text{constant} (P < 10 \text{ atm})$	$\mu \propto T^{5/8}$
Viscosité cinématique	$\nu \propto P^{-1}$	$\nu \propto T^{13/8}$
Conductivité thermique	$\lambda \approx \text{constant} (P < 10 \text{ atm})$	$\lambda \propto T^{7/8}$
Diffusivité thermique	$D_T \approx \text{constant}$	$D_T \propto T^{5/8}$
Diffusivité	$D_{ij} \propto P^{-1}$	$D_{ij} \propto T^{13/8}$
Nombre de Reynolds	$Re \propto P$	$Re \propto T^{-5/8}$
Nombre de Prandtl	$Pr \approx \text{constant}$	$Pr \approx \text{constant}$

Nombre de Schmidt	$Sc \approx constant$	$Sc \approx constant$
Nombre de Grashof thermique	$Gr_T \propto P^2$	$Gr_T \propto T^{-17/4}$
Nombre de Rayleigh thermique	$Ra_T \propto P^2$	$Ra_T \propto T^{-17/4}$

L'un des nombres adimensionnels les plus importants lors du dimensionnement des réacteurs de dépôt de couche mince à basse pression est le nombre de Knudsen, qui permet de connaître le type de régime d'écoulement. La valeur du libre parcours moyen est très importante dans les procédés de revêtements et de traitements de surface, elle détermine l'interaction des molécules avec ses voisines et avec les parois du réacteur (en particulier le substrat à revêtir). Elle influence également sur les propriétés de diffusion de surface des molécules. Pour cela on utilise le nombre de Knudsen pour déterminer le régime d'écoulement.

Tableau 3 : Présente les différentes valeurs de nombre de Knudsen selon le type de régime d'écoulement d'après P. Erhard (2010) [6].

Kn → 0 Re → ∞	Equations d'Euler
Kn ≤ 10⁻²	Equations Navier-Stokes avec condition de non glissement aux parois
10⁻² < Kn ≤ 10⁻¹	Equations Navier-Stokes avec condition de glissement aux parois
10⁻¹ < Kn ≤ 10	Région de transition
10 < Kn	Régime moléculaire

Le nombre de Prandtl caractérise les propriétés thermiques du fluide. Il nous donne une idée sur l'interdépendance entre les profils des vitesses et de température, il représente le rapport de la diffusivité de la quantité de mouvement et la diffusivité thermique. D'après K. F. Jensen [7], la valeur du nombre de Prandtl dans les réacteurs CVD est en général de 0.7.

Le nombre de Peclet est le rapport des forces de convection sur les forces de diffusion. Un nombre de Peclet grand ($Pe > 10$) nous indique que la convection est dominante par rapport à la diffusion, mais pour un petit nombre de Peclet ($Pe \ll 1$) c'est le phénomène de diffusion qui domine le transport. Dans les réacteurs à filament chaud et micro-onde c'est généralement la diffusion qui gouverne le transport [8]. Ceci implique que les profils des espèces sont découplés des profils de vitesse.

Le nombre de Reynolds représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Il renseigne sur la nature de l'écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent) dans le cas d'une convection forcée. A titre d'exemple la valeur généralement retenue pour une transition d'un écoulement laminaire à un écoulement turbulent dans les Jets est de 300.

Le nombre de Grashof est l'analogie du Reynolds, pour la convection naturelle [9]. Il correspond au rapport des forces d'Archimède sur les forces visqueuses. Par exemple pour deux plaques verticales, le Grashof critique pour passer à la turbulence est de 10^9 .

Le nombre de Rayleigh « Ra » est l'équivalent du nombre de Peclet thermique en présence d'un régime de convection naturelle. Sa valeur nous indique si le transport des espèces s'opère essentiellement par conduction ou par convection. A titre d'exemple pour deux plaques horizontales (ou celle du bas est chauffé), il y a un nombre de Rayleigh critique (≈ 1700), à partir de laquelle il y a formation de rouleaux de convection [10].

La dépendance du Rayleigh en fonction de la pression ($\propto P^2$) et de la température ($\propto T^{17/4}$), indique une augmentation de probabilité d'apparence de rouleaux de convection lorsque la pression augmente.

Ses deux derniers nombres adimensionnels nous permettent de mesurer l'importance de la convection naturelle dans un système.

Le nombre adimensionnel Gr/Re nous permet d'appréhender les phénomènes de recirculation. D'après R. J. Field [11], lorsque $Gr/Re > 75$ des phénomènes de recirculation commencent à apparaître.

Le rapport Gr/Re^2 nous permet de savoir quel type de convection est à l'œuvre[9]:

$Gr/Re^2 \ll 1 \Rightarrow$ convection forcée,

$Gr/Re^2 \sim 1 \Rightarrow$ convection mixte,

$Gr/Re^2 \gg 1 \Rightarrow$ convection naturelle.

2.1.3. Évaluation des nombres adimensionnels dans le réacteur BJS150

Le tableau 4 résume les résultats obtenus pour les nombres adimensionnels de notre système, pour des pressions de 50 et 200 mbar. Les paramètres utilisés pour le

calcul de ces nombres adimensionnels sont également mentionnés dans ce tableau. La distance caractéristique utilisée pour le calcul des nombres adimensionnels se situe entre l'injection (pour un calcul 2D, elle se trouve au sommet de la cloche) et le centre du plasma soit environ 6 cm. Pour le calcul des Peclet massique et thermique la distance caractéristique est évaluée entre le centre de plasma et le substrat (voir figure1) soit environ 3 cm.

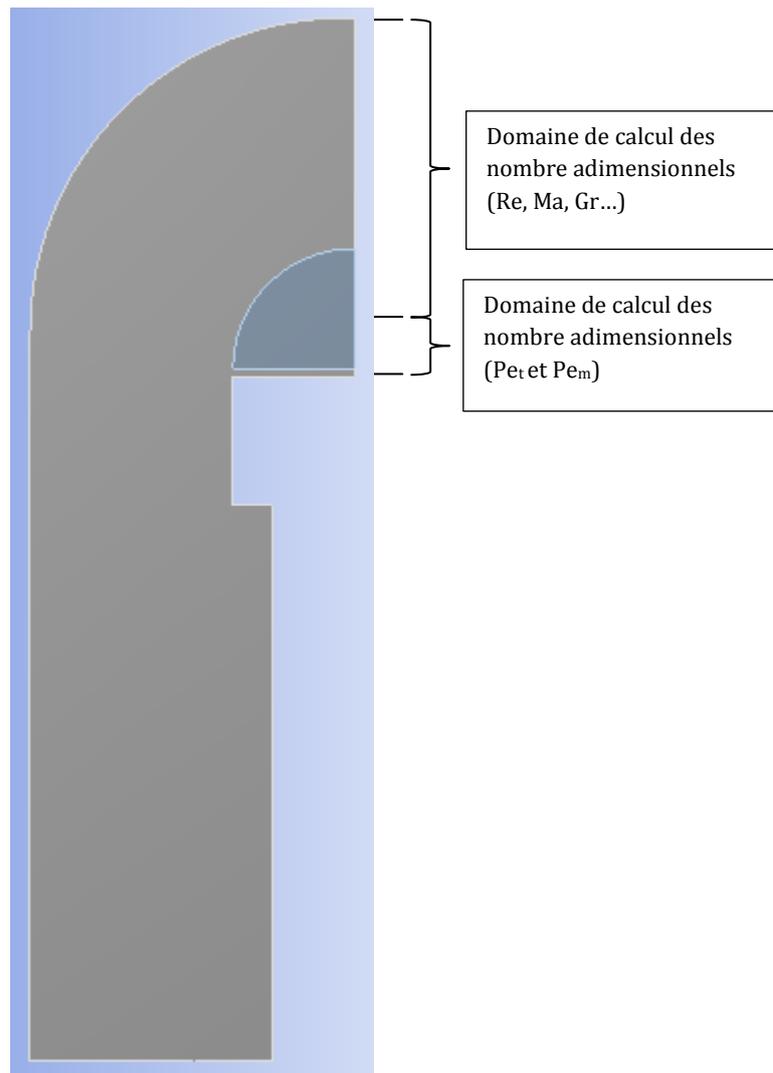


Figure 10 : Domaine de calcul des nombres adimensionnels.

Le nombre de Knudsen ($Kn \ll 10^{-2}$) nous indique que les équations de Navier-Stokes peuvent être appliquées pour les deux pressions de 50 et 200 mbar.

Enfin le nombre adimensionnel Gr/Re indique qu'il y aura des phénomènes de recirculation quand la pression augmente à 200 mbar. Le nombre adimensionnel $Gr/Re^2 \gg 1$ nous permet de dire que la convection dans notre système est une

convection naturelle à 50 et 200 mbar. Le nombre de Grashof faible nous indiquent que la convection ne provoque pas de turbulence.

Le nombre de Reynolds au niveau du Jet d'injection est inférieure à 300 ce qui permet de conclure que le Jet ne provoque pas de turbulence localement.

La valeur faible de Ra nous indique que le régime dans notre système est diffusive dans les deux pressions 50 et 200 mbar.

Le nombre de Peclet thermique « Pe_t » est très faibles dans les deux pressions ($8,8 \times 10^{-3}$ à 200mbar) ce qui indique que le transfert par conduction est dominant. Les nombres de Peclet massiques de H et CH₃ sont très faible ($< 4 \times 10^{-2}$) ce qui indique que le transfert par diffusion est dominant.

Tableau 4 : Valeurs des nombres adimensionnels pour des pressions 50 et 200 mbar.

Expression	50 mbar	200 mbar	Paramètres utilisés	Paramètres utilisés
			à 50 mbar	à 200 mbar
Kn	$4,14 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$k_b = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^2 \text{ K}$ $T_{ref} = 1250 \text{ K}$ $d_{H_2} = 2,5 \text{ \AA}$ $l_3 = 0,3 \text{ m}$	$k_b = 1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^2 \text{ K}$ $T_{ref} = 1800 \text{ K}$ $d_{H_2} = 2,5 \text{ \AA}$ $l_3 = 0,3 \text{ m}$
Ma	0,01	0,003	$u_{in} = 13 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $T_{in} = 300 \text{ K}$ $\gamma = C_p/C_v = 1,43$ $R_{H_2} = 4124 \text{ J/kg-K}$	$u_{in} = 3,3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ $T_{in} = 300 \text{ K}$ $\gamma = C_p/C_v = 1,43$ $R_{H_2} = 4124 \text{ J/kg-K}$
Re	0,1	0,07	$u = 10^{-1} \text{ m/s}$ $T_{max} = 2200 \text{ K}$ $T_{ref} = 1250 \text{ K}$ $D = 6 \times 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 9,7 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ $\mu = 2,34 \times 10^{-5} \text{ pa} \cdot \text{s}$	$u = 7 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{max} = 3300 \text{ K}$ $T_{ref} = 1800 \text{ K}$ $D = 6 \times 10^{-2} \text{ m}$ $\rho = 2,7 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ $\mu = 2,41 \times 10^{-5} \text{ pa} \cdot \text{s}$

Re_{in}	90	24	$u_{in} = 12,21 \text{ m/s}$ $D_{in} = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$ $\rho_{in} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$ $\mu_{in} = 8,9 \times 10^{-6} \text{ pa.s}$	$u_{in} = 3,26 \text{ m/s}$ $D_{in} = 4 \times 10^{-3} \text{ m}$ $\rho = 2,7 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$ $\mu = 2,41 \times 10^{-5} \text{ pa.s}$
Pe_t	$3,7 \times 10^{-3}$	$8,8 \times 10^{-3}$	$u = 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{ref} = 1700 \text{ K}$ $l_2 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ $D_T = 1,38 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$	$u = 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{ref} = 1700 \text{ K}$ $l_2 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ $D_T = 1,38 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$
$Pe_{m(CH_3)}$	$1,37 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$	$u = 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{ref} = 1700 \text{ K}$ $l_2 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ $D_{CH_3-H_2} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$	$u = 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{ref} = 2250 \text{ K}$ $l_2 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ $D_{CH_3-H_2} = 5,46 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
$Pe_{m(H)}$	$5,75 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$u = 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{ref} = 1700 \text{ K}$ $l_2 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ $D_{H-H_2} = 3,28 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$	$u = 10^{-2} \text{ m/s}$ $T_{ref} = 2250 \text{ K}$ $l_2 = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$ $D_{H-H_2} = 1,30 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
Gr	6	44	$\beta = 8,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $\Delta T = 1900 \text{ K}$ $\nu = 2,4 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ $l_1 = 6 \times 10^{-2} \text{ m}$ $T_{in} = 300 \text{ K}$	$\beta = 5,6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ $\Delta T = 3000 \text{ K}$ $\nu = 8,9 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ $l_1 = 6 \times 10^{-2} \text{ m}$ $T_{in} = 300 \text{ K}$
Gr/Re	60	630		
Gr/Re^2	600	8980		
Pr	0,73	0,73	$\lambda = 0,50 \text{ W/m-K}$ $C_p = 1,55 \times 10^4 \text{ J/kg/K}$	$\lambda = 0,62 \text{ W/m-K}$ $C_p = 1,55 \times 10^4 \text{ J/kg/K}$
Ra	4	32	$Ra = Gr \times Pr$	$Ra = Gr \times Pr$

Avec

$$T_{ref} = (T_{in} + T_{max})/2$$

T_{in} est la température du fluide à l'entrée et T_{max} est la température du fluide au cœur du plasma.

u_{in} : vitesse à l'entrée.

u : vitesse à 10 mm de l'entrée.

La capacité calorifique (C_p), viscosité dynamique (η), densité (ρ), la conductivité thermique (λ) et les coefficients de diffusion massique des espèces sont estimés à T_{ref} .

2.2. FORMULATION MATHÉMATIQUE DU PROBLÈME

En s'appuyant sur le calcul des nombres adimensionnels, notre modèle doit considérer que le fluide est incompressible, que l'écoulement est laminaire, par ailleurs, les forces de gravité doivent être prises en considération pour décrire la convection naturelle.

Les écoulements incompressibles de fluides newtoniens sont régis par un système de quatre équations aux dérivées partielles, que nous présenterons dans la partie suivante.

2.2.1. Equations de conservation de la masse

L'équation de continuité contraint le champ de vitesse de façon à ce que l'écoulement respecte la conservation de la masse, ainsi que la condition d'incompressibilité.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{U}) = 0$$

2.1

2.2.2. Equation de conservation de la quantité de mouvement

Le mouvement associé à l'écoulement proprement dit est décrit par les équations de quantité de mouvement aussi appelées « équations de Navier-Stokes ». Elles peuvent être résumées sous leur forme vectorielle par l'équation [2.2]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{U}) + \nabla \cdot (\rho \vec{U} \vec{U}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\vec{\tau}) + \rho \vec{g} \quad 2.2$$

Avec \vec{U} vitesse du gaz, $\rho \vec{g}$ les forces gravitationnelles, $(\nabla \cdot \vec{U}) \vec{U}$ le terme de convection, $\vec{\tau}$ le tenseur des contraintes visqueuses et défini dans l'équation [2.3]

$$\vec{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{U} + \nabla \vec{U}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{U} I \right] \quad 2.3$$

Avec :

I : la matrice diagonale.

∇ : l'opérateur nabla qui est exprimé par :

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial X}, \frac{\partial}{\partial Y}, \frac{\partial}{\partial Z} \right) \quad 2.4$$

La densité est définie :

$$\rho = \frac{Pm}{RT} \quad 2.5$$

Avec P la pression dans le réacteur, m la masse moléculaire du fluide, R la constante des gaz parfait, T la température du gaz.

2.2.3. Equation de conservation des espèces

Pour chaque espèce i l'équation de conservation s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{U} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i \quad 2.6$$

Avec Y_i , \vec{J}_i et R_i respectivement la fraction massique, le flux de diffusion et le taux de production chimique de l'espèce i .

Le flux de diffusion \vec{J}_i est déduit de l'équation de Stefan-Maxwell, car on est en présence d'un système multi-constituant (présence d'une dizaine de molécules carbonées) de plus à haute puissance la dissociation de H_2 est importante et notre système ne présente pas d'espèce majoritaire. Krishna [12] donne un exemple de dépôt de tungstène par CVD qui montre que les prédictions des vitesses de dépôt à l'aide de l'équation de Stefan-Maxwell sont meilleurs que celles issu de la lois de Fick à faible flux de WF_6 (voir Figure 11).

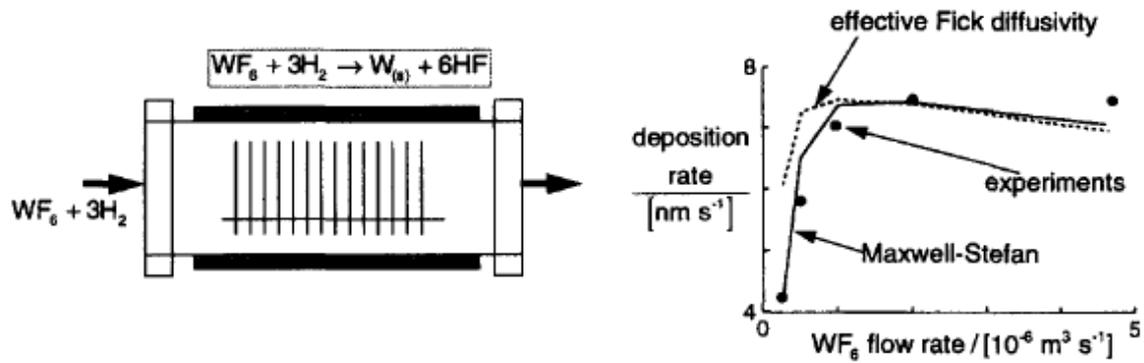


Figure 11: Comparaison de la vitesse de dépôt prédit par Stefan-Maxwell et celle prédit par la loi de Fick, avec des données expérimentaux [13].

Pour un système multi-constituant dans un milieu concentré, le transfert de matière, qui dépend largement des interactions entre les molécules, décrit par la loi de Fick montre en effet des limitations de la représentation qualitative et quantitative du transfert de matière. La description du transfert de matière multi-constituant dans des milieux concentrés se fait généralement par le biais des équations de Stefan Maxwell [12] qui sont fondées sur un bilan de forces entre les molécules. [12]

D'après Merk [14] l'équation de Stefan-Maxwell peut s'écrire :

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = \vec{d}_j - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} \left(\frac{D_{T,j}}{\rho_j} - \frac{D_{T,i}}{\rho_i} \right) \quad 2.7$$

Avec

X : la fraction molaire

\vec{v} : vitesse de diffusion

D_{ij} : Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans l'espèce j .

D_T : Coefficient de diffusion thermique.

Pour un gaz idéal le coefficient de diffusion de Maxwell est égal au coefficient de diffusion binaire. Si les forces externes sont les mêmes sur toutes les espèces et la diffusion due à la pression est négligée on a : $\vec{d}_j = \nabla X_j$. Le flux de diffusion peut s'écrire $\vec{J}_j = \rho_j \vec{V}_j$. Après des manipulations mathématiques l'équation de Stefan-Maxwell devient :

$$\vec{J}_i = -\sum_{m=1}^{N-1} \rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad 2.8$$

Avec $D_{i,m}$, le coefficient de diffusion massique de l'espèce i dans le mélange gazeux, $D_{T,i}$ le coefficient de diffusion thermique. Dans notre système, caractérisé par un fort gradient de température, ainsi que la présence d'espèces légères comme l'hydrogène et d'espèces carbonées plus lourdes, les effets de thermo-diffusion deviennent importants (aussi connu sous le nom d'effet Soret [15]) et doivent être pris en compte. Ce phénomène, découvert par K. Ludwig il y a plus d'un siècle, a été par la suite analysé plus complètement par C. Soret. C'est le transport de matière sous l'effet d'un gradient de température (et non de concentration ou de pression).

$D_{T,i}$ est décrit par une fonction empirique dépendant de la composition [16] :

$$D_{T,i} = -2.59 \times 10^{-7} T^{0.659} \left[\frac{M_{W,i}^{0.551} Y_i}{\sum_{i=1}^N M_{W,i}^{0.551} Y_i} - Y_i \right] \left[\frac{\sum_{i=1}^N M_{W,i}^{0.551} Y_i}{\sum_{i=1}^N M_{W,i}^{0.489} Y_i} \right] \quad 2.9$$

Avec $M_{w,i}$ et Y_i défini respectivement comme la masse moléculaire et la fraction massique de l'espèce i .

Le terme Soret nous indique que les espèces légères vont diffuser plus rapidement que les espèces lourdes vers les surfaces chaudes.

Le taux de production chimique de l'espèce i dans notre système est la somme des réactions dans lesquelles cette espèce participe :

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad 2.10$$

$M_{w,i}$: Masse moléculaire de l'espèce i dans la réaction r .

N_R : somme des réactions où l'espèce i participe.

$\hat{R}_{i,r}$: Taux de production/destruction de l'espèce i dans la réaction r .

Soit la réaction réversible r :



Avec

N : Nombre d'espèce dans le système réactionnel.

A : Symbole pour l'espèce i .

$v'_{i,r}$: Coefficient stœchiométrique du réactif i dans la réaction r .

$v''_{i,r}$: Coefficient stœchiométrique du produit i dans la réaction r .

$k_{f,r}$: Constante de vitesse de la réaction r .

$k_{b,r}$: Constante inverse de vitesse de la réaction r .

Le taux de production/destruction de l'espèce i dans la réaction r :

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{l_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{l'_{j,r}} \right) \quad 2.12$$

Avec

$C_{j,r}$: Concentration molaire de l'espèce j dans la réaction r .

Γ : représente l'effet du troisième corps sur la vitesse de réaction

$$\Gamma = \sum_j^N \gamma_{j,r} C_j \quad 2.13$$

Avec $\gamma_{j,r}$ représente l'efficacité du troisième corps sur l'espèce j dans la réaction r .

Les détails pour le calcul des constantes de taux de réaction ($k_{f,r}$ et $k_{b,r}$) sont décrits dans la partie «2.3.5 Description de la chimie en phase gazeuse ».

2.2.4. Equation de conservation de l'énergie

L'équation de l'énergie est décrite comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k \nabla T - \sum_i h_i \vec{J}_i + (\bar{\tau} \cdot \vec{v}) \right) + R_h + Q \quad 2.14$$

Avec h_i l'enthalpie de l'espèce i , p la pression, k la conductivité thermique, E l'énergie totale, Q source d'énergie volumétrique et R_h taux de production locale d'enthalpie, défini par:

$$R_h = - \sum_i \frac{h_i}{M_{w,i}} R_i \quad 2.15$$

L'énergie totale par unité de masse E est défini par :

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad 2.16$$

Avec h l'enthalpie totale définie par:

$$h = \sum_i Y_i h_i + \frac{P}{\rho} \quad 2.17$$

Avec

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} dT \quad 2.18$$

et C_{p_i} la capacité calorifique de l'espèce i , T_{ref} est 298.15 K.

Pour des écoulements incompressibles le terme de l'énergie cinétique dans l'équation [2.15] peut être négligé.

2.2.5. Condition aux limites

La condition limite d'entrée est prescrite par un débit Q en sccm (standard centimètre cubes par minute), où la température standard et la pression sont respectivement $T_0=273.15K$ et $P_0=1$ atm. La pression et la température d'entrée (P_{in} et T_{in}) sont renseignées sur la base de cette information et la vitesse normale à l'entrée est calculée avec la formule suivante :

$$U_{in} = \frac{10^{-6} P_0 T_{in}}{60 T_0 P_{in} A_{in}} Q \quad 2.19$$

Avec A_{in} la surface d'entrée. La vitesse parallèle à la surface est nulle. Les fractions molaires des espèces sont indiquées. Le flux des espèces sur les parois pour lesquelles il n'y a pas de réactions chimiques est égal à zéro.

$$n \cdot J_i = 0 \quad 2.20$$

Où n est la normale de la surface. La condition de non glissement est appliquée sur toutes les parois. Sur le quartz à l'extérieur on applique une condition de flux convectif

$$q = h_{ext}(T_{ext} - T_w) \quad 2.21$$

Avec h_{ext} est le coefficient d'échange thermique que l'on doit définir. T_{ext} température à l'extérieure et T_w est la température du quartz.

Le substrat, le porte-échantillon et la canne, sont à des températures que l'on désigne. Une cinétique chimique est appliquée au substrat (voir le détaille dans le chapitre 3). Afin de décrire la consommation des espèces en surface.

La vitesse tangentielle à la surface du substrat est nulle en de raison de la condition de non glissement comme sur les autres parois. La perte en masse à la surface du substrat est due seulement à la vitesse perpendiculaire à celle-ci est exprimée par :

$$n \cdot v = \frac{1}{\rho} \sum_i^N M_i \sum_j^{N_R} \nu_{ij} R_i^S \quad 2.22$$

Avec N est le nombre total des espèces, N_R nombre de réactions de surface, ν_{ij} coefficient stœchiométrique du réactif i dans la réaction r et R_i^S taux de production chimique de l'espèce i pour les réactions de surface.

L'ensemble de ces conditions limites sont résumées sur la Figure 12.

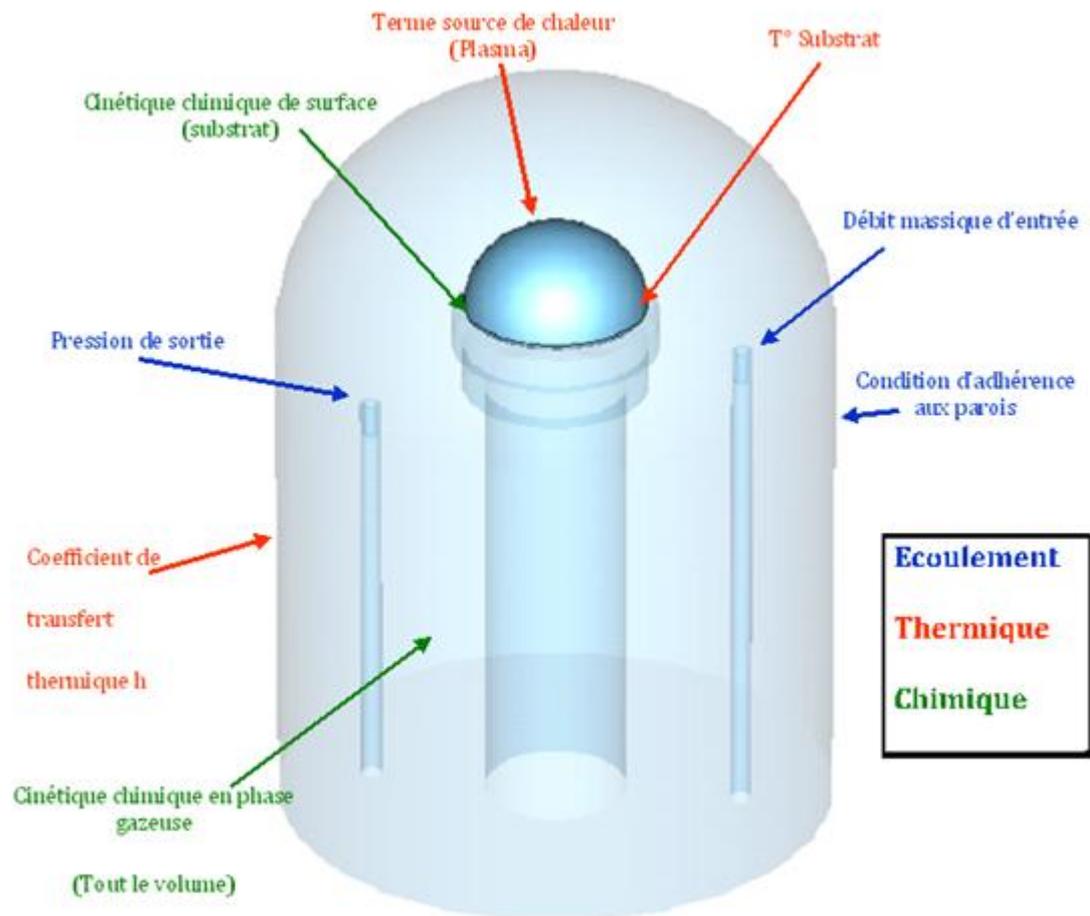


Figure 12: Conditions limites dans le réacteur BJS150.

2.3. LE LOGICIEL ANSYS FLUENT

2.3.1. Introduction

L'une des difficultés rencontrées lors de la résolution des équations de la mécanique des fluides provient du traitement de la complexité des géométries que présentent la plupart des cas rencontrés en ingénierie. Il en va de même pour le traitement des conditions limites.

Pour pallier à ces difficultés une nouvelle approche a vu le jour depuis quelques décennies : la mécanique des fluides numérique (MFN), plus souvent désignée par le terme anglais computational fluid dynamics (CFD). Cela consiste à résoudre dans une géométrie donnée les équations fondamentales de la mécanique des fluides, que l'on peut éventuellement coupler aux équations de transfert thermique ou de réaction chimique. Cette technique permet l'accès à toutes les informations instantanées (vitesse, pression, concentration...) pour chaque point d'un domaine de calcul. L'importance de la mécanique des fluides réside dans ses nombreuses applications dans divers domaines comme l'ingénierie navale, l'aéronautique, l'étude de l'écoulement du sang (hémodynamique), mais aussi la météorologie, la climatologie ou encore l'océanographie.

Parmi les logiciels de CFD, PHOENICS de CHAM, UK, a été le premier logiciel CFD commercial, dans les années 1970. Les grandes marques aujourd'hui sont ANSYS CFX, FLUENT et STAR-CD.

La plupart des codes de calcul utilisés dans le domaine industriel pour des simulations CFD repose sur la méthode des volumes finis (par exemple les codes STAR-CD, FLUENT ou ANSYS-CFX).

Le logiciel de calcul CFD utilisé dans notre travail est le logiciel FLUENT®. Ce logiciel est un solveur, cependant il ne comporte pas de mailleur (le maillage se fait avec Meshing par exemple, qui est également édité par ANSYS). L'un des avantages de ce logiciel de simulation est qu'il comporte un nombre relativement important de modèles, pouvant faire face à plusieurs défis de la mécanique des fluides comme les écoulements diphasiques, la turbulence (LES, $k-\epsilon$, $k-\omega$, SA, Reynolds stress...), la combustion, le transport de particules, écoulements en milieux poreux, maillages mobiles et

dynamiques, mais ne comporte pas cependant de module Plasma. Les schémas numériques temporels et spatiaux utilisés par ce logiciel peuvent être modifiés pour améliorer la convergence. Un autre avantage de ce logiciel est qu'il est parallélisé et permet de tirer parti de systèmes multiprocesseurs.

Les équations discrétisées y sont résolues et sont décrites sous forme :

Convection - Diffusion = Sources - Pertes. Pour des fluides incompressibles, les calculs se font en pression relative. La méthode utilisée est la méthode des volumes finis. Cette méthode a l'avantage d'être conservatrice, c'est à dire que tout le flux sortant d'un volume de contrôle entre dans les volumes voisins.

Les étapes de calcul sont les suivantes :

- Intégration des équations continues sur chaque volume de contrôle. Le théorème d'Ostrogradski est utilisé pour transformer certaines intégrales de volume en intégrales de surface,
- Discrétisation en espace et en temps (pour les écoulements non permanents) des équations : substitution des dérivées partielles par des approximations en différences finies ; transformation du système d'équations en système algébrique,
- Résolution du système algébrique par un processus itératif ; utilisation d'un algorithme pour corriger la pression et les composantes de la vitesse afin d'assurer la conservation de la masse.

2.3.2. Procédure de travail

Le schéma suivant nous permet de voir la procédure à suivre pour effectuer une simulation CFD

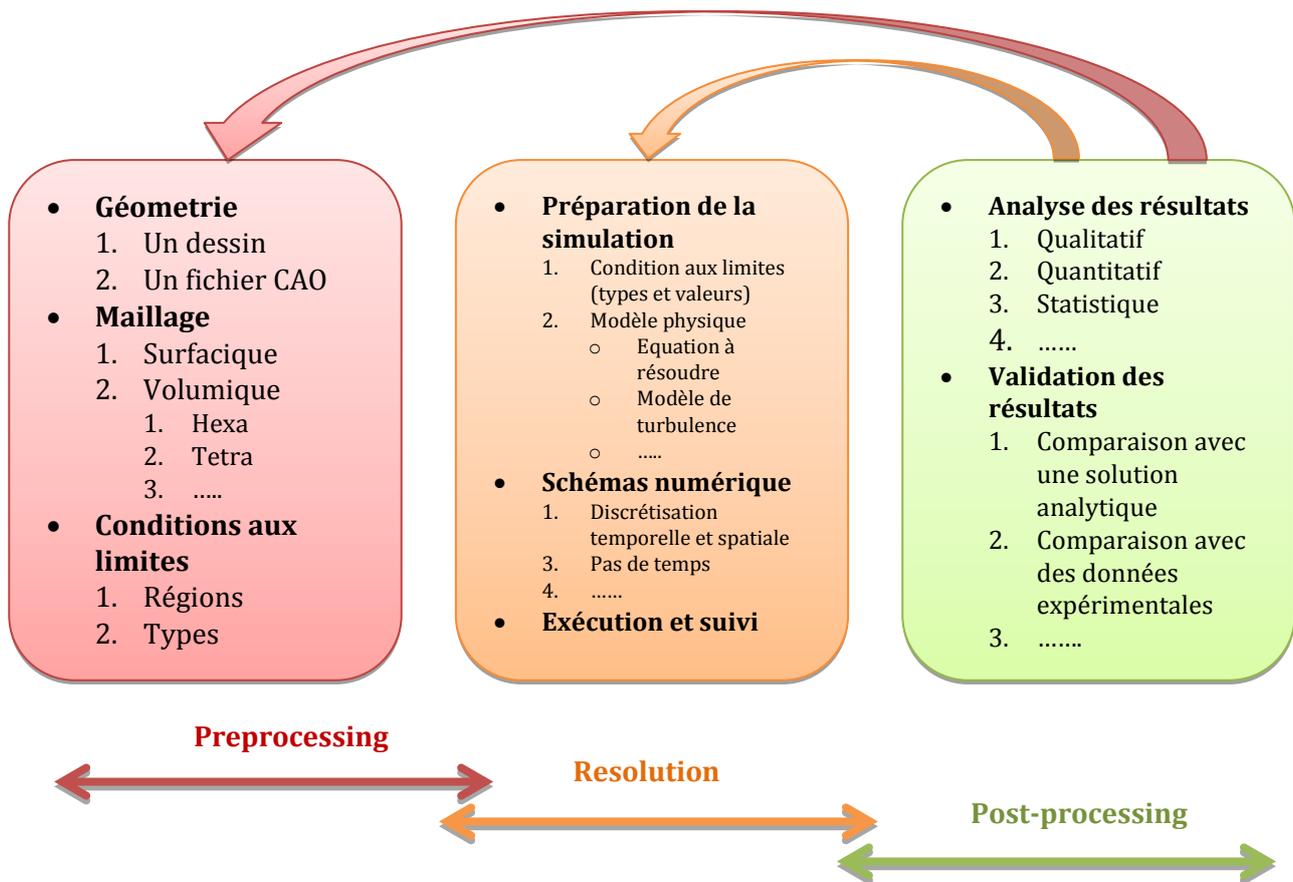


Figure 13 : Représentation schématique de la procédure d'étude en CFD.

2.3.3. Maillage

2.3.3.1. Introduction

L'étape du maillage est une étape clé pour s'assurer de la validité des simulations. Les équations différentielles ponctuelles qui gouvernent les phénomènes physiques sont écrites dans chaque point du domaine physique. La projection de ses équations sur le domaine physique nécessite la création d'un maillage. C'est l'étape de découpage du volume étudié en petits volumes élémentaires ceci est schématisé sur la Figure 4.

La structure du maillage n'est pas en général régulière, car dans les zones à forts gradients de température, de concentration ou de vitesse le maillage doit être fin.

Une étude de sensibilité au maillage doit toujours être faite. Cela consiste à raffiner le maillage jusqu'à obtenir une indépendance entre maillage et solution.

A noter aussi qu'il existe différentes formes de cellules, et chaque type de cellule a un nombre précis de faces et de nœuds (voir figure 5).

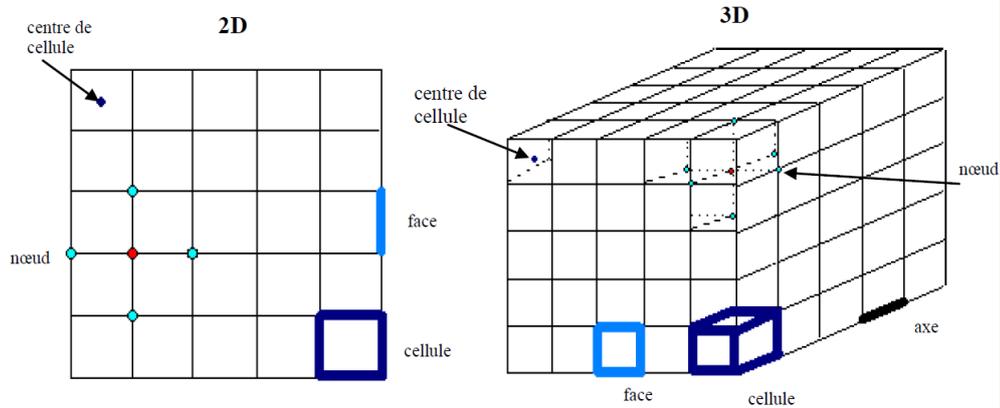


Figure 14 : Eléments du maillage.

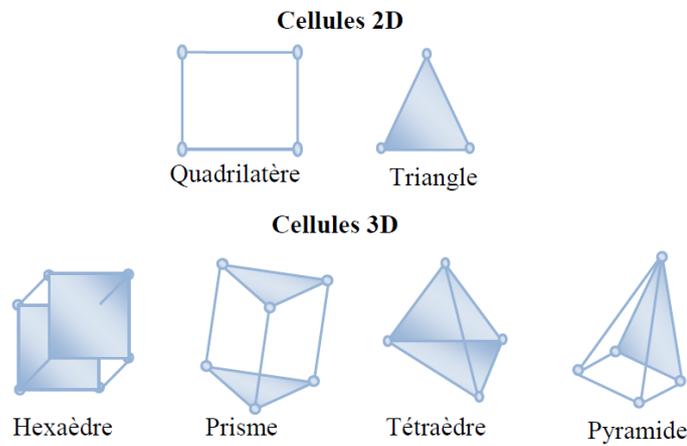


Figure 15 : Type de cellules.

Selon le type de cellules qui composent le maillage (voir figure 4), celui-ci peut être structuré ou non structuré (Figure 6) :

- Maillage structuré : permet dans le cas où le maillage est aligné avec l'écoulement de minimiser la diffusion numérique. Néanmoins, ce type de maillage n'est utilisé que pour des géométries simples.
- Maillage non structuré : utilisé plus pour des géométries complexes.

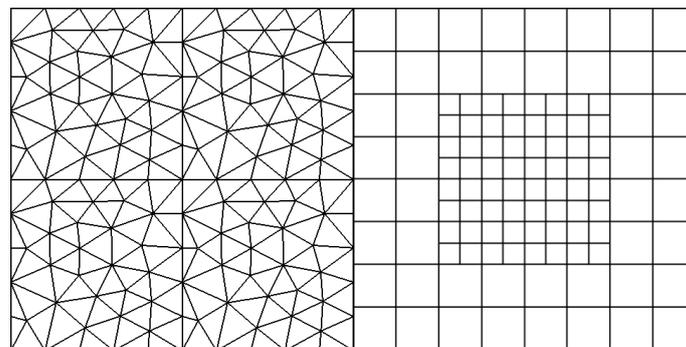


Figure 16 : Maillage structuré (à droite), maillage non structuré (à gauche).

2.3.3.2. Analyse de la qualité du maillage

Pour apprécier la qualité du maillage, il existe trois critères à prendre en considération: le rapport de longueur, le changement de taille et le rapport de forme.

RAPPORT DE LONGUEUR : Il représente pour une cellule le rapport de l'arête la plus longue sur l'arête la plus courte. Plus ce rapport sera élevé plus la cellule sera allongée.

CHANGEMENT DE TAILLE : Ce critère correspond au rapport de la taille de la cellule analysée sur celle de la cellule adjacente. Ce rapport doit être compris entre 1 et 2.

RAPPORT DE FORME (SKWENESS) : Ce critère caractérise l'inclinaison de la cellule et il est compris entre 0 et 1. Dans le cas où la cellule est aplatie, le rapport est égal à 1. Une valeur de 0,95 doit être requise pour que la méthode des volumes finis puisse être appliquée.

Le rapport de forme peut nous indiquer la qualité de notre maillage :

- Rapport de forme $< 0,80$ → bon maillage
- $0,80 < \text{Rapport de forme} < 0,90$ → maillage tolérable
- $0,90 < \text{Rapport de forme} < 0,95$ → maillage de mauvaise qualité. Les cellules dans le rapport de forme compris dans ses valeurs doivent être des cellules de faible gradient.
- Rapport de forme $> 0,95$ → la solution peut fortement ne pas avoir de sens physique.

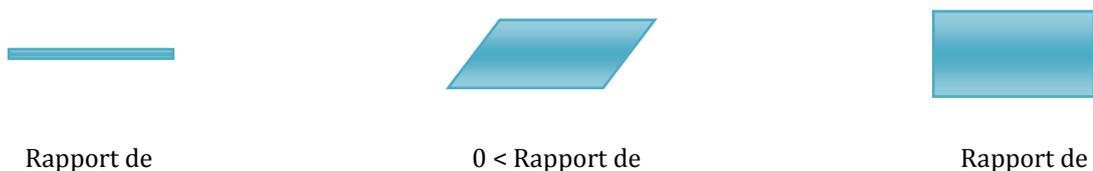


Figure 17 : Le rapport de forme.

2.3.4. Modèle Numérique utilisée par le code FLUENT

La résolution numérique d'un système d'équations aux dérivées partielles par une méthode discrète consiste à la transformer en systèmes d'équations algébriques de dimensions égales au nombre de points discrets. Cette étape est appelée «discrétisation».

Il est à noter que le choix des conditions initiales et des conditions aux limites est extrêmement important.

Les méthodes numériques les plus utilisées en mécanique des fluides sont les différences finies, les éléments finis et les volumes finis.

Différences finies : La méthode des différences finies consiste à remplacer les dérivées partielles aux points du maillage par des développements de Taylor.

Éléments finis : La méthode des éléments finis consiste à minimiser l'erreur commise en remplaçant le problème continu par un problème discret.

Volumes finis : C'est la méthode la plus utilisée par les codes commerciaux, elle bien adaptée à des problèmes conservatifs.

La méthode utilisée par le code Fluent pour la discrétisation des équations de transport est la méthode des volumes finis.

2.3.4.1. Méthode des volumes finis

Principe

Cette méthode consiste à intégrer les équations de conservation qui sont appliquées sur chaque volume de contrôle élémentaire (voir figure 8). Les flux sont évalués au niveau des surfaces par interpolation à partir des variables connues aux centres des volumes. La structure de la grille peut être sous n'importe quelle forme, ce qui permet donc de traiter des écoulements dans des géométries complexes.

Cette méthode nous permet d'avoir de très bons résultats, car elle garantit la conservation des bilans massiques et thermiques sur tout le domaine étudié.

D'autre part elle présente un caractère plus physique que la technique des différences finies puisqu'elle repose sur le principe de conservation des flux et sur la réduction de l'ordre de dérivation des équations. Par conséquent, le développement mathématique est moins laborieux et la mise en œuvre est plus facile.

On peut résumer les différentes étapes de mise en œuvre de cette méthode comme suit :

- Le domaine de calcul est discrétisé en un nombre fini de points (les nœuds du maillage), autour desquels on définit des volumes élémentaires (appelés volumes de contrôle) contigus, non juxtaposés et sans discontinuité d'interface,
- Les équations du modèle physique, sous forme conservative, sont intégrées sur chaque volume de contrôle,
- Les intégrales sur un volume de contrôle en un nœud P donné sont évaluées en approchant la variation de Φ par des profils ou des lois d'interpolation entre les nœuds voisins de P,
- Ecriture des équations algébriques en fonction des valeurs de Φ aux nœuds du maillage,
- Résolution du système linéaire obtenue.

Avantages

On peut résumer les avantages de cette méthode comme suit :

- Approche très « physique » : bilan des flux,
- S'adapte à une géométrie quelconque,
- Plusieurs schémas pour la résolution des termes non-linéaires hyperbolique,
- Conservative (par sa formulation).

Désavantages

- Moins précise que les méthodes spectrales

2.3.4.2. *Discrétisation*

La résolution du système d'équations représentant les phénomènes physiques dans notre domaine est effectuée sur plusieurs grilles décalées, où toutes les variables même la pression sont calculées sur la grille principale et les composantes de la vitesse sur des grilles décalées.

Soit un volume de contrôle avec des faces localisées au point e, w, n, s (Figure 8). Considérant P le centre de notre volume de contrôle et E, W, N, S les centres des volumes de contrôle adjacents situés respectivement à l'Est, l'Ouest, le Nord et le Sud de celui contenant P. Les quantités vectorielles comme les composantes de la vitesse sont

stockées sur les faces (Figure9). Par contre, les quantités scalaires (pression, température,...) sont stockées aux centres des volumes de contrôle (Figure 8). Ce qui permet d'éviter un découplage du champ de pression sur deux grilles distinctes entrelacées (Phénomène de checkerboard) [17] .

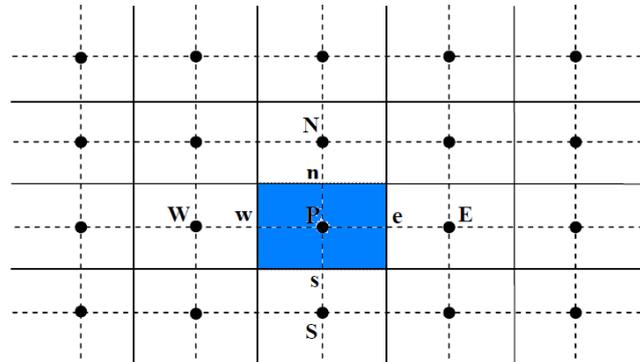


Figure 18: Volume de contrôle bidimensionnel.

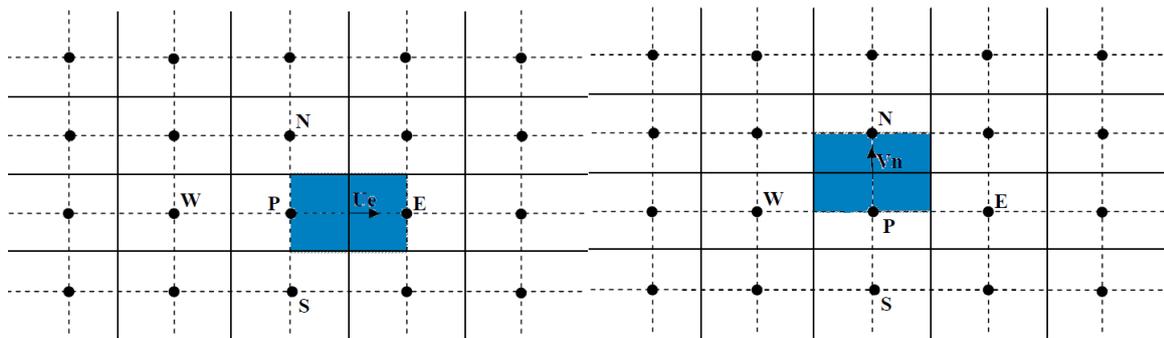


Figure 19: Volume de contrôle décalé vers le haut (à droite), Volume de contrôle décalé vers la droite (à gauche).

2.3.4.3. Intégration d'une forme générale

2.3.4.3.1. Equation de conservation

Considérant l'équation de la variable Φ

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t}}_I + \underbrace{\frac{\partial(\rho u\Phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v\Phi)}{\partial y}}_{II} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\Phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)}_{III} + \underbrace{S_\Phi}_{IV} \quad 2.23$$

Où :

- (I) représente le terme de variation temporelle.
- (II) exprime le terme de transport par l'écoulement.
- (III) est le terme de diffusion.
- (IV) le terme de source volumique.

La variable dépendante Φ peut représenter différentes quantités physiques telles que la vitesse, la température... etc.

Le coefficient de diffusion Γ représente une propriété physique du fluide tel que la viscosité, la conductivité thermique... etc.

Le terme source S_Φ peut représenter la génération de chaleur interne dans un fluide, la production où la consommation de l'espèce chimique dans les réactions chimiques... etc.

Soit J_x et J_y les composantes axiales et transversales du flux total traversant les frontières d'un volume de contrôle. Ils sont exprimés comme suit :

$$J_x = \rho u \Phi - \Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

$$J_y = \rho v \Phi - \Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y}$$

Donc l'équation (2.23) devient :

$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} = S_\Phi \quad 2.24$$

2.3.4.3.2. Intégration de l'équation de conservation sur un volume de contrôle

La discrétisation de l'équation (2.22) dans un volume cartésien bidimensionnel (Figure 10) est réalisé comme suit :

$$\int_s^e \int_w^e \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} dx dy + \int_s^e \int_w^e \frac{\partial(\rho u \Phi)}{\partial x} dx dy + \int_s^e \int_w^e \frac{\partial(\rho v \Phi)}{\partial y} dx dy =$$

$$\int_s^e \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) dx dy + \int_s^e \int_w^e \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) dx dy + \int_s^e \int_w^e S_\Phi dx dy \quad 2.25$$

Les coordonnées des points e, w, n, s ne sont pas les mêmes pour les variables scalaires et pour les composantes des vitesses si les grilles sont décalées.

La linéarisation des termes non linéaires $\vec{V} \otimes \vec{V}$ nécessite une approximation des termes de transport :

$$\int_s^e \int_w^e \frac{\partial(\rho u \Phi)}{\partial x} dx dy + \int_s^e \int_w^e \frac{\partial(\rho v \Phi)}{\partial y} dx dy \approx \Delta y [(\rho u \Phi)_e - (\rho u \Phi)_w] + \Delta x [(\rho v \Phi)_n - (\rho v \Phi)_s]$$

$$\begin{aligned}
 2.26 \quad & \approx \Delta y [(\rho u)_e \Phi_e - (\rho u)_w \Phi_w] + \Delta x [(\rho v)_e \Phi_e - (\rho v)_w \Phi_w] \\
 & = F_e \Phi_e - F_w \Phi_w + F_n \Phi_n - F_s \Phi_s
 \end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned}
 F_e &= \Delta y (\rho u)_e \\
 F_w &= \Delta y (\rho u)_w \\
 F_n &= \Delta x (\rho v)_n \\
 F_s &= \Delta x (\rho v)_s
 \end{aligned}$$

L'approximation des termes de diffusion donne :

$$\int_s^e \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) dx dy + \int_s^e \int_w^e \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) dx dy \approx \Delta y \left[\left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_e - \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_w \right] + \Delta x \left[\left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_n - \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_s \right] \quad 2.27$$

Les densités de flux traversant les faces des volumes de contrôle sont approximées au second ordre :

$$\left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_e = \Gamma_e \frac{\Phi_E - \Phi_P}{\delta x_e} \quad 2.28$$

Avec δx_e la distance entre E et P , alors que Δx est la distance entre e et w .

Donc

$$\begin{aligned}
 \int_s^e \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) dx dy + \int_s^e \int_w^e \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) dx dy &= \Delta y \left[\Gamma_e \frac{\Phi_E - \Phi_P}{\delta x_e} - \Gamma_w \frac{\Phi_P - \Phi_W}{\delta x_w} \right] + \Delta x \left[\Gamma_n \frac{\Phi_N - \Phi_P}{\delta y_n} - \Gamma_s \frac{\Phi_P - \Phi_S}{\delta y_s} \right] \\
 &= D_e (\Phi_e - \Phi_p) - D_w (\Phi_p - \Phi_w) + D_n (\Phi_n - \Phi_p) - D_s (\Phi_p - \Phi_s) \\
 &= -(D_e + D_w + D_n + D_s) \Phi_p + D_e \Phi_e + D_w \Phi_w + D_n \Phi_n + D_s \Phi_s \quad 2.29
 \end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned}
 D_e &= \Delta y \left(\frac{\Gamma_e}{\delta x_e} \right) \\
 D_w &= \Delta y \left(\frac{\Gamma_w}{\delta x_w} \right) \\
 D_n &= \Delta x \left(\frac{\Gamma_n}{\delta y_n} \right)
 \end{aligned}$$

$$D_s = \Delta x \left(\frac{\Gamma_s}{\delta y_s} \right)$$

Du fait que le terme source est un scalaire qui se situe au centre du volume de contrôle, on peut écrire :

$$\int \int_{s \ w}^n \ S_{\Phi} \ dx dy \approx S_{\Phi,p} \Delta x \Delta y \quad 2.30$$

Finalement la forme discrète de notre équation [2.25] :

$$\begin{aligned} \int \int_{s \ w}^n \ \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} \ dx dy + F_e \Phi_e - F_w \Phi_w + F_n \Phi_n - F_s \Phi_s \\ = D_p \Phi_p + D_e \Phi_e + D_w \Phi_w + D_n \Phi_n + D_s \Phi_s + S_{\Phi,p} \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad 2.31$$

Avec

$$D_p = D_e + D_w + D_n + D_s$$

L'équation 2.31 représente la forme générale d'un système d'équations différentielles linéaires du premier ordre pour la variation temporelle de Φ .

Pour que notre système soit linéaire il faut maintenant discrétiser le terme temporelle :

$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} = \frac{(\rho\Phi)_P^{n+1} - (\rho\Phi)_P^n}{\Delta t} \quad 2.32$$

Avec Δt est le pas d'intégration temporelle qui peut varier n .

$$\int \int_{s \ w}^n \ \frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} \ dx dy = \frac{(\rho\Phi)_P^{n+1} - (\rho\Phi)_P^n}{\Delta t} \Delta x \Delta y \quad 2.33$$

Donc l'équation [2.31] devient :

$$\begin{aligned} \frac{(\rho\Phi)_P^{n+1} - (\rho\Phi)_P^n}{\Delta t} \Delta x \Delta y + F_e \Phi_e - F_w \Phi_w + F_n \Phi_n - F_s \Phi_s \\ = D_p \Phi_p + D_e \Phi_e + D_w \Phi_w + D_n \Phi_n + D_s \Phi_s + S_{\Phi,p} \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad 2.34$$

Donc

$$(\rho\Phi)_P^{n+1} = (\rho\Phi)_P^n + \frac{\Delta t}{\Delta x \Delta y} (-F_e \Phi_e + F_w \Phi_w - F_n \Phi_n + F_s \Phi_s + D_p \Phi_p + D_e \Phi_e + D_w \Phi_w + D_n \Phi_n + D_s \Phi_s) + S_{\Phi,p} \Delta t \quad 2.35$$

Notre système fait intervenir neuf inconnues, quatre sont exprimées sur les faces du volume de contrôle $(\Phi_e, \Phi_w, \Phi_n, \Phi_s)$, et les autres le sont au milieu $(\Phi_p, \Phi_E, \Phi_W, \Phi_N, \Phi_S)$. Il est nécessaire d'avoir recours à une méthode d'interpolation pour qu'il y ait des variables Φ au milieu. Pour cela plusieurs schémas ont été proposés.

Soit :

$$\Phi_e = \frac{\Phi_E + \Phi_P}{2}$$

$$\Phi_w = \frac{\Phi_W + \Phi_P}{2}$$

$$\Phi_n = \frac{\Phi_N + \Phi_P}{2}$$

$$\Phi_s = \frac{\Phi_S + \Phi_P}{2}$$

Donc notre équation [2.33] devient :

$$\begin{aligned} \frac{(\rho\Phi)_P^{n+1} - (\rho\Phi)_P^n}{\Delta t} \Delta x \Delta y = & -\frac{1}{2}(2D_p + F_e + F_w + F_n + F_s)\Phi_P \\ & + \frac{1}{2}(2D_e + F_e)\Phi_E + \frac{1}{2}(2D_w + F_w)\Phi_W \\ & + \frac{1}{2}(2D_n + F_n)\Phi_N + \frac{1}{2}(2D_s + F_s)\Phi_S + S_{\phi,p}\Delta x \Delta y \end{aligned} \quad 2.36$$

Donc pour un schéma explicite notre équation est évaluée au pas de temps $n+1$

$$(\rho\Phi)_P^{n+1} = (\rho\Phi)_P^n + (-A_p\Phi_P^n + A_E\Phi_E^n + A_W\Phi_W^n + A_N\Phi_N^n + A_S\Phi_S^n + S_{\phi,p}^n)\Delta t \quad 2.37$$

Avec

$$A_p = \frac{1}{2} \left[\frac{2}{\Delta x} \left(\frac{\Gamma_e}{\delta x_e} + \frac{\Gamma_w}{\delta x_w} \right) + \frac{2}{\Delta y} \left(\frac{\Gamma_n}{\delta y_n} + \frac{\Gamma_s}{\delta y_s} \right) + \frac{1}{\Delta x} [(\rho u)_e - (\rho u)_w] + \frac{1}{\Delta y} [(\rho u)_n - (\rho u)_s] \right]$$

$$A_E = \frac{1}{2\Delta x} \left(2 \frac{\Gamma_e}{\delta x_e} - (\rho u)_e \right)$$

$$A_W = \frac{1}{2\Delta x} \left(2 \frac{\Gamma_w}{\delta x_w} - (\rho u)_w \right)$$

$$A_N = \frac{1}{2\Delta y} \left(2 \frac{\Gamma_n}{\delta y_n} - (\rho u)_n \right)$$

$$A_S = \frac{1}{2\Delta y} \left(2 \frac{\Gamma_s}{\delta y_s} - (\rho u)_s \right)$$

On obtient donc $N_x * N_y$ équations algébrique permettant de calculer les $(\rho\Phi)_p^{n+1}$.

Il y a plusieurs remarques et simplifications qui peuvent être citées :

- Δx et Δy ne sont pas constants si le maillage n'est pas uniforme.
- Dans le cas où le maillage est uniforme nous avons $\delta x_e = \delta x_w = \Delta x$ et $\delta y_n = \delta y_s = \Delta y$
- Les indices en lettres minuscules indiquant les faces du volume de contrôle, il faut exprimer les coefficients de diffusion sur ces faces ainsi que les densités de flux massiques.
- Si notre écoulement est incompressible, l'adimensionalisation conduit à $\rho=1$.
- Si l'écoulement est stationnaire, alors l'équation 2.34 devient un système linéaire

$$A_p \Phi_p = A_E \Phi_E + A_W \Phi_W + A_N \Phi_N + A_S \Phi_S + S_{\phi,p}$$

2.38

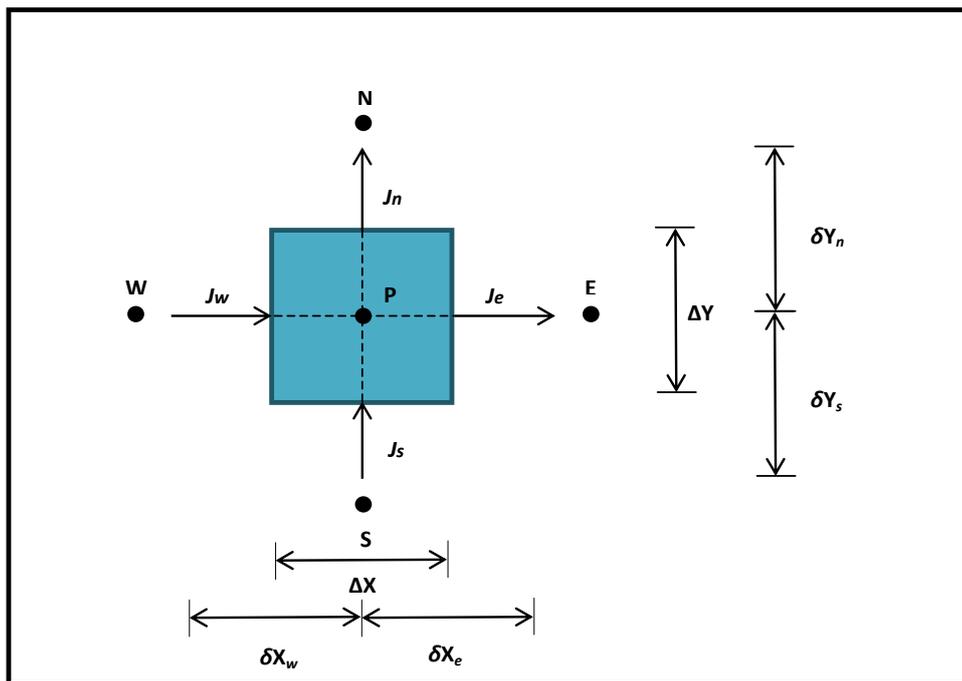


Figure 20: Volume de contrôle.

2.3.4.4. Algorithme de résolution « SIMPLE », Patankar

La résolution des problèmes d'écoulements des fluides incompressibles en termes de variables primitives (u, v, p), découle de l'absence des équations explicites qui gouvernent la pression.

La pression est déplacée dans le terme source lors de la discrétisation des équations de conservation de la quantité de mouvement sur notre domaine de calcul, donc la pression devient un paramètre à ajuster pour satisfaire l'équation de continuité. En effet, le champ de vitesses obtenu par la résolution des équations du mouvement ne vérifie la conservation de la masse que si le champ de pression initial est correct. L'algorithme SIMPLE [17] a pour fonction de déterminer itérativement un terme correctif à ajouter à la pression initiale et ainsi de déterminer un nouveau champ de pression en tout point du domaine. La vitesse est ensuite corrigée.

Description schématique de l'algorithme SIMPLE

On résume ici la démarche à suivre entre deux itérations :

- initialiser le champ de vitesse (u_0, v_0),
- initialiser le champ de pression p^* ,
- calculer les coefficients de l'équation de quantité de mouvement,
- résoudre l'équation de quantité de mouvement afin de trouver les vitesses u^*, v^* ,
- calculer le deuxième membre de l'équation de pression à l'aide des vitesses u^*, v^* ,
- corriger la pression en résolvant l'équation de continuité,
- corriger les vitesses,
- réaliser une nouvelle itération avec comme valeurs initiales la solution de l'itération précédente.

2.3.5. Traitement de la chimie dans notre modèle

2.3.5.1. Introduction

ANSYS Fluent comprend un module CHEMKIN qui permet de traiter la partie chimique en phase gazeuse sans plasma toutefois et en surface. Ce module est décrit dans la section suivante.

2.3.5.2. Le module CHEMKIN

2.3.5.2.1. Introduction

La mise en place du schéma réactionnel se fait à l'aide du logiciel CHEMKIN et au moyen du programme PSR (Perfectly Stirred Reactor) [18] contenue dans ce dernier.

Le logiciel CHEMKIN a été développé par les Laboratoires Sandia de Livermore dans les années 1980.

Il procède en premier lieu à l'interprétation du fichier d'entrée (chem.inp) où est renseigné le mécanisme cinétique qui contient toutes les réactions chimiques et leurs constantes de vitesse. Le second fichier (therm.inp) contient toutes les données thermodynamiques de toutes les espèces déclarées dans le mécanisme réactionnel (chem.inp).

A l'aide de ces deux fichiers le logiciel CHEMKIN lit les réactions chimiques et leurs paramètres cinétiques, ainsi que les données thermodynamiques de chaque espèce. Ensuite il vérifie l'équilibre atomique de ces réactions chimiques, calcule les constantes de vitesse inverses à partir de la constante d'équilibre et génère finalement un fichier de liaison binaire (chem.bin). Ce dernier fichier généré est ensuite utilisé par le code de calcul PSR.

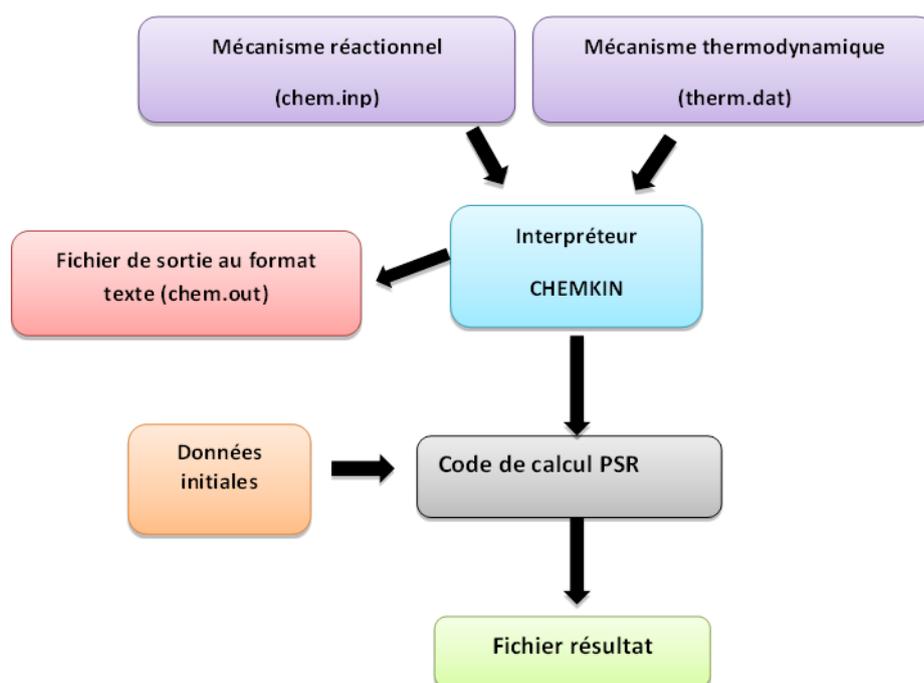


Figure 21: Architecture du package CHEMKIN.

Le code de calcul permet de résoudre les équations de transport de matière et d'énergie propres au réacteur parfaitement agité. Les résultats de modélisation de ce code (PSR) sont regroupés dans des fichiers de sortie. Ces fichiers contiennent toutes les informations relatives aux espèces mises en jeu et qui sont demandées par l'utilisateur (fractions molaires, vitesse de consommation et de formation, analyse de sensibilité). La figure ci-dessous montre les différents liens entre les fichiers.

2.3.5.2.2. Chimie en phase gazeuse

Le mécanisme réactionnel (fichier chem.inp)

Ce fichier se divise en trois parties qui contiennent toutes des informations indispensables à l'interprétation du mécanisme par le logiciel CHEMKIN. Ces réactions peuvent être prises en compte de manière réversible ou irréversible. A la suite d'une réaction, est indiquée sa constante de vitesse, qui est écrite sous la forme de 3 coefficients : A , n et E . Chaque coefficient correspond à un paramètre de l'équation d'Arrhenius modifiée, exprimée par :

$$k_{f,r} = A \cdot T^n \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad 2.39$$

Avec

A : facteur pré-exponentiel (en s^{-1} pour les réactions unimoléculaires)

n : coefficient correctif de variation du facteur pré-exponentiel avec la température

E : énergie d'activation ($cal.mol^{-1}$)

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits ($cal.K^{-1}.mol^{-1}$)

Dans le cas d'une réaction réversible

$$\sum_{i=1}^N v'_{i,r} A_i \xrightleftharpoons[k_{b,r}]{k_{f,r}} \sum_{i=1}^N v''_{i,r} A_i \quad 2.40$$

La constante de réaction $k_{b,r}$ peut être calculée comme suit :

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_r} \quad 2.41$$

Avec K_r est constante d'équilibre de la réaction r :

$$K_r = \exp\left(\frac{\Delta S_r}{R} - \frac{\Delta H_r}{RT}\right) \left(\frac{P_{atm}}{RT}\right)^{\sum_{i=1}^N (v''_{i,r} - v'_{i,r})} \quad 2.42$$

Avec P_{atm} est la pression atmosphérique et le terme en exponentiel représente la variation de l'énergie libre de Gibbs.

$$\frac{\Delta S_r}{R} = \sum_{i=1}^N (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \frac{S_i}{R} \quad 2.43$$

$$\frac{\Delta H_r}{RT} = \sum_{i=1}^N (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \frac{h_i}{RT} \quad 2.44$$

Avec S_i et h_i sont l'entropie et l'enthalpie de l'espèce i évaluées à la température T et la pression atmosphérique.

Dans la première partie du fichier chem.inp tous les éléments et espèces qui apparaissent dans le mécanisme sont spécifiées :

Éléments :

```
ELEMENTS
H C
END
```

Espèces :

SPECIES				
H2	H	C	CH	CH2
CH3	CH4			
C2H	C2H2	C2H3	C2H4	C2H5
C2H6				

Le code chem.exe extrait les propriétés thermodynamiques de tous ses éléments à partir du fichier thermodynamique term.dat. Les réactions sont listées sous la forme suivante :

REACTIONS	A	n	E _a
H+CH<=>C+H2	1.100E+14	0.000	0.00
C2H4+H (+M) <=> C2H5 (+M)	1.08E+12	0.454	1822.0
low / 1.112E+34 -5.0 4448.0 /			
troe / 1.0 1.0E-15 95.0 200.0 /			
H2/2.0/			
END			

Dans cet exemple, toutes les réactions sont en équilibre (\Leftrightarrow). Par exemple pour la réaction

$H + CH \Leftrightarrow C + H_2$ il figure à droite les paramètres d'Arrhenius. Avec A [cm mole sec K] et le facteur pré-exponentiel (1.1×10^{14}), n est le facteur de température et E_a [cal/mole] l'énergie d'activation.

La seconde réaction est dépendante de la pression, c'est une réaction de type fall-off.

La première ligne donne les paramètres d'Arrhenius (A_∞ , n_∞ et E_∞) à la limite haute de pression. A cette limite la bonne description de la réaction est $C_2H_4 + H \Leftrightarrow C_2H_5$. La constante de réaction à cette pression est :

$$k_\infty = A_\infty \cdot T^{n_\infty} \cdot e^{\left(\frac{-E_\infty}{RT}\right)} \tag{2.45}$$

La seconde ligne donne les facteurs d'Arrhenius (A_0 , n_0 et E_0) pour la limite basse de pression.

LOW / 1.112E+34 -5.0 4448.0 /

La bonne description de la réaction à la limite basse de pression est par exemple pour $C_2H_4 + H + M \Leftrightarrow C_2H_5 + M$. La constante de réaction à cette pression est :

$$k_0 = A_0 \cdot T^{n_0} \cdot e^{\left(\frac{-E_0}{RT}\right)} \tag{2.46}$$

Dans le cas où nous sommes dans la région à pression intermédiaire (c.à.d. région « fall-off »). La réaction à n'importe quelle pression intermédiaire est décrite par $C_2H_4 + H (+M) \Leftrightarrow C_2H_5 (+M)$ et sa constante de vitesse est donnée par l'équation 2.45

$$k = k_{\infty} \left(\frac{P_r}{1+P_r} \right) F \quad 2.47$$

Avec P_r est la pression réduite donnée par l'équation 2.31, $[M]$ est la concentration du mélange et F est défini dans l'équation 2.47. [19]

Dans le cas où aucun paramètre de limite haute de pression à taux constant n'est donné (par exemple, le collisionneur M comme réactif n'est pas entre parenthèses), la réaction est dans la limite basse pression. Donc F est égal à 1.

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_{\infty}} \quad 2.48$$

$$\log F = \left[1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log F_{cent} \quad 2.49$$

Avec c et n des constantes dépendantes de F_{cent}

$$c = -0.4 - 0.671 \log F_{cent}$$

$$n = 0.75 - 1.271 \log F_{cent}$$

$$d = 0.14$$

Les paramètres (α , T^* , T^{**} et T^{***}) sont définis dans notre fichier d'entrée dans la forme suivante

TROE / 1.0 1.0E-15 95.0 200.0 /

$$F_{cent} = (1 - \alpha) \exp(-T/T^{***}) + \alpha \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T) \quad 2.50$$

La ligne suivante dans le fichier d'entrée représente la participation du 3^{ème} corps (c.à.d. +M)

H2/2.0/

Le mécanisme utilisé dans notre travail est montré plus loin dans le tableau 6.

Les données thermodynamiques (fichier therm.dat)

Les données thermodynamiques des différentes espèces mises en jeu dans le mécanisme réactionnel sont écrites sous forme de polynômes développés par une équipe de la NASA [20].

Ces coefficients permettent de calculer la capacité calorifique à pression constante (C_p), l'enthalpie (H) et l'entropie (S). Le format NASA est un fit polynomial de C_p^0/R ,

H^0/RT , et S^0/R en fonction de la température. On a sept coefficients pour chacun des deux paliers de température (c.a.d. 298-1000K et 1000-5000K) qui sont définis dans les équations suivantes :

La capacité calorifique :

$$\frac{C_{pk}^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2 + a_{4k}T_k^3 + a_{5k}T_k^4 \quad 2.51$$

L'enthalpie :

$$\frac{H_k^0}{RT_k} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T_k + \frac{a_{3k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6k}}{T_k} \quad 2.52$$

L'entropie :

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k} \ln T_k + a_{2k}T_k + \frac{a_{3k}}{2}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{3}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{4}T_k^4 + a_{7k} \quad 2.53$$

Exemple de données d'entrée pour l'espèce C₂H₄

C2H4	121286C	2H	4	G	0300.00	5000.00	1000.00	1
0.03528418E+02	0.11485185E-01	-0.04418385E-04	0.07844600E-08	-0.05266848E-12				2
0.04428288E+05	0.02230389E+02	-0.08614880E+01	0.02796162E+00	-0.03388677E-03				3
0.02785152E-06	-0.09737879E-10	0.05573046E+05	0.02421148E+03					4

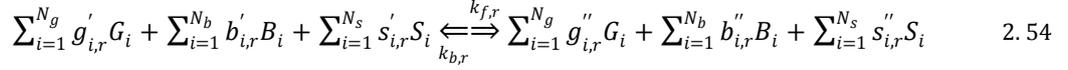
Species Name	Date	Composition	Phase	Low T	High T	Common T	1
a1	a2	a3		a4		a5	2
a6	a7	<u>a1</u>		<u>a2</u>		<u>a3</u>	3
<u>a4</u>	<u>a5</u>	<u>a6</u>		<u>a7</u>			4

Chaque fichier contient le nom de l'espèce, sa composition, sa charge électrique et sa phase (gaz, liquide ou solide). Avec les coefficients a1-a7 pour le palier de température 300-1000K et les coefficients a1-a7 pour le palier de température 1000-5000K.

2.3.5.2.3. Chimie en surface

Pour les réactions en phase gazeuse, la vitesse de réaction est définie sur une base volumétrique et le taux de création et de destruction d'espèces chimiques devient un terme source dans les équations de conservation des espèces. Pour les réactions de surface, les taux d'adsorption et de désorption sont régis par la cinétique chimique et la diffusion vers et à partir de la surface. Les réactions de surface vont créer ainsi des sources et des puits d'espèces chimiques pour la phase gazeuse.

Le mécanisme cinétique de surface peut avoir r réactions de surface comportant jusqu'à N espèces chimiques. Les réactions peuvent être représentées sous une forme générale qui est équivalentes à celles de la phase gazeuse



Avec G_i , B_i et S_i la phase gazeuse, le solide (bulk) et la surface d'adsorption des espèces. N_g , N_b et N_s le nombre totale de ses espèces respectives. $g'_{i,r}$, $b'_{i,r}$ et $s'_{i,r}$ les coefficients stœchiométriques des réactives i , $g''_{i,r}$, $b''_{i,r}$ et $s''_{i,r}$ les coefficients stœchiométriques des produits.

Il est supposé que la vitesse de réaction ne dépend pas de concentrations des espèces dans le solide. Sur cette base, le taux net molaire de production ou de consommation de chaque espèce i est

$$\hat{R}_{i,gaz} = \sum_{r=1}^{N_{rxn}} (g''_{i,r} - g'_{i,r}) \left(k_{f,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta'_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta'_{j,s,r}} \right) - k_{b,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta''_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta''_{j,s,r}} \right) \right) \quad 2.55$$

$$\hat{R}_{i,bulk} = \sum_{r=1}^{N_{rxn}} (b''_{i,r} - b'_{i,r}) \left(k_{f,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta'_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta'_{j,s,r}} \right) - k_{b,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta''_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta''_{j,s,r}} \right) \right) \quad 2.56$$

$$\hat{R}_{i,gaz} = \sum_{r=1}^{N_{rxn}} (s''_{i,r} - s'_{i,r}) \left(k_{f,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta'_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta'_{j,s,r}} \right) - k_{b,r} \left(\prod_{i=1}^{N_g} [C_i]_{wall}^{\eta''_{i,g,r}} \right) \left(\prod_{j=1}^{N_s} [S_j]_{wall}^{\eta''_{j,s,r}} \right) \right) \quad 2.57$$

Avec $[]_{wall}$ représente la concentration molaire des espèces adsorbé sur la surface. $\eta'_{i,g,r}$ et $\eta''_{i,g,r}$ représente l'exposant du taux de la $i^{\text{ème}}$ espèce gazeuse. $\eta'_{i,s,r}$ et $\eta''_{i,s,r}$ représente l'exposant du taux de la $j^{\text{ème}}$ espèce surfacique (site d'adsorption).

Le calcul des constantes de taux de réaction ($k_{f,r}$ et $k_{b,r}$) se fait de la même manière que précédemment.

3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de décrire les différents moyens de contrôle du procédé de dépôt de diamant. La stabilité de la décharge micro-onde permet de réaliser des dépôts de longue durée et de façon reproductible.

La méthode de calcul de la vitesse de dépôt par pesée de précision constitue une méthode fiable pour la détermination de l'épaisseur des films. Les propriétés des films

de diamant en été tous analysé par spectroscopie Raman et microscopie optique à balayage.

Nous avons pu définir les conditions de simulations, tel que le régime d'écoulement, la thermique, la chimie et les conditions aux limites. Une introduction au logiciel Fluent à travers l'explication de la méthode mathématique de résolution des équations de Navier-Stokes.



1. Anger, E., *Elaboration de couches minces de diamant par MPACVD*, 1994, Paris XIII: France. p. 258.
2. Anger, E., et al., *Chemical and morphological modifications of silicon wafers treated by ultrasonic impacts of powders: consequences on diamond nucleation*. *Diamond and Related Materials*, 1995. **4**(5-6): p. 759-764.
3. Iijima, S., Y. Aikawa, and K. Baba, *Early formation of chemical vapor deposition diamond films*. *Applied Physics Letters*, 1990. **57**(25): p. 2646-2648.
4. Lewis, G.N. and M. Randall, *The free energy of some carbon compounds*. *Journal of the American Chemical Society*, 1915. **37**: p. 458-470.
5. Tropea, C., *"Handbook of Experimental Fluid Mechanics"*, ed. Springer 2007.
6. Erhard; P., *Prandtl-Essentials of Fluid Mechanics* 3th Ed ed 2010.
7. Jensen, K.F., *Transport phenomena and chemical reaction issues in MOVPE of compound semiconductors*. *Journal of Crystal Growth*, 1989. **98**(1-2): p. 148-166.
8. Angus, J.C., et al., *Chemical Vapour Deposition of Diamond*. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*, 1993. **342**(1664): p. 195-208.
9. Çengel, Y.A.T., R. H. , ed. *"Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences "*. 2003, McGraw-Hill.
10. Visser, E.P., et al., *Return flows in horizontal MOVPE reactors studied with the use of TiO₂ particle injection and numerical calculations*. *Journal of Crystal Growth*, 1989. **94**(4): p. 929-946.
11. Field, R.J., *Simulations of two-dimensional recirculating flow effects in horizontal MOVPE*. *Journal of Crystal Growth*, 1989. **97**(3-4): p. 739-760.
12. Krishna, R. and J.A. Wesselingh, *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. *Chemical Engineering Science*, 1997. **52**(6): p. 861-911.
13. Kuijlaars, K.J., *Modelling of transport phenomena and chemistry in chemical vapour deposition reactors*.
, 1996, Delft University of Technology: Delft, The Netherlands.
14. Bird; R.B., *Transport Phenomena*. 2nd Ed ed 2002.
15. DebRoy, T., et al., *Role of heat transfer and fluid flow in the chemical vapor deposition of diamond*. *Journal of Applied Physics*, 1990. **68**(5): p. 2424-2432.
16. Kuo, K.K.Y., *Principles of Combustion* 1986.
17. Patankar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow* 1980.
18. R. J. Kee, F.M.R., J.A. Miller and Ellen Meeks ed. *Chemkin-iii: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical and plasma kinetics*. Sandia National Laboratories Livermore, CA 94551-0969 ed. 1996.
19. Gilbert, R.G., K. Luther, and J. Troe, *Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range .2. Weak collision rate constants*. *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 1983. **87**(2): p. 169-177.
20. Gordon, S. and B.J. McBride, *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions rocket performance incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations*, 1971, NASA, Lewis Res. Center, Cleveland, OH: Place of Publication: USA. Country of Issuing Organization: USA. Country of Publication: USA. p. 250-250.



*Chapitre III : Validation du modèle et
étude spatiale de la phase gazeuse*



1.	MISE EN PLACE DU MODELE FLUIDE	118
1.1.	INTRODUCTION	118
1.2.	HYPOTHESE ET DESCRIPTION DU PLASMA	118
1.2.1.	<i>Description du terme source.....</i>	<i>118</i>
1.3.	REDUCTION DE LA CHIMIE EN PHASE GAZEUSE	127
1.3.1.	<i>Simplification d'un modèle complet de craquage d'hydrocarbure.....</i>	<i>127</i>
1.3.2.	<i>Validation du schéma cinétique simplifié par le modèle 1D plasma</i>	<i>139</i>
1.3.3.	<i>Compréhension des phénomènes de cinétique chimique et de transport par diffusion dans la couche limite</i>	<i>142</i>
1.4.	PREMIERS RESULTATS DU MODELE FLUIDE	147
1.4.1.	<i>Sensibilité au maillage.....</i>	<i>147</i>
1.4.2.	<i>Mis en place du terme source et validation de l'approche.....</i>	<i>148</i>
1.4.3.	<i>Réactions de surface prises en compte dans le modèle.....</i>	<i>149</i>
1.4.4.	<i>Validation physico-chimique du modèle « fluide » 2D.....</i>	<i>151</i>
1.4.5.	<i>Influence de l'effet SORET et de la multidiffusion.....</i>	<i>154</i>
1.5.	CONCLUSION	158
2.	MODELISATION DES PARAMETRES DE DEPOT	159
2.1.	INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ EQUIVALENT PUISSANCE MICRO-ONDE	159
2.1.1.	<i>Introduction</i>	<i>159</i>
2.1.2.	<i>Résultats de simulation</i>	<i>159</i>
2.1.3.	<i>Conclusion.....</i>	<i>181</i>
2.2.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT.....	182
2.2.1.	<i>Introduction</i>	<i>182</i>
2.2.2.	<i>Résultats de simulation</i>	<i>182</i>
2.2.3.	<i>Conclusion.....</i>	<i>184</i>
3.	CONCLUSION	184



1. Mise en place du modèle fluide

1.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette thèse est d'étudier le rôle de l'hydrodynamique dans les réacteurs à plasma de dépôt de diamant à l'aide de la modélisation et d'expériences dédiées.

Nous développons ici un nouveau modèle en 2D et 3D capable de simuler l'hydrodynamique. Le développement d'un code plasma couplé à l'hydrodynamique en 2D (voir 3D) est cependant au-dessus de nos capacités actuelles.

Aussi, d'une part nous nous reposons sur les modèles développés précédemment au LSPM qui incluent un modèle auto-cohérent en H_2 pur et diffusif et un modèle 1D non auto-cohérent en H_2/CH_4 . Et d'autre part nous choisissons de simplifier le système et de définir une source thermique pouvant reproduire les profils de température de gaz identiques à ceux provenant de la modélisation auto-cohérente ou du modèle 1D ou de l'expérience.

Cette approche repose sur le fait qu'à haute densité de puissance, le plasma est uniquement contrôlé par la température du gaz, comme cela a été démontré dans le passé au LSPM et comme cela sera confirmé dans ce chapitre.

Nous utilisons pour résoudre numériquement le modèle le logiciel ANSYS FLUENT 13.0.

1.2. HYPOTHESE ET DESCRIPTION DU PLASMA

1.2.1. Description du terme source

1.2.1.1. Introduction

La partie la plus délicate pour ces simulations fluides, est de décrire de façon réaliste le terme source de production de chaleur capable de représenter de façon fiable les distributions de température dans le plasma. Dans cette section, nous rappellerons les principaux résultats issus de la modélisation du plasma à l'aide du code 2D auto-cohérent H_2 pur [1, 2] et 1D en H_2/CH_4 [3] et nous donnerons une description simplifiée mais acceptable des conditions que doit remplir le terme source.

Comme ceci a été décrit dans le chapitre I, dans le modèle plasma 1D H_2/CH_4 , la puissance couplée au plasma peut être déterminée à partir du modèle 2D H_2 auto-cohérent

(également décrit dans le chapitre I) [2]. Elle peut aussi provenir de l'expérience [4-8] via la mesure de l'intensité d'émission de l'argon.

1.2.1.2. Influence de la teneur en CH_4 sur les caractéristique du plasma

Le modèle 1D H_2/CH_4 a l'avantage de permettre d'analyser un bon nombre de processus collisionnels. En particulier l'influence de l'introduction de méthane dans une décharge d'hydrogène – trois aspects principaux en résulte :

- Le premier concerne la complexité de la chimie des espèces hydrocarbonées qui est assez semblable à celle qui résulte du procédé de craquage des hydrocarbures [9-18]. A haute température du gaz, il y a en particulier, été établi que le schéma cinétique conduit, sous l'effet de la température, à la formation d'une grande variété d'espèces neutres.
- Le deuxième effet pris en compte est le transfert d'énergie des électrons vers les différents modes d'excitations des espèces hydrogénées et carbonées. Malgré leur faible proportion par rapport à l'hydrogène, les espèces carbonées présentent un grand nombre de modes d'excitation pouvant absorber l'énergie des électrons. Cela peut dans certaines conditions affecter la FDEE (fonction de distribution d'énergie des électrons), ainsi que les caractéristiques thermiques des plasmas hors équilibre (voir Figure 1) [19].

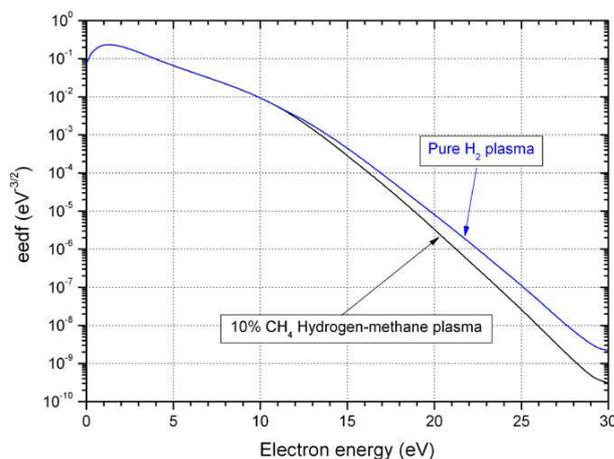


Figure 1: la FDEE calculé à 50 Td dans une décharge plasma H_2 pur et H_2/CH_4 (10% CH_4) [19].

- Le dernier effet majeur concerne la cinétique d'ionisation en présence d'espèces carbonées. L'ionisation d'hydrocarbures, par impact électronique se déroule avec un seuil d'énergie qui est inférieur à celui de l'hydrogène moléculaire. Donc, l'ionisation d'hydrocarbures est favorisée dans les décharges à pression modérées

utilisées pour le dépôt de diamant. En outre, les processus de conversion et de recombinaison des ions affectent la cinétique d'ionisation et les distributions de population des ions [20-22]. En principe, la variation de la cinétique d'ionisation, devrait entraîner une modification de la densité électronique du plasma et par conséquent un changement dans les propriétés électromagnétique du plasma.

Dans la Figure 2 sont représentées les profils de densités des ions présents dans le plasma issus des simulations 1D H₂ pur et 1D H₂/CH₄ à 25 mbar/600 W et 5% CH₄.

L'ajout d'une faible quantité de méthane dans un plasma d'hydrogène pur induit un changement dans la cinétique d'ionisation, et une évolution de la densité des principaux ions dans le plasma [23]. En présence d'espèces hydrocarbonées, la production de l'ion H⁺ devient plus importante que celle de H₃⁺ dont la densité diminue d'environ trois décades.

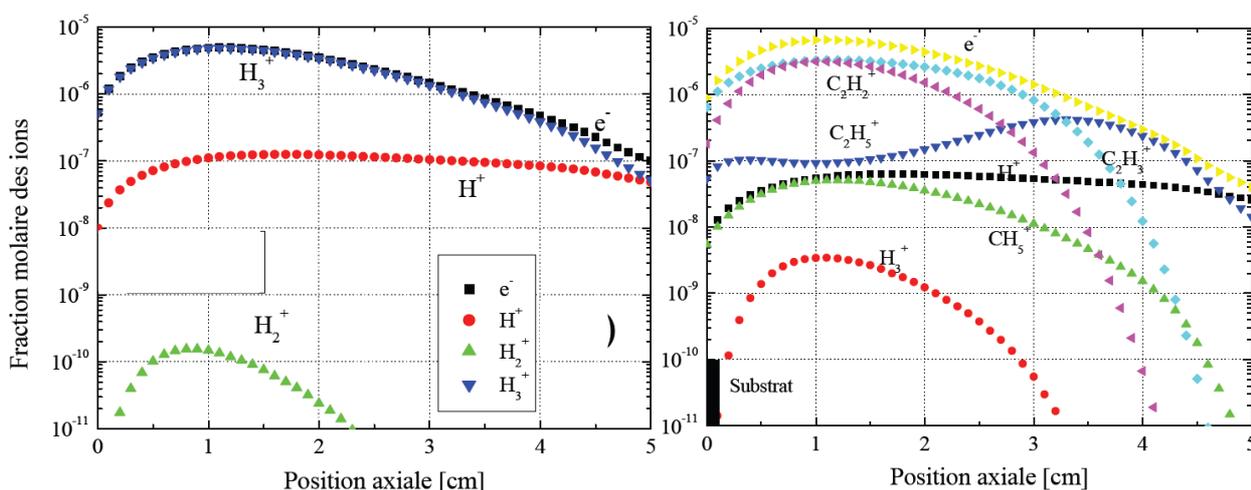


Figure 2: Profils axiaux des espèces chargées en plasma H₂ pur (à gauche) et H₂/CH₄ (à droite), substrat en z=0 cm (25mbar/600W, 5%CH₄)[24].

Bien que les processus d'ionisation primaire concernent principalement l'hydrogène, et conduisent à la formation de H₃⁺ (voir Figure 2), les processus de conversion rapide d'ions entre H₃⁺ et les hydrocarbonées ($C_xH_y + H_3^+ \rightarrow C_xH^{+}_{y+1} + H_2$) conduisent à la formation d'ions d'hydrocarbonés qui deviennent les principales espèces chargées, même à pourcentage de méthane aussi bas que 0,1% [19, 23, 25].

Ce scénario est toutefois plus spécifiquement observé pour les conditions de décharge à basse pression (c.à.d. ≤ 50 mbar). À haute pression (voir Figure 3), le degré de dissociation dans la décharge est important et l'ionisation de l'hydrogène conduit

principalement à la formation de H^+ (sa densité augmente de deux décades de 50 à 200 mbar). A basse densité de puissance, l'espèce majoritaire dans le cœur du plasma est $C_2H_3^+$ par contre à haute densité de puissance, H^+ et $C_2H_3^+$ deviennent les principales espèces chargées [19]. L'ionisation directe des hydrocarbures devient le mécanisme principal de production des ions hydrocarbonés [19] (Figure 3).

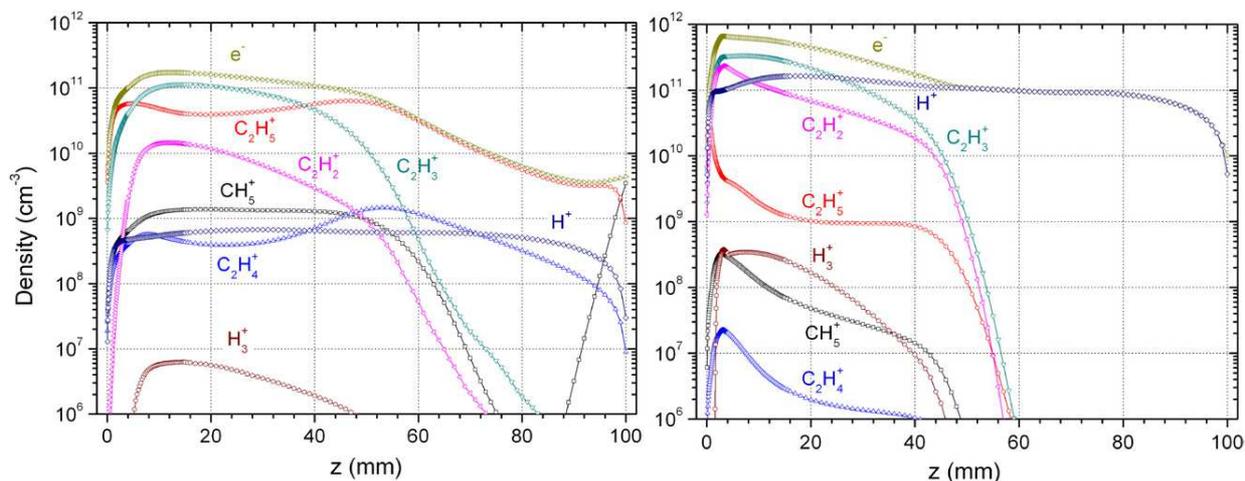


Figure 3: Profils axiaux des densités d'espèces chargées à 50 (figure gauche) et 200 mbar (figure droite), substrat en $z=0$ mm (4% CH_4)[19].

Malgré la forte variation dans le mécanisme d'ionisation, la densité électronique reste sensiblement constante. Par conséquent, l'interaction plasma/micro-ondes et le couplage de l'énergie dans la décharge n'est pas ou peu affectée par l'introduction de méthane.

Ceci est confirmé par des études expérimentales réalisées sur des plasmas de dépôt de diamant qui ont montré que la configuration de couplage (c.-à-d. la forme et l'emplacement de la décharge, la puissance micro-ondes couplée au plasma) n'est pas significativement affectée lors de l'introduction du méthane à des fractions molaires inférieures à 10%. Les simulations ont aussi montré que la distribution spatiale de la température du gaz reste la même avec une légère augmentation au cœur du plasma [6, 7]. Cela a été confirmé par des mesures de spectroscopie d'émission [6, 7, 26]. A très haute densité de puissance, les résultats de TALIF [27] montrent plutôt l'inverse c.à.d. une diminution de la température du gaz avec l'augmentation de la teneur en méthane.

Tous ces résultats ont montré que la distribution spatiale de la densité de puissance déterminée à partir du modèle 2D auto-cohérent H_2 pur peut être utilisée au moins en

première hypothèse dans le modèle 2D et 3D thermo-chimique fluide H₂/CH₄ discuté dans cette thèse.

L'utilisation du modèle 1D H₂/CH₄ a aussi permis de démontrer [28] que les populations d'hydrocarbures neutres sont principalement régies par les processus d'hydrocraquage impliquant uniquement des espèces neutres [28]. Cela signifie que, bien que les ions d'hydrocarbures C₂H₃⁺ et C₂H₂⁺ soient les principales espèces lourdes chargées dans la décharge, la concentration des espèces carbonées neutres (qui sont réellement impliquées dans les processus de dépôt de diamant) est totalement indépendante de la cinétique d'ionisation des hydrocarbures. En conséquence, ignorer les ions carbonés ne devrait pas affecter la prédiction de la population de radicaux carbonés qui sont réellement impliqués dans la chimie de surface conduisant au dépôt de diamant.

Ces résultats confirment les travaux de Hsu [29], qui montrent que la chimie des hydrocarbures dans les plasmas de dépôt de diamant CVD est essentiellement une chimie de neutres. Remarquons cependant que les travaux de Hsu étaient réalisés à beaucoup plus faible densité de puissance (25 hPa/800 W) que celles de cette thèse (>100 hPa, > 2000 W).

Compte tenu de leur faible influence sur la cinétique de production des espèces carbonées neutres, nous allons donc négliger les ions hydrocarbonés pour la réalisation des modèles 2D et 3D proposés dans cette thèse.

Enfin les études plasmas précédemment menées au laboratoire (1990-2013) ont permis de mettre en évidence les mécanismes de production/consommation des espèces clés pour la croissance du diamant CVD que sont H et CH₃ [3, 30-33]. Ainsi, il a été démontré qu'à basse pression (c.à.d. ≤ 50 mbar), H est principalement produit par dissociation de H₂ par impact électronique direct (via la réaction : e⁻ + H₂ → e⁻ + 2H) alors qu'à haute pression (≥ 100 mbar), H est principalement produit par dissociation thermique de H₂ via les réactions : H₂ + H → 3H et 2H₂ → 2H + H₂ (Figure 4).

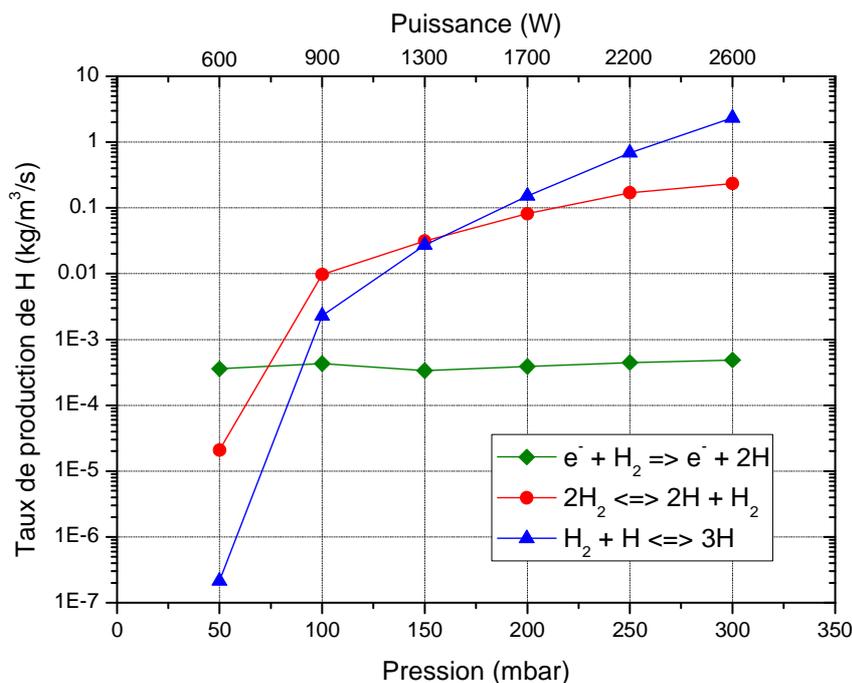


Figure 4: Evolution des différents mécanismes de production de H en fonction de la pression de travail, à 20 mm de la surface du substrat (la puissance micro-onde a été adaptée à chaque pression pour maintenir un volume plasma constant), résultats du modèle 1D en H_2/CH_4 [19].

L'espèce hydrocarbonée principale produite par la chimie des hydrocarbures est l'acétylène (C_2H_2), comme ceci est observable sur la Figure 5 où sont représentées les densités de toutes les espèces considérées. Deux pressions (50 mbar et 200 mbar), à proximité de la surface du substrat ($z = 50 \mu m$) et dans le cœur du plasma ($z = 20 mm$) sont considérées. Notons que la température du substrat est maintenue à 1123 K dans tous les calculs, et que la température de gaz calculée par le modèle 1D à 20 mm du substrat à 50 et 200 mbar est respectivement égale à 2200 et 3100 K. rappelons ici qu'à chaque pression est associée une puissance adsorbée afin de maintenir le volume du plasma constant. Ainsi pour 50 mbar est couplée 1 kW et à 200 mbar, 3 kW.

L'acétylène (C_2H_2) est produit rapidement par un enlèvement d'un atome d'hydrogène au méthane pour donner un radical méthyle, puis une recombinaison de ce dernier pour former un éthylène a lieu. Finalement, il perd ses deux atomes d'hydrogène pour produire de l'acétylène ($CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_2$) [19, 29].

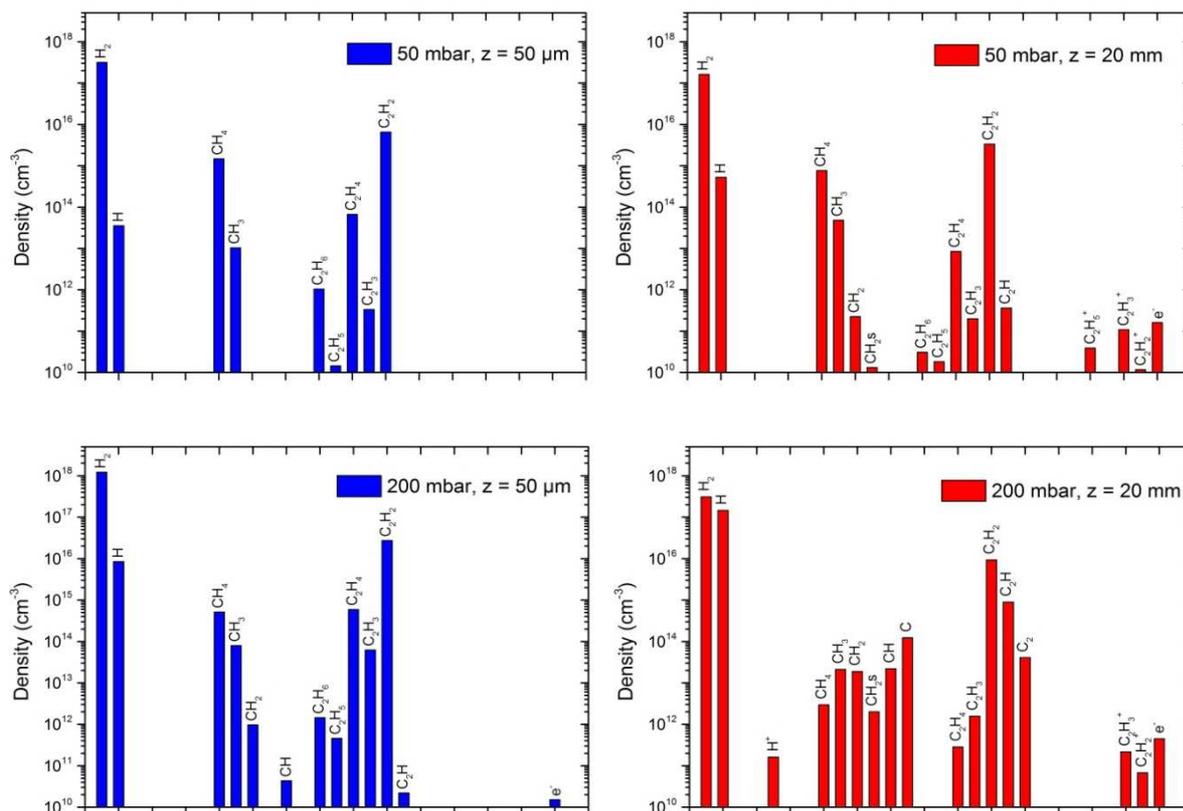


Figure 5: Présentation de la densité des différentes espèces présentes à la surface du substrat (figures de gauche) et au cœur du plasma (figures de droite), pour les deux couples de pression/puissance 50mbar/1000W ($T_g=2200K$) et 200 mbar/3000W ($T_g=3100K$). Simulations à partir du modèle 1D en H_2/CH_4 .

Si la densité de l'hydrogène atomique est suffisamment élevée, on peut s'attendre à observer une évolution de la concentration de l'acétylène (C_2H_2) qui varie avec le carré de celle du méthyle (CH_3) (obtenue principalement par la réaction $2CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$) [19, 29] comme cela est mis en évidence sur la Figure 6.

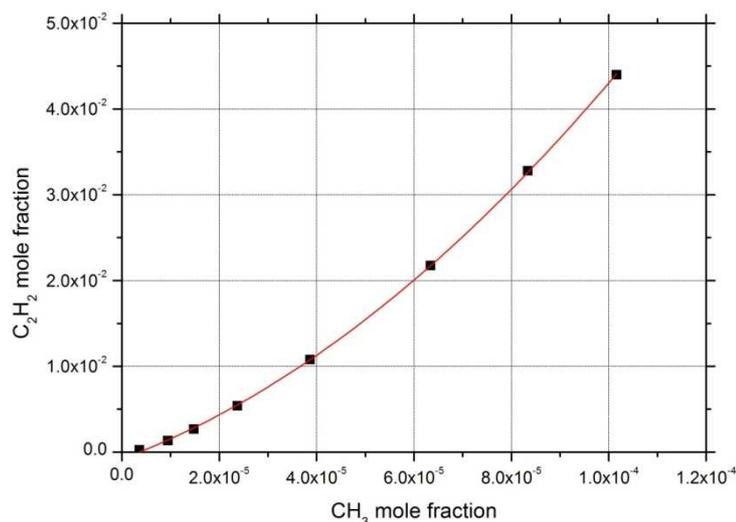


Figure 6: Evolution de la concentration de d'acétylène à la surface du substrat à de 200 mbar en fonction de la concentration de CH₃ (concentration de méthane injecté dans la phase gazeuse varie de 0.05% à 8%).

Pour le dépôt de diamant, une attention particulière a été consacrée à la production du radical CH₃ qui est considérée comme l'espèce principale de croissance du diamant [34-41].

La production de CH₃ est gouvernée par la concentration de l'hydrogène atomique (qui est lui-même produit par dissociation thermique de H₂) et la température de gaz. Par ailleurs, la cinétique des hydrocarbures CH_{n=0-4} est fortement couplée par une succession de réactions réversibles.

Nous avons donc analysé l'équilibre des réactions CH_n + H ⇌ CH_{n-1} + H₂ (où n représente le nombre d'atomes de H d'un hydrocarbonée), qui est contrôlé par la constante d'équilibre K(T), dont le facteur R_{eq} qui représente l'indicateur de l'état d'équilibre du système et qui est défini de la façon suivante :

$$R_{eq-n} = \frac{1}{K_{n(T)}} \frac{[CH_{n-1}][H_2]}{[CH_n][H]} \quad 3.1$$

Connaissant la variation de K(T) en fonction de la température et les concentrations de CH₄, CH₃, H₂ et H issues du modèle plasma 1D (H₂/CH₄) [42], il est possible d'établir la variation de R_{eq} suivant l'axe du plasma. D'après la Figure 7 on note que toutes les espèces CH_{n(n=0-4)} sont en équilibre avec H (c.à.d. R_{eq} ≈ 1) pour les deux pressions (50 et 200 mbar) en tout point du plasma sauf dans la zone de la couche limite (thermique et de matière) avec le substrat. Par exemple pour la réaction CH₄ + H ⇌ CH₃ + H₂, CH₃ est en équilibre

avec H, en tout point du plasma, quelle que soit la pression. Cet équilibre partiel s'explique par la longueur de diffusion de H (proportionnelle à $\sqrt{D \cdot t}$, où D et t désignent respectivement, le coefficient de diffusion et la durée de vie de l'espèce considéré) [43, 44], qui est beaucoup plus élevée que celle de CH₃. En effet, à 50 mbar la longueur de diffusion de H au cœur du plasma (pour une concentration de CH₄ de 4%) est estimée à 15 mm alors que celle de CH₃ est estimée à 2 mm. A 200 mbar, ces longueurs passent respectivement à 5 et 0,6 mm [43, 44]. Le sort de CH₃ est donc lié à celui de l'hydrogène atomique et à la température de gaz. Près de la surface, la recombinaison de H à la paroi est trop rapide et l'équilibre est rompu. Cette zone est d'autant plus réduite que la pression est élevée en raison de la diminution du coefficient de diffusion ($\propto 1/P$) [43].

Hassouni et al. [19] expliquent cet équilibre partiel par les échelles de temps très courtes des réactions chimiques entre les hydrocarbures et l'hydrogène atomique dans la majeure partie du plasma où la température du gaz est suffisamment élevée ce qui induit une chimie très rapide. Dans la couche limite entre le plasma et le substrat, la température du gaz subit une très forte diminution (due au transfert d'énergie du plasma vers la surface), induisant une conversion de l'acétylène en méthane ($C_2H_2 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_4$). Cette conversion est cependant limitée cinétiquement par l'étape $C_2H_2 \rightarrow C_2H_3$ dans la région de gradient élevé. Il en résulte un important déséquilibre chimique des hydrocarbures comme il apparaît sur les valeurs de R_{eq} dans la couche limite thermique.

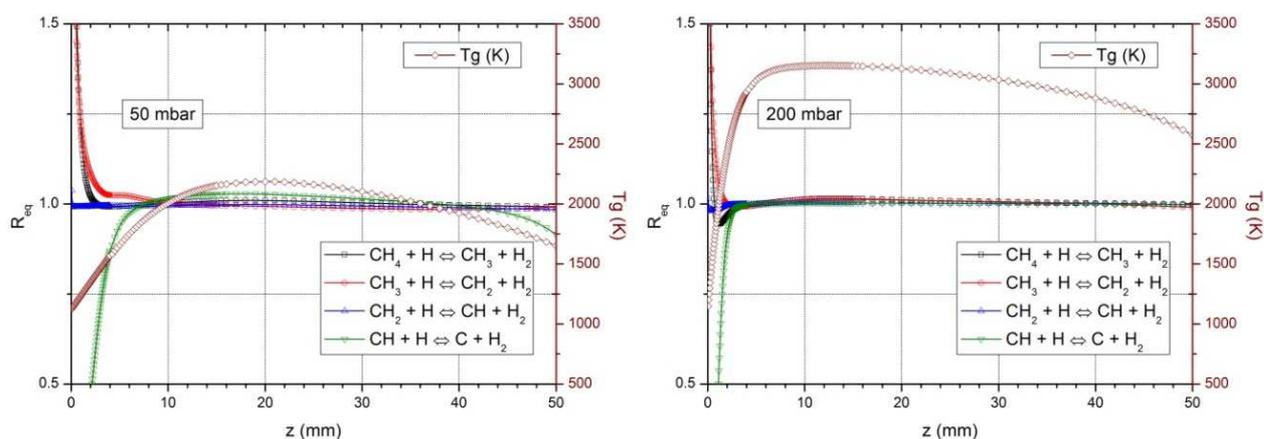


Figure 7 : Evolution spatiale du facteur R_{eq} associé à l'équilibre des réactions $CH_n + H \rightleftharpoons CH_{n-1} + H_2$, pour des pressions respectives de 50 (figure de gauche) et 200 mbar (figure de droite).

1.2.1.3. Conclusion

En résumé, la production d'hydrogène atomique étant thermique à haute densité de puissance et les espèces carbonées étant en équilibre partiel avec l'hydrogène atomique, le plasma peut donc être décrit en première approximation par un terme source de chaleur (matérialisée par une demi sphère au-dessus du porte-substrat), lorsque la pression est supérieure à 100 mbar. Notons que dans ces conditions, l'équation d'énergie des électrons n'est pas résolue et que le système apparaît comme un milieu neutre. Sur la base de ces considérations, nous avons pris un modèle complet de craquage d'hydrocarbures que nous avons étudié à l'aide du logiciel CHEMKIN.

1.3. REDUCTION DE LA CHIMIE EN PHASE GAZEUSE

1.3.1. Simplification d'un modèle complet de craquage d'hydrocarbure

1.3.1.1. Introduction

Pour pouvoir réaliser des calculs en 3D sur FLUENT® dans des temps raisonnables, une étude visant à réduire le schéma cinétique a été entreprise sur le logiciel CHEMKIN.

Le schéma complet utilisé est issu des schémas de combustion établie par Hai Wang et al. [45-47], qui contient 106 espèces (C_xH_y $X:1 \Rightarrow 12$) et 276 réactions. Dans ce qui suit nous allons analyser essentiellement l'impact de la diminution du nombre d'atomes de carbone des espèces carbonées, sur les deux espèces clés de la croissance du diamant (H et CH_3).

Dans le Tableau 1, sont reportées les espèces retenues pour notre schéma cinétique réduit (colonnes en vert), ainsi que quelques espèces du schéma cinétique complet.

Tableau 1: liste de quelques espèces dans le schéma complet et simplifié

H	C ₂	H ₂ CCCH	s-C ₃ H ₅	CH ₃ CH ₂ CCH	C ₄ H ₈₋₁	c-C ₅ H ₆
H ₂	C ₂ H	C ₃ H ₂	C ₃ H ₆	H ₂ CCCCH	C ₄ H ₈₋₂	c-C ₅ H ₇
C	C ₂ H ₂	p-C ₃ H ₄	i-C ₃ H ₇	CH ₂ CHCCH	s-C ₄ H ₉	l-C ₅ H ₇
CH	C ₂ H ₃	a-C ₃ H ₄	n-C ₃ H ₇	CH ₃ CCCH ₂	p-C ₄ H ₉	l-C ₅ H ₈
CH ₂	C ₂ H ₄	c-C ₃ H ₄	C ₃ H ₈	CH ₃ CHCCH ₂	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₂
CH ₂ *	C ₂ H ₅	a-C ₃ H ₅	CH ₂ CHCHCH	CH ₂ CHCCH ₂	C ₅ H ₂	C ₆ H ₅
CH ₃	C ₂ H ₆	p-C ₃ H ₅	CH ₂ CHCHCH ₂	C ₄ H ₇	C ₅ H ₃	C ₆ H ₆
CH ₄		CH ₃ CCH ₂	HCCHCCH	CH ₃ CHCCH	c-C ₅ H ₅	...

1.3.1.2. Conditions de simulation et procédure

Les simulations ont été faites en 0D sur CHEMKIN pour le mélange gazeux H₂/CH₄ avec une fraction molaire initiale de CH₄ de 5% à une pression de 200 mbar dans un réacteur parfaitement agité. La description du logiciel ainsi que la méthode de résolution sont mentionnées dans le chapitre II.

Pour obtenir notre modèle final, nous avons procédé par élimination des espèces les plus lourdes en plusieurs étapes jusqu'à ne laisser que des hydrocarbures avec deux atomes de carbone. Après avoir fait un premier calcul noté « CALC1 » avec toutes les espèces du modèle complet de Hai Wang et al. [45-47], le calcul suivant noté « CALC2 » consiste à enlever les espèces avec plus de 10 atomes de carbone. Après comparaison des résultats de « CALC2 » et « CALC1 », on répète cette opération jusqu'à l'obtention d'un modèle très simple permettant d'avoir des résultats qui préserve les fractions molaire des deux espèces clés de la croissance du diamant (H et CH₃).

1.3.1.3. Résultats de simulation

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats de simulation tout en relevant l'influence de la réduction du nombre d'espèces dans notre schéma cinétique final.

1.3.1.3.1. Influence sur les espèces

Chimie des C3, C4, C5 et plus

On observe sur la Figure 8 que quelques espèces dont le nombre d'atomes est supérieure à deux ont des fractions molaires importantes. Les plus importantes d'entre elles sont H₂CCCH ($\approx 3 \times 10^{-5}$) à 1800K, C₃H₂ ($\approx 9 \times 10^{-5}$) et C₄H₂ ($\approx 8 \times 10^{-5}$) à 3200K.

Dans ce qui suit nous allons analyser l'impact de la suppression de ces espèces sur les fractions molaires des espèces C1 et C2.

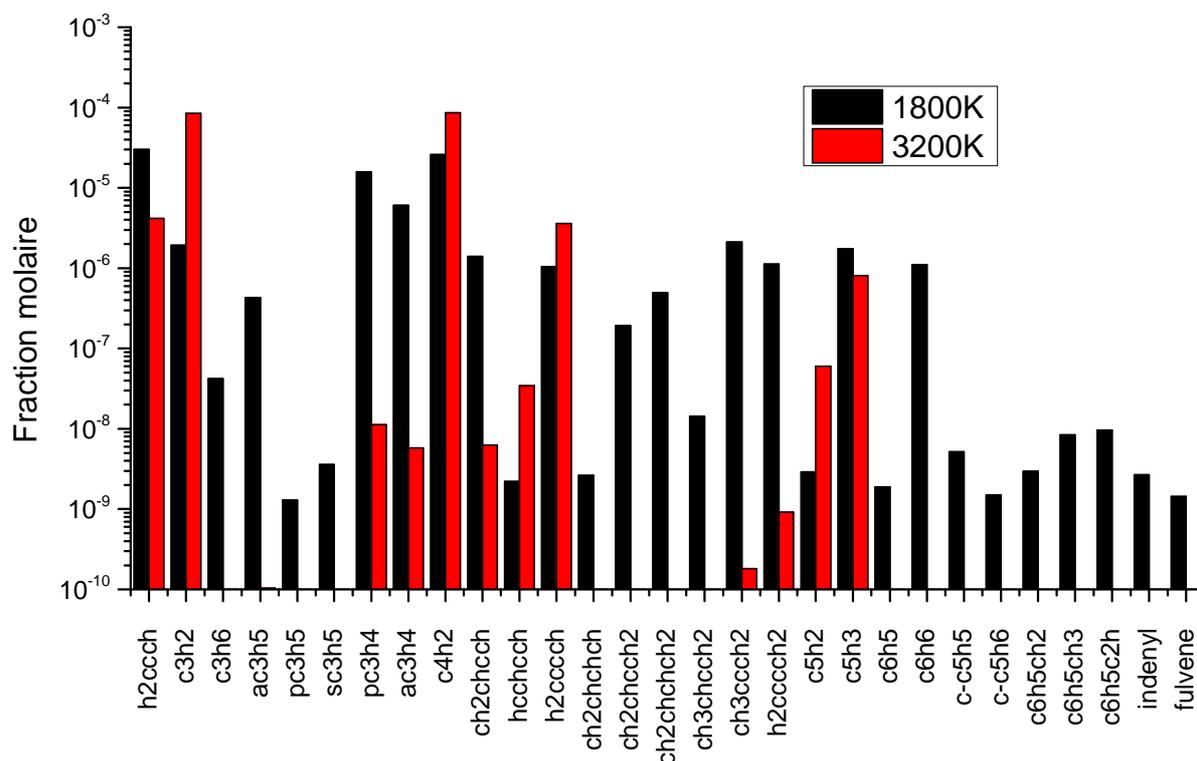


Figure 8: Fraction molaire des hydrocarbures possèdent plus de deux espèces carbonées à 1800 K et 3200 K (200mbar, 5% CH₄).

Chimie des espèces en C1

Dans la

Figure 9 sont regroupés les profils des fractions molaires des espèces C1 et de l'hydrogène atomique en utilisant les schémas cinétiques complet et simplifié.

On remarque (d'après la Figure 9) que les fractions molaires des deux schémas cinétiques ne changent pas quel que soit la température du gaz. Il en résulte que la simplification n'a pas d'influence sur les profils des espèces H, C, CH, CH₂, CH₂^{*}, CH₃ et CH₄.

On remarque aussi d'après la même figure que le méthane, source de carbone, se décompose à fur et à mesure que la température du gaz augmente. A 3600 K la fraction molaire de CH₄ correspond à $1,13 \times 10^{-7}$ ce qui correspond à une dissociation de 99.99%. L'hydrogène atomique augmente d'une façon logarithmique avec la température du gaz et le radical méthyle connaît un maximum aux environs de 1800K. Nous remarquons aussi que les espèces C et CH deviennent majoritaires à haute température (> 3500K).

Par contre, dans les zones froides (près de la cloche en quartz et du substrat) du réacteur, on assiste à des processus de recombinaison.

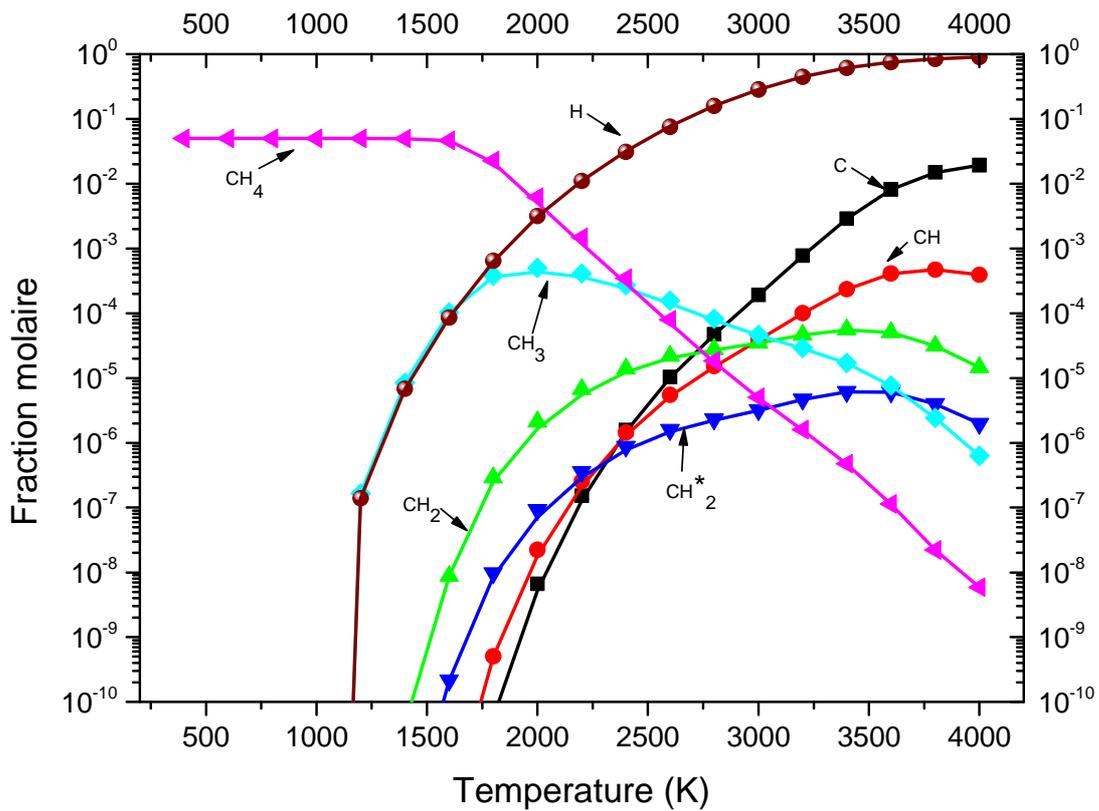


Figure 9: schéma de comparaison de l'évolution des fractions molaire des espèces C; CH; CH₂; CH^{*}₂; CH₃ et CH₄ des modèles complet (lignes) et simplifier (symboles) (200mbar, 5% CH₄).

Dans la Figure 10 est représenté un exemple de voies de conversion du méthane à 3200K, qui passe principalement par les réactions $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \Leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$ et $\text{CH}_4 + \text{H} \Leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$.

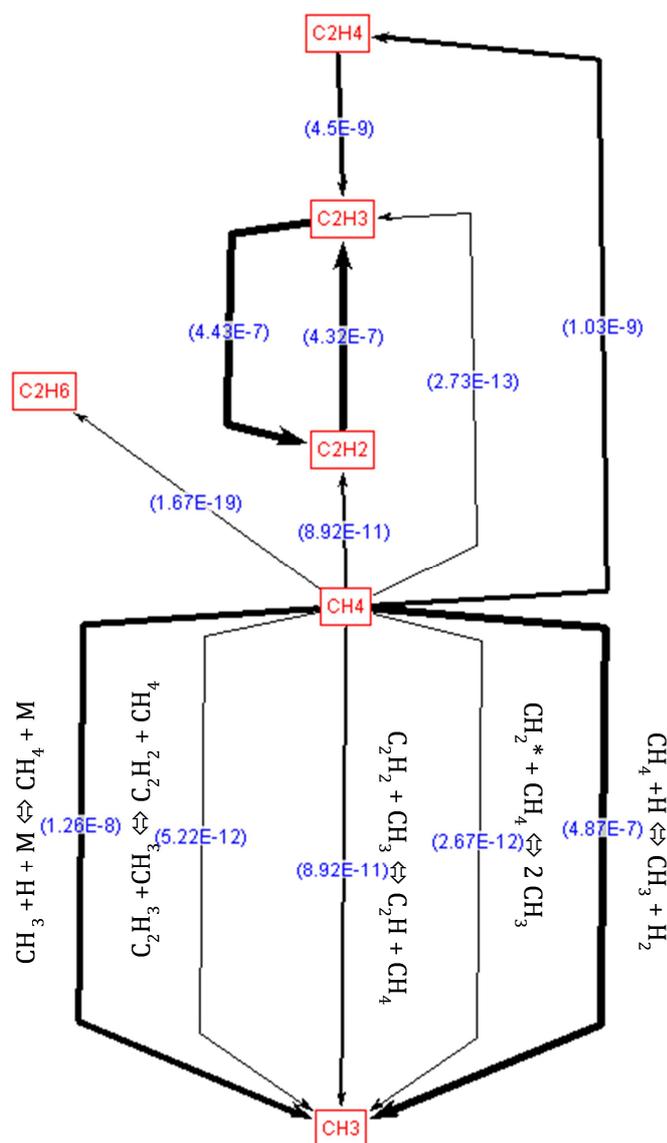


Figure 10: schéma de conversion de l'espèce CH_4 à 3200K (Taux de conversion en mol/cm^3-s) (200mbar, 5% CH_4).

Chimie des espèces en C2

Dans la Figure 11, on note que la simplification du modèle n'a aucun impact sur le profil des espèces C2.

L'acétylène est l'espèce majoritaire qui, sur l'intervalle de température 1500–3700 K, est pratiquement stable (plus de 10^{-2}). L'éthylène (C_2H_4) connaît un maximum à 1700K puis il subit un craquage sous l'effet de la température pour donner des espèces plus légères telles que C_2 et C_2H qui deviennent importantes au-delà de 3000K.

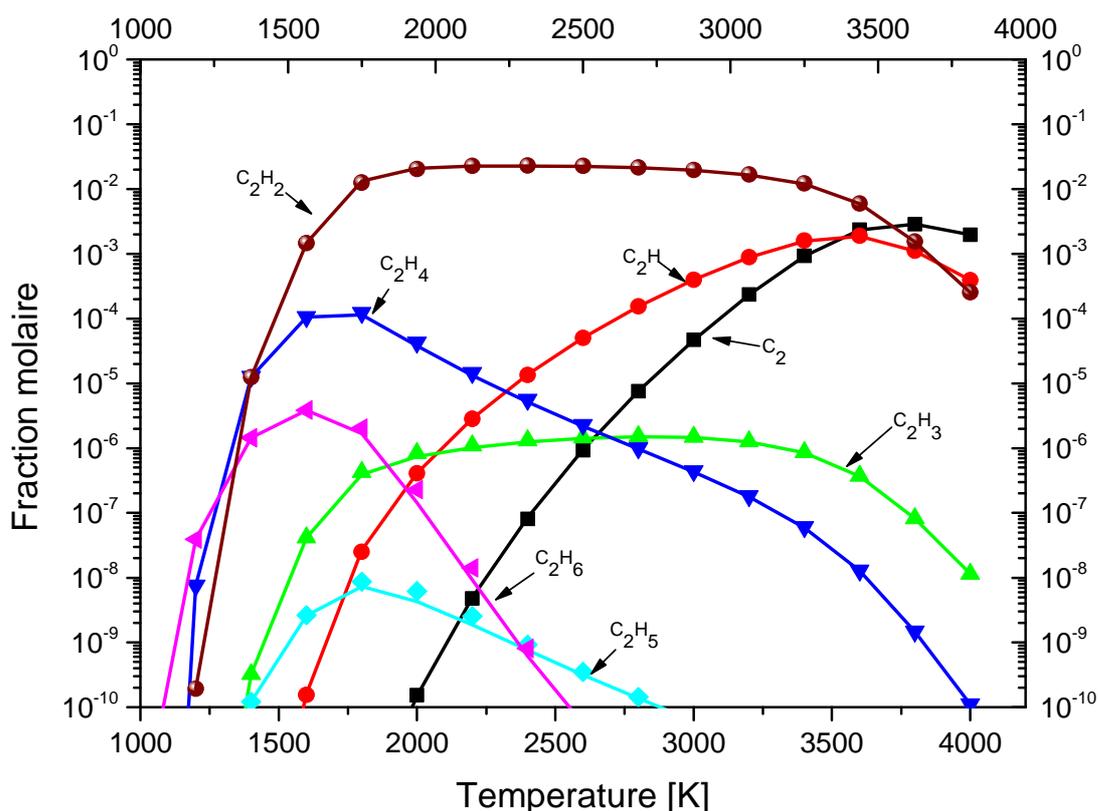


Figure 11: schéma de comparaison de l'évolution des fractions molaires des espèces C2 des modèles complet (lignes) et simplifier (symboles) (200mbar, 5% CH₄).

Conclusion

Bien qu'il y ait des espèces lourdes avec des fractions molaires significatives, leur suppression de notre schéma cinétique à un effet négligeable sur les principales espèces de croissance (H, CH₃, C₂H₂). Par ailleurs, on constate un faible impact sur la fraction molaire de C₂H₆ et C₂H₅ (voir Figure 11).

1.3.1.3.2. Analyse du modèle simplifié

Bilan réactionnel sur la molécule H₂ et les atomes H

Le bilan net de l'hydrogène atomique (voir Figure 12) montre que H est produit dans ces conditions de haute température de gaz par dissociation thermique via les réactions : $2H + H_2 \rightarrow 2H_2$ et $H_2 + H \rightarrow 3H$. La production de H augmente de façon exponentielle à partir de 2400K à l'aide de la réaction $2H + H_2 \rightarrow 2H_2$ puis via la réaction $H_2 + H \rightarrow 3H$ à partir de 3200K.

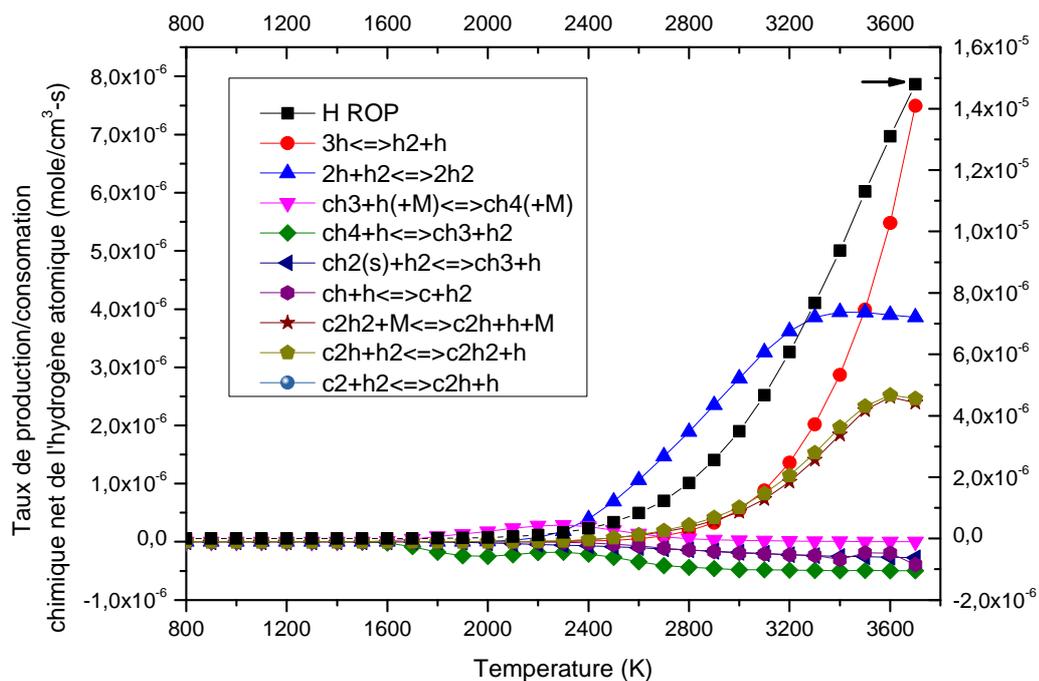


Figure 12: Bilan réactionnel majoritaire pour l'hydrogène atomique (200mbar, 5% CH₄).

Bilan réactionnel sur la molécule CH₃

La Figure 13 montre que le radical méthyle est principalement produit dans la zone de température comprise entre 1400 et 2400 K à travers deux principales réactions qui sont $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$ et $\text{CH}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$. Au-delà de 2800K les équilibres partiels avec les radicaux méthylènes CH_2 ($\text{CH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2$) et CH^*_2 ($\text{CH}^*_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}$) deviennent également significatifs. Le radical méthyle présente un bilan réactionnel assez complexe impliquant de nombreuses espèces, ce qui en fait un radical clé de la chimie des mélanges H₂/CH₄.

Les Figures 15 et 16 montrent que le méthyle est produit directement à partir du méthane à 1200 K et 3200 K à l'aide du processus de déshydrogénation du méthane $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$ et $\text{CH}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$.

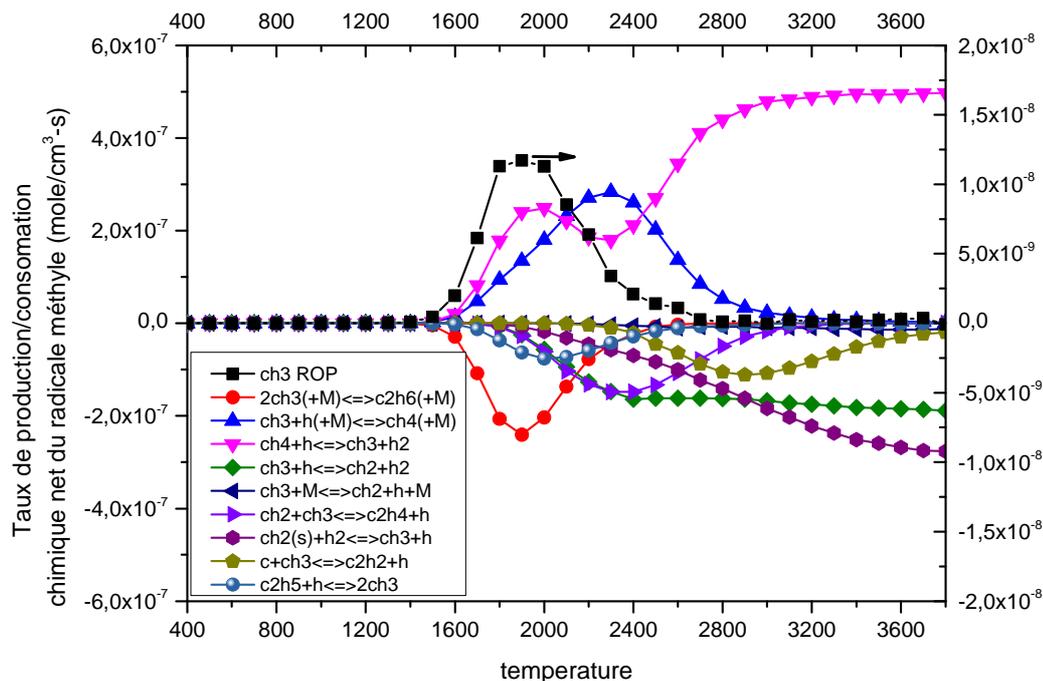


Figure 13: Bilan réactionnel majoritaire pour le radical méthyle (200mbar, 5% CH₄).

Bilan réactionnel sur la molécule C₂H₂

L'acétylène est l'espèce carbonée majoritaire sur toute la gamme de température étudiée. Il présente un équilibre partiel avec le radical C₂H via les réactions C₂H₂+M ⇌ C₂H+H+M et C₂H+H₂ ⇌ C₂H₂+H.

Nous remarquons qu'entre 1800 et 2800 K, ce sont les réactions de déshydrogénation de C₂H₃, C₂H₂+H+M ⇌ C₂H₃+M et C₂H₃+H ⇌ C₂H₂+H₂, qui produisent principalement l'acétylène (voir Figure 14).

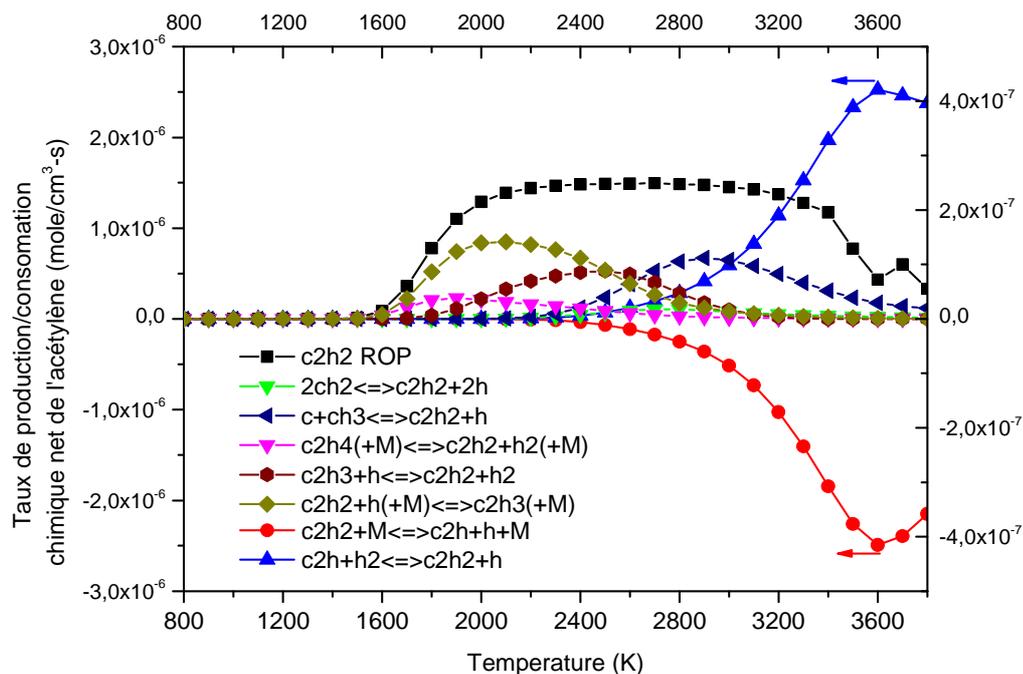


Figure 14: Bilan réactionnel majoritaire pour l'acétylène (200mbar, 5% CH₄).

Le chemin de production de l'acétylène à partir du méthane est présenté sur les Figures 15 et 16. A 1200 K (température près du substrat de diamant) la conversion prend le chemin $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$. Par contre pour une température de 3200 K (température maximale au cœur de la décharge à 200 mbar) la conversion du méthane en acétylène prend le chemin préférentiel suivant $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$, mais prend aussi d'autres chemins en ajoutant des étapes supplémentaires $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$.

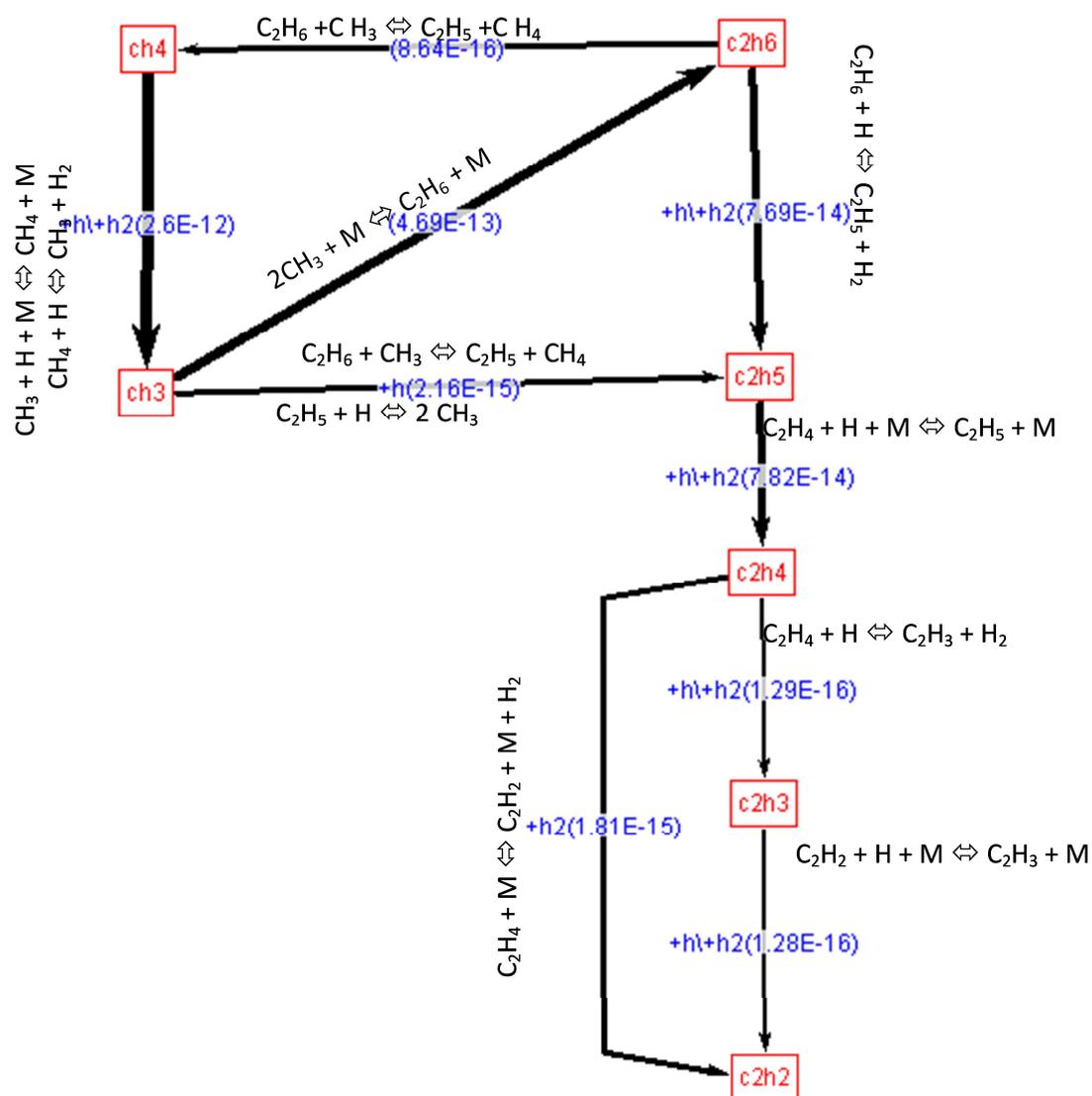


Figure 15: schéma réactionnel de production de C_2H_2 à partir du méthane (5% CH_4 , 200 mbar) à 1200 K (pour plus de visibilité il n'a été retenu que les chemins avec un taux de production absolu supérieure à 10^{-16} mole/cm³ s).

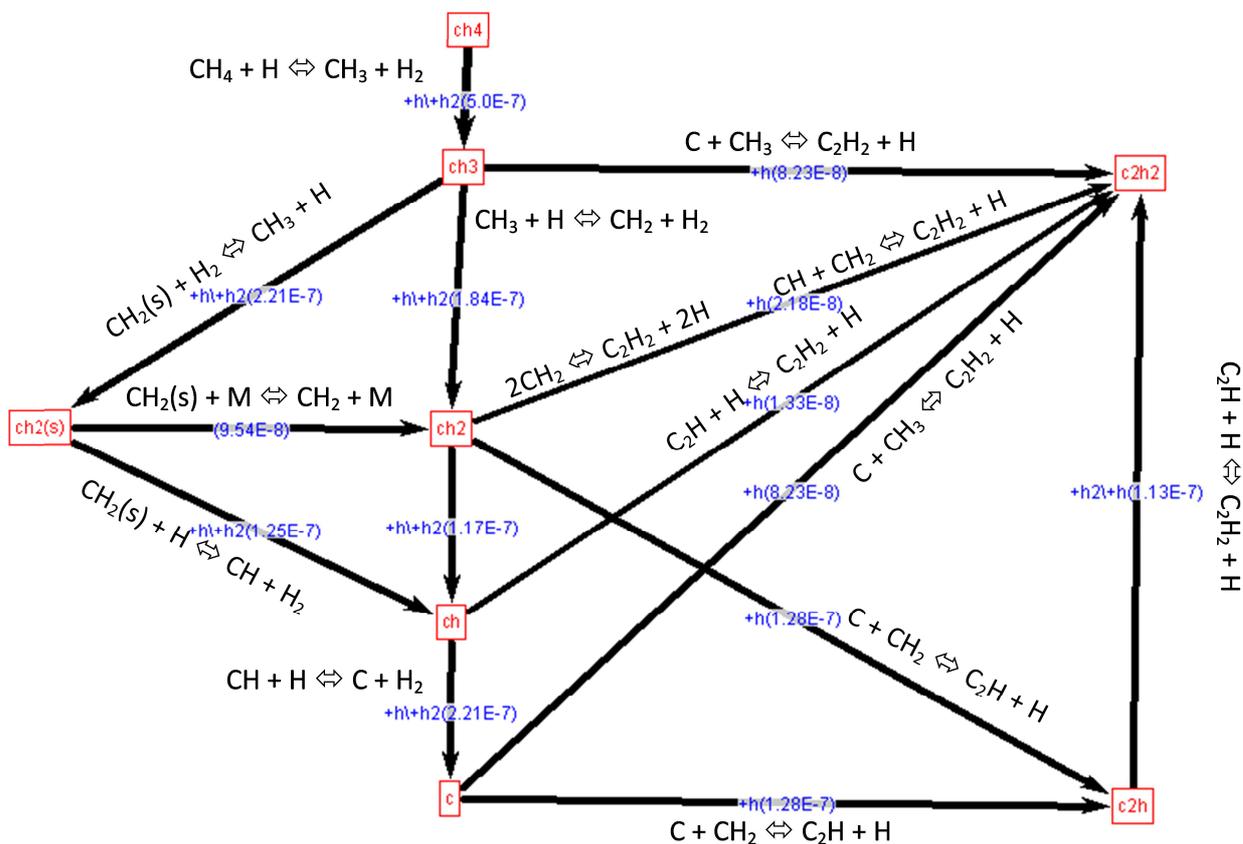


Figure 16: schéma réactionnel de production de C_2H_2 à partir du méthane (5% CH_4 , 200 mbar) à 3200K (pour plus de visibilité il n'a été retenu que les chemins avec un taux de production absolu supérieure à 10^{-8} mole/cm³ s).

Conclusion

Cette partie nous a permis de valider la réduction de la chimie du craquage du méthane. Les résultats précédents nous montrent que le passage d'un schéma complet de 106 espèces (C_xH_y X:1=>12) et de 276 réactions à un schéma simplifié de 15 espèces (C_xH_y X:1=>2) et de 43 réactions (modèle nommée M4 par la suite), n'a pas d'impact sur la concentration des espèces clés de la croissance.

Le Tableau 2 nous donne les réactions du schéma cinétique que nous utiliserons par la suite dans nos simulations fluide. La constante de vitesse k est calculée à l'aide de la loi d'Arrhenius $k = A.T^n.exp(-E_a/RT)$ avec R constante des gaz parfait et T la température du gaz en Kelvin.

Tableau 2: schéma cinétique (M4) pris adopté pour nos modélisations

Réaction	A [cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹] Ou [cm ⁶ mol ⁻¹ s ⁻¹]	n	E _a [cal mol ⁻¹]	Référence
H+H+M ⇌ H ₂ +M H ₂ /0.0/	1.00E+18	-1.0	0.0	[48]
H+H+H ₂ ⇌ H ₂ +H ₂	9.20E+16	-0.6	0.0	[48]
CH ₃ +CH ₃ (+M) ⇌ C ₂ H ₆ (+M) low/1.14E+36 -5.246 1705.0/ troe/0.405 1120.0 69.6 1.0E+15/ H ₂ /2.0/	9.22E+16	-1.174	636.0	[49]
CH ₃ +H(+M) ⇌ CH ₄ (+M) low/3.31E+30 -4.0 2108.0/ troe/0.0 1.0E-15 1.0E-15 40.0/ H ₂ /2.0/	2.14E+15	-0.4	0.0	[50]
CH ₄ +H ⇌ CH ₃ +H ₂	1.30E+04	3.0	8040.0	[51]
CH ₃ +H ⇌ CH ₂ +H ₂	9.00E+13	0.0	15100.0	[52]
CH ₃ ⇌ CH+H ₂	6.90E+14	0.0	82469.0	[53]
CH ₃ ⇌ CH ₂ +H	1.90E+16	0.53	91411.0	[53]
CH ₂ +H ⇌ CH+H ₂	1.00E+18	-1.56	0.0	[52]
CH ₂ +CH ₃ ⇌ C ₂ H ₄ +H	4.20E+13	0.0	0.0	[51]
CH ₂ +CH ₂ ⇌ C ₂ H ₂ +H+H	4.00E+13	0.0	0.0	[51]
CH ₂ (s)+M ⇌ CH ₂ +M H/12.0/C ₂ H ₂ /4.0/	1.00E+13	0.0	0.0	[50]
CH ₂ (s)+CH ₄ ⇌ CH ₃ +CH ₃	4.30E+13	0.0	0.0	[50]
CH ₂ (s)+C ₂ H ₆ ⇌ CH ₃ +C ₂ H ₅	1.20E+14	0.0	0.0	[54]
CH ₂ (s)+H ₂ ⇌ CH ₃ +H	7.00E+13	0.0	0.0	[55]
CH ₂ (s)+H ⇌ CH+H ₂	3.00E+13	0.0	0.0	[56]
CH ₂ (s)+CH ₃ ⇌ C ₂ H ₄ +H	2.00E+13	0.0	0.0	[57]
CH+H ⇌ C+H ₂	1.50E+14	0.0	0.0	[58]
CH+CH ₂ ⇌ C ₂ H ₂ +H	4.00E+13	0.0	0.0	[58]
CH+CH ₃ ⇌ C ₂ H ₃ +H	3.00E+13	0.0	0.0	[58]
CH+CH ₄ ⇌ C ₂ H ₄ +H	1.50E+12	0.0	0.0	[59]
C+CH ₃ ⇌ C ₂ H ₂ +H	5.00E+13	0.0	0.0	[58]
C+CH ₂ ⇌ C ₂ H+H	5.00E+13	0.0	0.0	[58]
C ₂ H ₆ +CH ₃ ⇌ C ₂ H ₅ + CH ₄	5.50E-01	4.0	8300.0	[50]
C ₂ H ₆ +H ⇌ C ₂ H ₅ + H ₂	5.40E+02	3.5	5210.0	[60]
C ₂ H ₅ +H ⇌ C ₂ H ₄ + H ₂	1.25E+14	0.0	8000.0	[48]
C ₂ H ₅ +H ⇌ CH ₃ + CH ₃	3.00E+13	0.0	0.0	[60]
C ₂ H ₅ +H ⇌ C ₂ H ₆	1.00E+14	0.0	0.0	[61]
C ₂ H ₄ +H ⇌ C ₂ H ₃ + H ₂	5.40E-07	0.0	14900.0	[51]
C ₂ H ₄ + CH ₃ ⇌ C ₂ H ₃ + CH ₄	6.62E+00	3.7	9500.0	[48]
C ₂ H ₄ +H(+M) ⇌ C ₂ H ₅ (+M) low/1.112E+34 -5.0 4448.0/ troe/1.0 1.0E-15 95.0 200.0/ H ₂ /2.0/	1.08E+12	0.454	1822.0	[50]
C ₂ H ₄ (+M) ⇌ C ₂ H ₂ + H ₂ (+M) low/1.4E+15 0.0 55443./	1.8E+13	0.0	76000.	[57]

$C_2H_4 (+M) \rightleftharpoons C_2H_3+H(+M)$ low/1.4E+15 0.0 81833./	2.00E+16	0.0	110000.	[57]
$C_2H_3+H \rightleftharpoons C_2H_2+ H_2$	9.64E+13	0.0	0.0	[50]
$C_2H_3+ C_2H \rightleftharpoons C_2H_2+ C_2H_2$	9.64E+11	0.0	0.0	[50]
$C_2H_3+CH \rightleftharpoons CH_2+ C_2H_2$	5.00E+13	0.0	0.0	[55]
$C_2H_3+CH_3 \rightleftharpoons C_2H_2+CH_4$	2.00E+13	0.0	0.0	[56]
$C_2H_3+ C_2H_3 \rightleftharpoons C_2H_4+C_2H_2$	1.45E+13	0.0	0.0	[56]
$C_2H_2+CH_3 \rightleftharpoons C_2H+CH_4$	1.81E+11	0.0	17289.0	[50]
$C_2H_2+M \rightleftharpoons C_2H+H+M$	4.20E+16	0.0	107000.0	[54]
$C_2H_2+H(+M) \rightleftharpoons C_2H_3 (+M)$ low/2.25E+40 -7.269 6577.0/ troe/1.0E-15 675.0 1.0E+15/ H2/2.0/	3.11E+11	-3.49	2589.0	[62]
$C_2H+ H_2 \rightleftharpoons C_2H_2+H$	4.09E+05	2.39	864.3	[63]
$C_2+ H_2 \rightleftharpoons C_2H+H$	4.00E+05	2.4	1000.0	[58]

1.3.2. Validation du schéma cinétique simplifié par le modèle 1D plasma

Après avoir simplifié notre schéma cinétique sur la base de l'influence des espèces en nombre de carbone supérieur à deux sur les densités de H et CH₃ nous nous attachons maintenant à valider pleinement notre approche pour l'ensemble de la phase plasma à l'aide du modèle 1D en milieu H₂/CH₄.

A partir du modèle cinétique plasma complet (M0) nous allons procéder à l'élimination d'abord des ions carbonées (M1) puis des réactions entre électrons et espèces contenant du carbone (M2) et enfin les réactions neutre-neutre les moins importantes (M3).

Dans le tableau, sont donnés les différents schémas cinétiques qui sont :

M0 : schéma cinétique plasma complet (106 réactions) comprenant des ions carbonées, des réactions électrons-hydrogène et électrons-carbonées et enfin des réactions neutre-neutre (voir Tableau 3).

M1 : Schéma cinétique (85 réactions) contenant toutes les réactions du modèle M0 sauf celles contenant des ions carbonées (voir Tableau 3).

M2 : Schéma cinétique (80 réactions) contenant toutes les réactions du modèle M1 sauf celles contenant des réactions électrons-carbonées (voir Tableau 3).

M3 : Schéma cinétique issu du modèle M2 contenant 62 réactions (nous avons éliminé les réactions neutre-neutre les moins importante du modèle M2).

M4 : schéma cinétique (43 réactions) contenant toutes les réactions du modèle M3 mais sans tenir compte de la contribution électronique dans la production d'hydrogène atomique (voir Tableau 3).

Pour vérifier la validité de la réduction du modèle proposé (M4), nous avons effectué des simulations avec les modèles complets et réduits (M0 à M3) à 50 mbar et 200 mbar. Dans ces conditions, les températures maximales au sein du plasma sont respectivement 2800 et 3200K. Les résultats sont représentés sur la Figure 17.

A basse pression, on observe d'importants écarts de la densité des espèces majoritaires (H, CH₄, CH₃ et C₂H₂) à la fois près de la surface du substrat et dans la majeure partie du plasma. Cependant à pression plus élevée, tous les modèles prédisent les mêmes densités, pour les espèces considérées à 50 μm et 20 mm du substrat. Ainsi, nous pouvons valider la réduction du schéma cinétique proposé. Cette simplification nous a permis de réduire le temps de calcul par un facteur de 2.6, tout en maintenant la précision des résultats, lors de la simulation des configurations à haute densité de puissance.

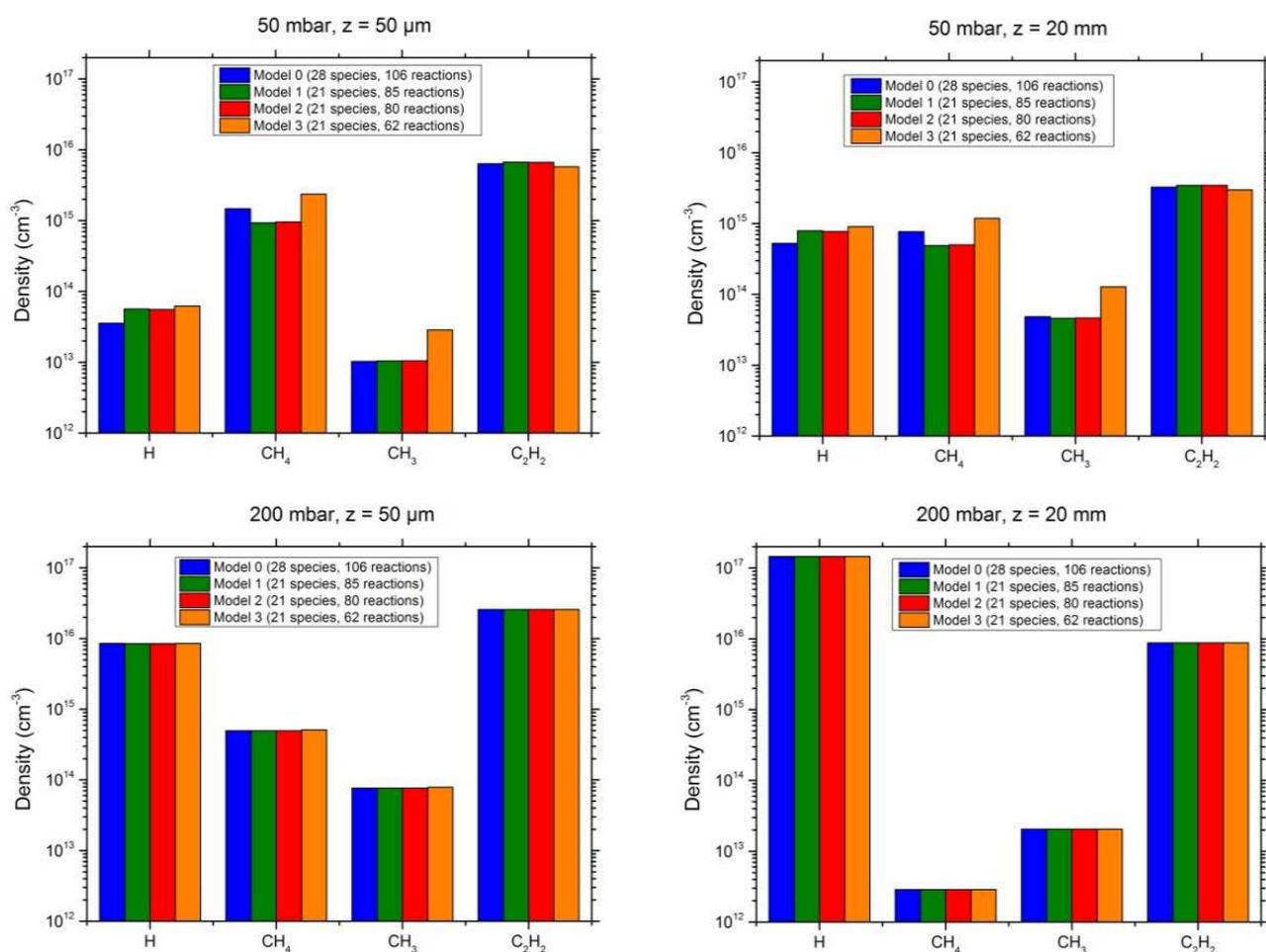


Figure 17: Comparaison de la densité des espèces H, CH₄, CH₃ et C₂H₂, des différents schémas cinétiques dans le modèle 1D plasma.

La liste des réactions prises en compte dans notre modèle fluide, notée modèle M4, est obtenue à partir du modèle M3 sans tenir compte de la contribution électronique dans la

production d'hydrogène atomique. Cela se justifie à haute pression, haute température de gaz compte tenu des résultats de la Figure 4. La dissociation de l'hydrogène moléculaire se déroulera uniquement par des moyens thermiques à travers des réactions $2H + H_2 \rightleftharpoons 2H_2$ et $2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$ (voir Figure 4). Le modèle chimique M4 contient ainsi 15 espèces et 43 réactions.

Tableau 3: Réaction des modèle M0, M1, M2, M3 et M4.

	M0	M1	M2	M3	M4		M0	M1	M2	M3	M4	
R 1						$e^- + H_2 \rightarrow e^- + 2H$	R54					$C_2H_4 + M \leftrightarrow C_2H_2 + H_2 + M$
R2						$e^- + H_2 \rightarrow 2e^- + H_2^+$	R55					$C_2H_3 + H + M \leftrightarrow C_2H_4 + M$
R3						$e^- + H \rightarrow 2e^- + H^+$	R56					$C_2H_4 + H \leftrightarrow C_2H_3 + H_2$
R4						$e^- + H_3^+ \rightarrow 3H$	R57					$C_2H_4 + H + M \leftrightarrow C_2H_5 + M$
R5						$e^- + H_3^+ \rightarrow H^* + H_2$	R58					$2CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + H$
R6						$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H^* + H$	R59					$C_2H_6 + H \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$
R7						$e^- + H_2 \rightarrow e^- + H^{**} + H$	R60					$C_2H_5 + H \leftrightarrow H_2 + C_2H_4$
R8						$e^- + H \rightarrow e^- + H^*$	R61					$2C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_2$
R9						$e^- + H \rightarrow e^- + H^{**}$	R62					$C_2H_2 + CH_3 \leftrightarrow C_2H + CH_4$
R10						$e^- + H^* \rightarrow H + e^-$	R63					$C + CH_3 \leftrightarrow C_2H_2 + H$
R11						$e^- + H^{**} \rightarrow H + e^-$	R64					$C + CH_4 \leftrightarrow CH_3 + CH$
R12						$e^- + H^+ \rightarrow H + hv$	R65					$CH + M \leftrightarrow C + H + M$
R13						$e^- + H^+ \rightarrow H^* + hv$	R66					$2CH \leftrightarrow C_2H + H$
R14						$e^- + H^+ \rightarrow H^{**} + hv$	R67					$CH + C_2H \leftrightarrow C_2H_2 + C$
R15						$H^* + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	R68					$CH_2 + M \leftrightarrow CH + H + M$
R16						$H^{**} + H_2 \rightarrow H_3^+ + e^-$	R69					$CH_2 + M \leftrightarrow C + H_2 + M$
R17						$H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$	R70					$CH_2 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$
R18						$H^{**} \rightarrow H^* + hv$	R71					$CH_4 + CH_2 \leftrightarrow 2CH_3$
R19						$2H + H_2 \rightarrow 2H_2$	R72					$CH_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_3$
R20						$2H_2 \rightarrow 2H + H_2$	R73					$CH_2^* + H \leftrightarrow CH_2 + H$
R21						$3H \rightarrow H_2 + H$	R74					$CH_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$
R22						$H_2 + H \rightarrow 3H$	R75					$CH_3 + CH_4 \leftrightarrow C_2H_5 + H_2$
R23						$CH + H \leftrightarrow C + H_2$	R76					$C_2H_5 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$
R24						$C + CH \leftrightarrow C_2 + H$	R77					$C_2 + M \leftrightarrow 2C + M$
R25						$C + CH_2 \leftrightarrow C_2H + H$	R78					$C_2 + H_2 + M \leftrightarrow C_2H_2 + M$
R26						$CH + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	R79					$C_2H + M \leftrightarrow C_2 + H + M$
R27						$CH + CH_3 \leftrightarrow C_2H_3 + H$	R80					$C_2H_5 + H + M \leftrightarrow C_2H_6 + M$
R28						$CH + CH_4 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	R81					$e^- + CH_4 \rightarrow e^- + CH_3 + H$
R29						$CH + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_2$	R82					$e^- + CH_4 \rightarrow e^- + CH_2 + H_2$
R30						$CH + H_2 \leftrightarrow CH_2 + H$	R83					$e^- + C_2H_2 \rightarrow e^- + C_2H + H$
R31						$CH_2 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + 2H$	R84					$e^- + C_2H_6 \rightarrow e^- + C_2H_4 + H_2$
R32						$CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	R85					$e^- + C_2H_4 \rightarrow e^- + C_2H_2 + H_2$
R33						$CH_2^* + M \leftrightarrow CH_2 + M$	R86					$e^- + CH_4 \rightarrow 2e^- + CH_4^+$
R34						$CH_2^* + H \leftrightarrow CH + H_2$	R87					$e^- + C_2H_2 \rightarrow 2e^- + C_2H_2^+$
R35						$CH_2^* + H_2 \leftrightarrow CH_3 + H$	R88					$e^- + C_2H_4 \rightarrow 2e^- + C_2H_4^+$
R36						$CH_2^* + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	R89					$e^- + C_2H_6 \rightarrow 2e^- + C_2H_6^+$
R37						$CH_2^* + CH_4 \leftrightarrow 2CH_3$	R90					$e^- + C_2H_6 \rightarrow 2e^- + C_2H_5^+ + H$
R38						$CH_2^* + C_2H_6 \leftrightarrow CH_3 + C_2H_5$	R91					$e^- + C_2H_6 \rightarrow 2e^- + C_2H_4^+ + H_2$
R39						$CH_2 + H + M \leftrightarrow CH_3 + M$	R92					$e^- + CH_5^+ \rightarrow CH_4 + H$
R40						$CH + H_2 + M \leftrightarrow CH_3 + M$	R93					$e^- + CH_4^+ \rightarrow CH_3 + H$
R41						$CH_2 + H_2 \leftrightarrow CH_3 + H$	R94					$e^- + C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_5 + H$
R42						$CH_3 + H + M \leftrightarrow CH_4 + M$	R95					$e^- + C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_4 + H$
R43						$2CH_3 + M \leftrightarrow C_2H_6 + M$	R96					$e^- + C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_3 + H$
R44						$C_2H_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_4$	R97					$e^- + C_2H_3^+ \rightarrow C_2H_2 + H$
R45						$C_2H_4 + CH_3 \leftrightarrow CH_4 + C_2H_3$	R98					$e^- + C_2H_2^+ \rightarrow C_2H + H$
R46						$C_2H_6 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_5 + CH_4$	R99					$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$
R47						$CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$	R100					$H_3^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + H_2$

R48					$C_2H + H \leftrightarrow C_2 + H_2$	R101				$H_3^+ + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3^+ + H_2$
R49					$C_2H + H_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	R102				$H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$
R50					$C_2H + C_2H_3 \leftrightarrow 2C_2H_2$	R103				$CH_5^+ + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2 + CH_4$
R51					$C_2H + H + M \leftrightarrow C_2H_2 + M$	R104				$CH_4^+ + H_2 \rightarrow CH_5^+ + H$
R52					$C_2H_2 + H + M \leftrightarrow C_2H_3 + M$	R105				$C_2H_3^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + C_2H_2$
R53					$C_2H_3 + H \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	R106				$C_2H_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_3^+ + CH_3$

1.3.3. Compréhension des phénomènes de cinétique chimique et de transport par diffusion dans la couche limite

1.3.3.1. Introduction

Malgré la réduction du modèle, notre système cinétique reste néanmoins très complexe. Le but de cette analyse est la compréhension des phénomènes participant au dépôt de diamant à haute pression. Le calcul des constantes de vitesse standardisées et du nombre de Damköhler (Da) nous permet d'apprécier l'effet de chaque réaction en termes de vitesse en le comparant à la vitesse de diffusion des espèces.

L'étude a été faite à une distance de 4 mm du substrat qui représente à peu près l'épaisseur de la couche limite de l'hydrogène atomique à 200 mbar et 3000 W. Cette valeur de couche limite est issue de calculs 1D plasma faits dans le cadre de la thèse de N.Derkaoui [4, 5].

Dans la couche limite, nous avons pris en considération les fractions molaires et la température du gaz issue du code 1D plasma pour pouvoir calculer les constantes de réaction standardisées et le nombre de Damköhler définit dans ce qui suit.

Comparaison des vitesses de réaction

Pour pouvoir comparer les vitesses des réactions qui ont différents ordres de grandeur, nous définissons une nouvelle constante de réaction k_{if}^* qui a comme unité $[\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ s}]$.

$$k_{if}^* = k_{if} [G_i]^g \quad 3.2$$

Avec :

k_{if} : constante de réaction i dans le sens direct.

$[G_i]$: concentration totale des espèces gazeuses impliquées dans la réaction i et présentes dans notre domaine de calcul.

g : ordre de réaction.

La définition de ce nouveau terme nous permettra de comparer les vitesses des réactions d'une façon plus pertinente.

Pour la phase gazeuse, les constantes de vitesse (mole/ (cm³ s)) doivent être comparées au taux de transport de masse par diffusion afin de caractériser leurs valeurs comme étant rapide ou lente.

Le taux de transport de masse doit posséder la même unité soit des mole/ (cm³ s). Il est calculé de la façon suivante :

$$Q = \frac{(\text{concentration totale}) \times (\text{diffusivité})}{L^2} = \frac{D \times [G]}{L^2}$$

Avec

L la longueur de la couche limite (cm).

D est le coefficient de diffusion spécifié par rapport à l'espèce majoritaire qui est H₂ (cm²/s).

$[G]$: concentration totale des espèces gazeuses présentes dans notre domaine de calcul.

En utilisant le coefficient de diffusion binaire de H dans H₂, les facteurs suivants sont calculés aux conditions définies notre domaine de calcul : pression de 200mbar, une couche limite de 4mm, température moyenne du gaz dans la couche limite (T_g=2100K).

$$Q = 2,07 \times 10^{-3} \text{ mole/ (cm}^3 \text{ s)}.$$

Comparaison entre la vitesse des réactions et le transport

Le nombre adimensionnel de Damköhler (Da) permet de mesurer l'importance relative de la cinétique de la phase gazeuse par rapport au transport.

$$Da = \frac{k_{i_f}^*}{D[G_i]/L^2} = \frac{k_{i_f}[G_i]^{g-1}L^2}{D}$$

Avec :

D est le coefficient de diffusion spécifié par rapport à l'espèce majoritaire qui est H_2 (cm^2/s).

L est la longueur caractéristique de la couche limite (cm).

$[G_i]$ concentration totale des espèces gazeuses impliquées dans la réaction i et présentes dans notre domaine de calcul ($mole/cm^3$).

Si Da est beaucoup plus grand que 1 alors la vitesse de la réaction est plus importante que flux des réactifs par diffusion.

Si Da est très inférieure que 1 alors le flux des réactifs par diffusion est plus important que la vitesse de la réaction.

1.3.3.2. Bilan sur l'hydrogène atomique

La Figure 18 nous permettra d'observer les réactions chimiques qui peuvent participer ($Da > 1$) à la consommation/production de l'hydrogène atomique en volume dans notre zone de calcul (soit l'épaisseur de la couche limite) et celles qui ne peuvent pas avoir lieu à cause de la diffusion ($Da < 1$).

Nous pouvons d'abord remarquer que les deux principales réactions qui ne participent pas ou peu à la consommation/production de H soit $2H + H_2 \rightleftharpoons 2H_2$ et $3H \rightleftharpoons H_2 + H$ car le Damköhler est inférieur à l'unité dans les deux sens des réactions. Ceci est dû aux faibles températures de gaz dans la zone de la CL (< 2800 K). D'autres réactions comme $CH_4 + H + M \rightleftharpoons CH_3 + H_2 + M$ et $C_2H_4 + H + M \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2 + M$ participent à la consommation de H, car le Damköhler est supérieure à l'unité dans le sens de production et inférieure dans le sens de la production.

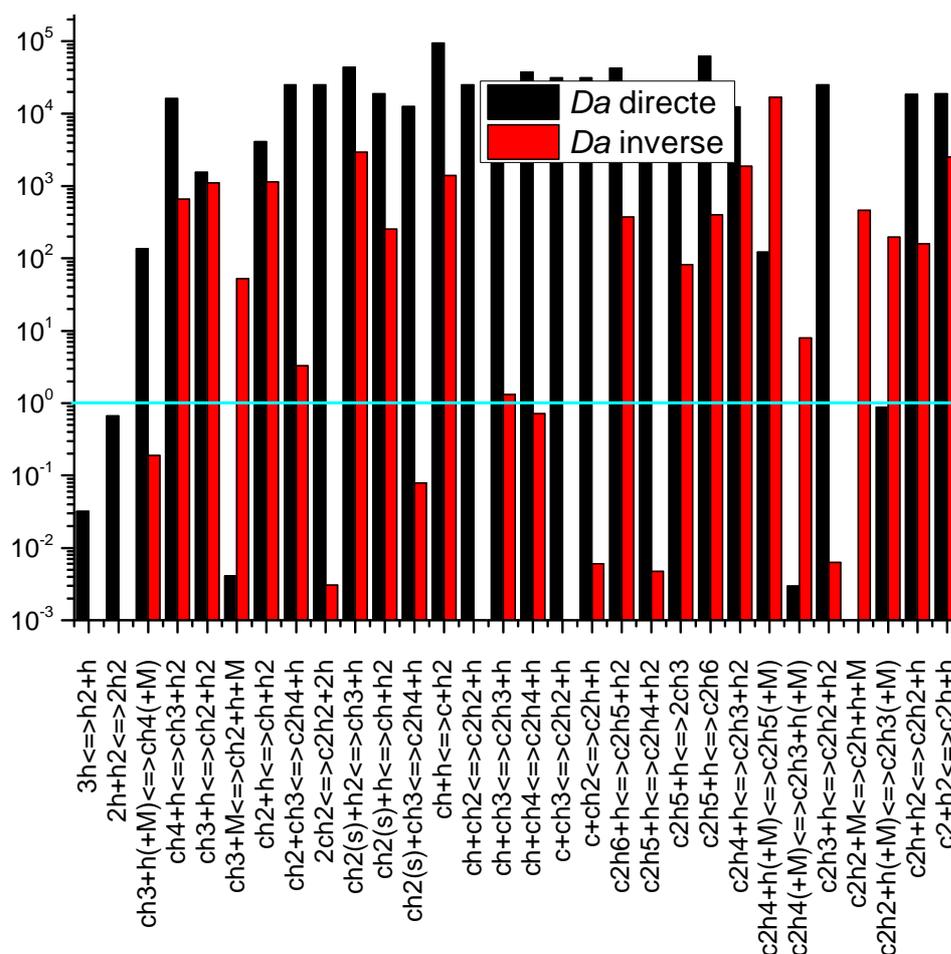


Figure 18: comparaison des réactions impliquant l'hydrogène atomique: valeurs du nombre de Damköhler au niveau de la couche limite matière.

1.3.3.3. Bilan sur le radical méthyle

Comme mentionné dans le bilan de l'hydrogène atomique, le nombre de Damköhler nous permettra d'observer les réactions chimiques qui peuvent participer à la consommation/production du radical méthyle.

Nous observons (Figure 19) que le temps de la cinétique chimique de la réaction $CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$ est plus faible que le temps de transport par diffusion ($Da > 1$) donc cette réaction participe à la consommation/production du radical méthyle dans la couche limite.

Le transport par diffusion favorise la consommation du radical méthyle dans les réactions $CH_3 + H + M \rightleftharpoons CH_4 + H_2 + M$ et $CH_2(s) + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$, car le nombre de Damköhler est supérieur à l'unité dans le sens direct des réactions et inférieure à l'unité dans le sens inverse.

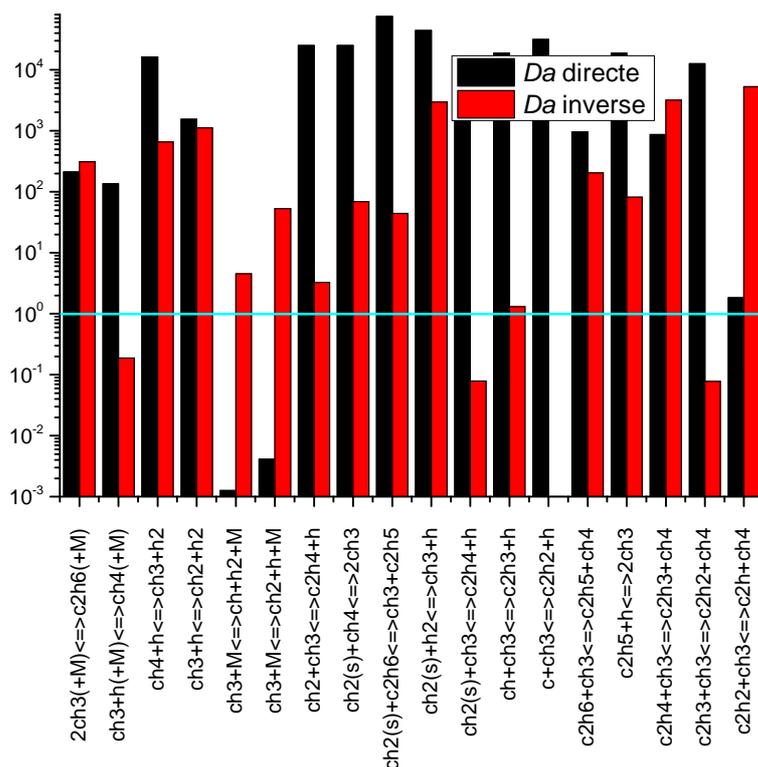


Figure 19: comparaison des réactions impliquant le radical méthyle: valeurs du nombre de Damköhler au niveau de la couche limite matière.

1.3.3.4. Bilan sur l'acétylène

L'acétylène est l'espèce carbonée majoritaire dans le réacteur, à faible comme à forte densité de puissance, et présente un équilibre partiel avec le radical C_2H , via la réaction $C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$.

Le mécanisme cinétique de conversion du méthane vers l'acétylène implique, au bout de la chaîne chimique, le radical C_2H_3 , qui est très important dans la formation de C_2H_2 .

D'après les résultats du nombre adimensionnel de Damköhler (voir Figure 20) le temps de réaction de la réaction $C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$ est plus faible que le temps de diffusion, donc cette réaction participe dans le processus de consommation/production de l'acétylène.

Ne remarquons aussi que la majorité des réactions favorise la production de l'acétylène, car la vitesse des réactions sont plus importante que le flux des réactifs par diffusion ($Da > 1$) dans le sens de la production de C_2H_2 dans les réactions.

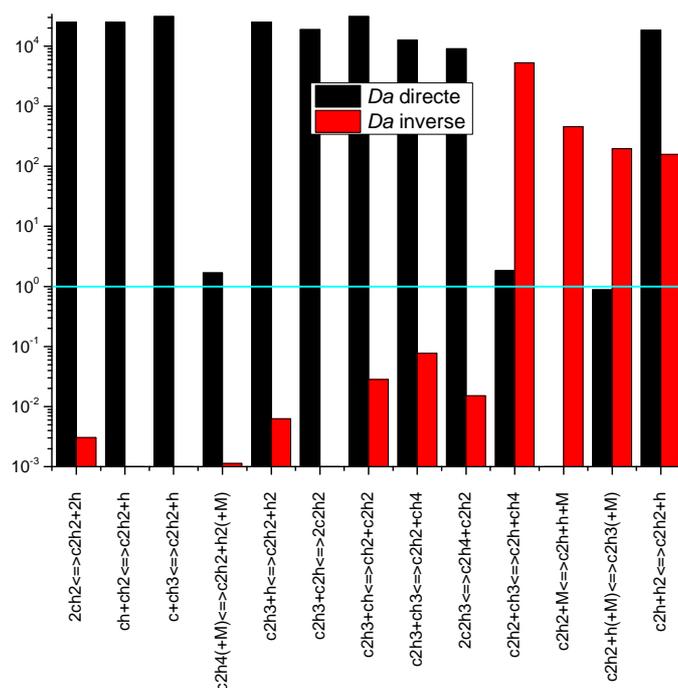


Figure 20: comparaison des réactions impliquant l'acétylène : valeurs du nombre de Damköhler au niveau de la couche limite matière.

1.4. PREMIERS RESULTATS DU MODELE FLUIDE

1.4.1. Sensibilité au maillage

Pour résoudre les équations, la discrétisation est obligatoire. Les pas en espace ont donc une grande importance pour la précision de la solution numérique. Cependant, plus le maillage va être raffiné, plus les temps de calcul vont être importants. Il faut donc trouver un compromis entre précision et rapidité de calcul. Pour cela des tests ont été faits avec plusieurs maillages (voir Tableau 4) pour identifier le point à partir duquel le raffinement n'apporte plus d'amélioration notable.

D'après la Figure 21, les maillages 2 et 3 les fractions molaires de H sont quasi identiques (elle varie de 32% à 31,8%). Le maillage 2 est donc celui qui a le meilleur rapport précision/rapidité. On l'utilisera dans le modèle fluide 2D.

Tableau 4: Caractéristiques des différentes configurations de maillage.

Propriété du maillage	Maillage 1	Maillage 2	Maillage 3
Taille de maille zone plasma (mm)	2	1	0.5
Taille de maille zone hors plasma (mm)	8	4	2
Taille de maille près du substrat (mm)	0.16	0.08	0.04
Nombre de cellules	2310	5235	14778
Qualité du maillage (rapport de forme)	0.70	0.58	0.60

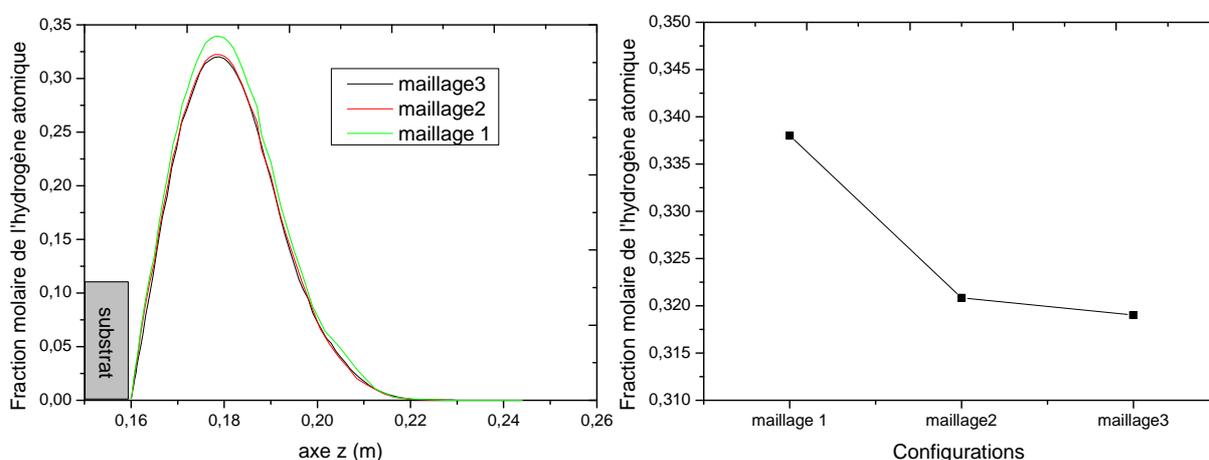


Figure 21: Fraction molaire de l'hydrogène atomique sur l'axe z (figure gauche) et à 2cm du substrat (figure droite) en fonctions des différentes configurations de maillage.

1.4.2. Mis en place du terme source et validation de l'approche

La partie la plus délicate de ces simulations fluides, consiste à décrire de façon réaliste le terme source de production de chaleur mimant le plasma de dépôt de diamant.

Le plasma est représenté par un terme source homogène sous forme d'une demi-sphère au-dessus du substrat.

Pour vérifier la fiabilité du terme source introduit dans notre modèle fluide nous avons comparé la température maximale du gaz des deux modèles (2D auto-cohérent et notre modèle 2D fluide) à différentes pressions.

Les résultats illustrés sur la Figure 22 présente une bonne concordance des températures obtenues par les deux modèles.

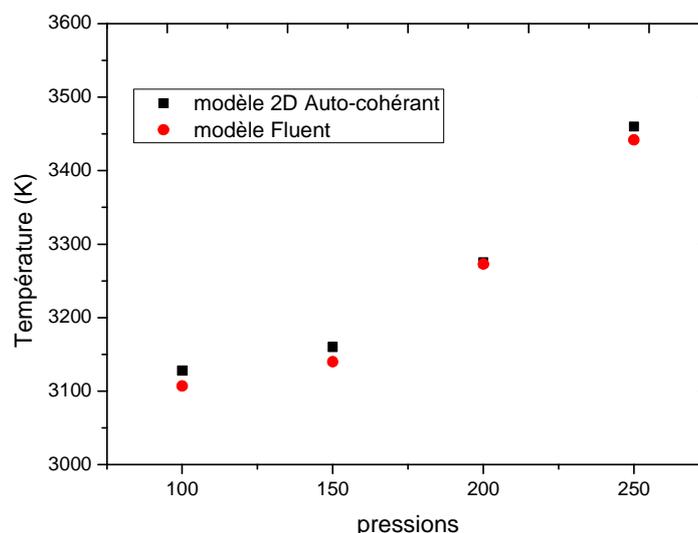


Figure 22: Températures maximales au sein du plasma obtenues à partir des modèles 2D auto-cohérent et fluide.

1.4.3. Réactions de surface prises en compte dans le modèle

Afin de faire le lien entre les résultats de la simulation et les résultats issus de la croissance cristalline, nous présentons un modèle de cinétique réactionnelle de la surface pour la face cristalline (100) du diamant.

Harris et al [14, 69, 70] ont été les premiers à proposer un modèle de cinétique chimique décrivant la croissance du diamant pour un mélange gazeux H_2/CH_4 . Ce schéma cinétique concerne le plan (100) du diamant. Le modèle, repose sur le fait que l'ensemble des liaisons pendantes de la surface de diamant sont saturés par des atomes d'hydrogène. La première étape consiste en une abstraction d'un atome de H saturant une liaison pendante d'un atome de carbone de la surface, par un atome de H de la phase gazeuse. En deuxième étape, un radical méthyle s'adsorbe sur ce site libre de la surface puis cette étape est suivie par plusieurs réactions d'abstraction de H du méthyle adsorbé dont une d'un atome de H saturant une liaison pendante adjacente (voir Figure 23). Il y a alors formation de la liaison C-C. Pour qu'une monocouche de diamant soit construite il faut que l'atome de carbone soit incorporé dans le dimère, ainsi que la reconstruction de la rangée de dimère s'effectue.

Cette cinétique de surface qui comprend 8 espèces et 19 réactions (voir Tableau 5) a été prise en compte dans notre code ce qui permet de décrire de façon plus précise la consommation des espèces à la surface, alors que jusqu'à présent seuls des coefficients de recombinaison globaux étaient pris en compte [19, 71].

Tableau 5: Réactions du mécanisme établi par Harris et al [14, 69, 70].

Réactions		Réactions	
C_6HH	$+ H \rightleftharpoons C_6HR + H_2$	C_6HR	$+ CH_3 \rightleftharpoons C_6HM$
C_6HH	$+ H \rightleftharpoons C_6RH + H_2$	C_6RR	$+ CH_3 \rightleftharpoons C_6RM$
C_6HM	$+ H \rightleftharpoons C_6RM + H_2$	C_6HMR	$+ H \rightleftharpoons C_6HR + CH_3$
C_6HM	$+ H \rightleftharpoons C_6HMR + H_2$	C_6HMR	$+ H \rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$
C_6HR	$+ H \rightleftharpoons C_6HH$	C_6RM	$+ H \rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$
C_6RH	$+ H \rightleftharpoons C_6HH$	C_6HR	$+ H \rightleftharpoons C_6RR + H_2$
C_6RM	$+ H \rightleftharpoons C_6HM$	C_6RH	$+ H \rightleftharpoons C_6RR + H_2$
C_6HMR	$+ H \rightleftharpoons C_6HM$	C_6RR	$+ H \rightleftharpoons C_6HR$
C_6HMR	$\rightleftharpoons C_6RM$	C_6RR	$+ H \rightleftharpoons C_6RH$
C_6HR	$\rightleftharpoons C_6RH$		

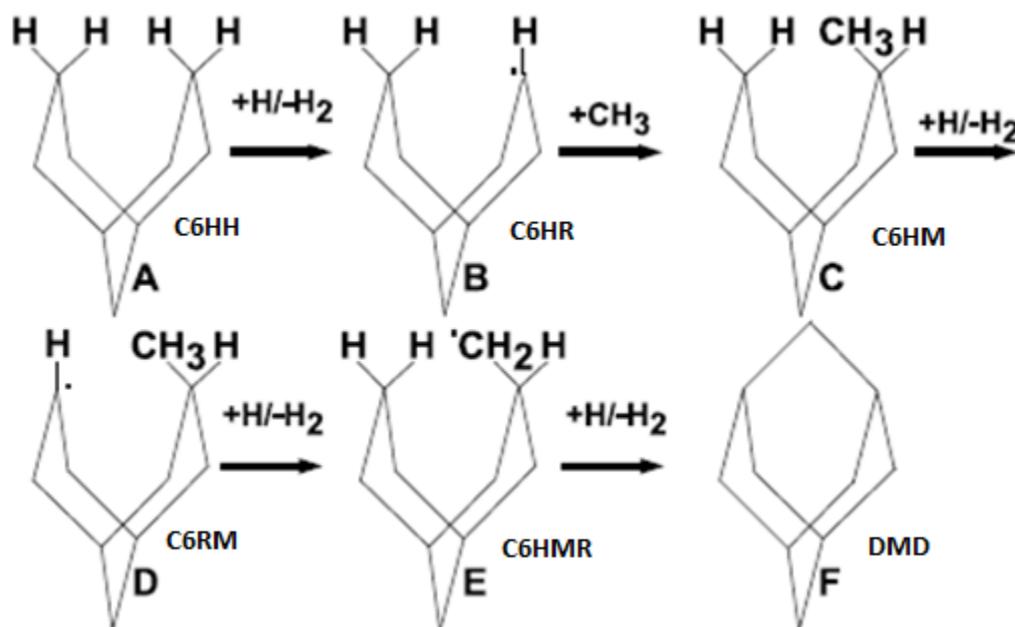


Figure 23: Schématisation du mécanisme d'incorporation du radical méthyle selon Harris et al [14, 69, 70]

A l'aide des deux réactions: $C_6HMR + H \rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$ et $C_6RM + H \rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$ avec « DMD » qui représente le diamant, nous pouvons accéder directement à une masse de diamant déposé par unité de temps en $kg/m^2.s$.

1.4.4. Validation physico-chimique du modèle « fluide » 2D

Afin d'évaluer la pertinence des résultats de simulation obtenus par le modèle fluide, nous les avons comparés avec les résultats du modèle 2D auto-cohérent du LSPM (ex-LIMHP) décrivant la chimie d'un plasma d'hydrogène pur, qui a été pleinement validé expérimentalement [2, 66]. Pour réaliser nos simulations, le gaz a été introduit au sommet de la cloche et pompé à la base. La Figure 6 montre la distribution spatiale de la densité d'hydrogène atomique et celle de la température de gaz obtenus par les deux modèles. On constate que le modèle fluide, en dépit de la simplification de la description du plasma par un simple terme source de chaleur, décrit de façon très satisfaisante la distribution de l'hydrogène atomique et de la température du gaz.

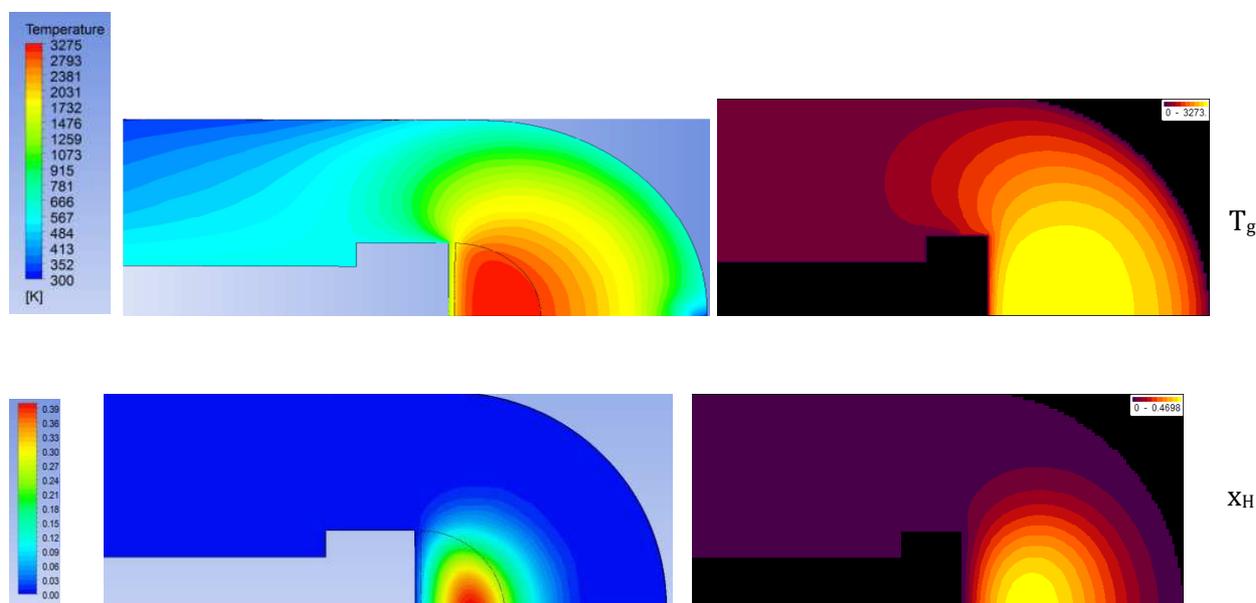


Figure 24: Résultats des simulations 2D axisymétriques pour un plasma d'hydrogène pur: la distribution de la température du gaz (en haut), et la distribution de la fraction molaire de H (en bas), obtenue par le modèle fluide (à gauche) et le modèle plasma 2D auto-cohérent du LSPM (à droite).

La comparaison de nos résultats avec les récentes mesures réalisées par M.Wartel post-doctorant en OES (Optical Emission Spectroscopy) et TALIF (Two photon Allowed Laser Induced Fluorescence) [4, 5, 27, 67] de la densité de l'hydrogène atomique montre un bon accord en valeurs et sur l'allure générale des profils. Cette comparaison nous permet de valider notre modèle et d'avoir un degré de confiance suffisant pour poursuivre les simulations en présence d'espèces carbonées.

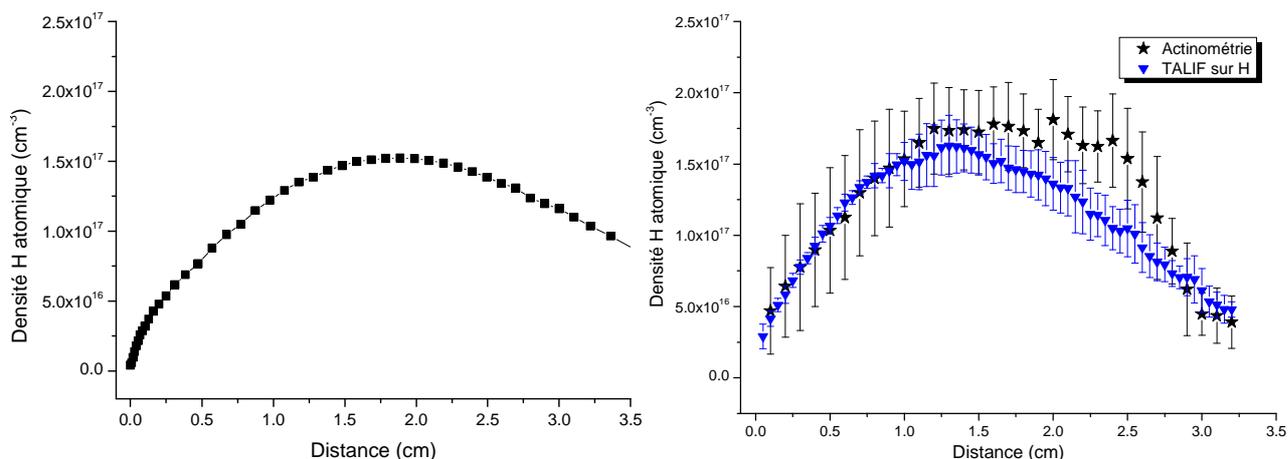


Figure 25: profils axiaux de l'évolution de la densité de l'hydrogène atomique pour le modèle 2D fluide pour un mélange H_2/CH_4 , 5% CH_4 (à gauche) et les mesures par actinométrie en mélange $H_2/CH_4/Ar$, 4% Ar (à droite), et par TALIF en mélange H_2/CH_4 , 4% CH_4 (200 mbar/3000 W, 500 sccm)[4, 5, 27].

La Figure 26 montre la distribution spatiale du radical CH_3 (principal précurseur de la croissance du diamant) dans le réacteur. On remarque sur cette figure la présence d'une « gaine » de CH_3 à la périphérie du plasma. Cette gaine, qui a été mise en évidence d'après les simulations plasma 1D faites par Hassouni et al [19], correspond approximativement à la zone où la température de gaz est comprise entre 1200 et 2200 K avec un maximum à 1650 K [19, 30]. Par ailleurs les valeurs de concentration obtenues par le modèle fluide sont proches des densités de celle déterminées par le modèle plasma 1D (voir Figure 27).

Le modèle fluide permet par ailleurs de mettre en évidence la présence de zones de recirculation comme il apparait sur la Figure 26 (à droite). Cette observation est en cohérence avec les valeurs du nombre de Rayleigh et du Gr/Re^2 précédemment estimées dans le chapitre II, qui prévoyaient la présence de phénomène de recirculation dans la structure de l'écoulement.

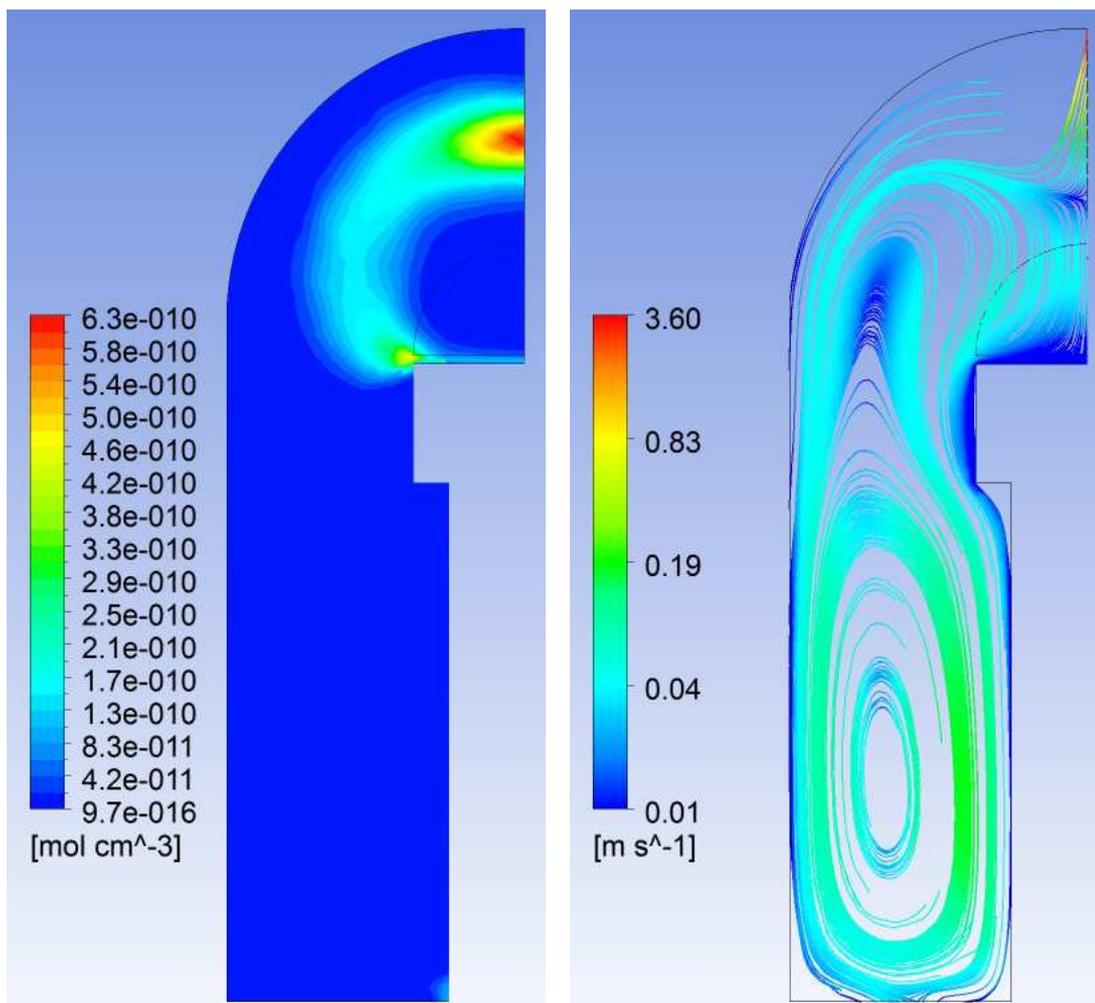


Figure 26: Présentation de la distribution du radical CH_3 dans le réacteur.

Distribution spatiale de CH_3 obtenue à l'aide du modèle fluide (à gauche), ligne d'écoulement (streamline) dans le réacteur (à droite).

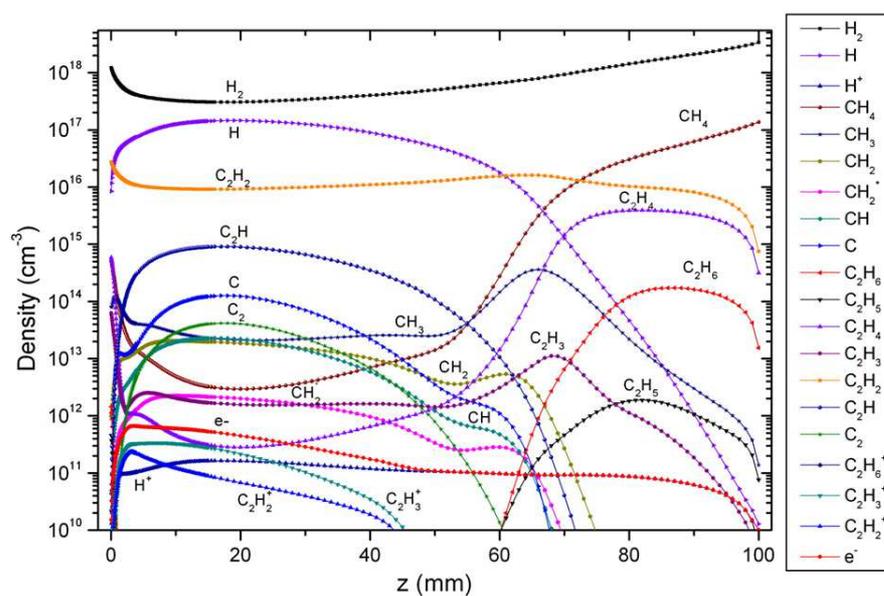


Figure 27: Profils de densité axial des espèces déduits du modèle 1D plasma H_2/CH_4 (200 mbar/3kW, $[CH_4]=4\%$, $T_s=1123K$) [68].

1.4.5. Influence de l'effet SORET et de la multidiffusion

Lors de la mise en place du modèle, nous avons voulu connaître l'influence des effets pris en compte sur la répartition spatiale des espèces dans le réacteur et en particulier nous avons voulu prendre en considération des phénomènes qui n'avaient pas pu être pris en compte dans les modèles déjà développés au laboratoire. Ces phénomènes concernent notamment les effets de thermo-diffusion (connu également sous le nom d'effet Soret [64]), la multidiffusion (modèle de Stefan-Maxwell). Nous voulions également aussi prendre en compte une chimie de surface complète alors que dans les codes « Labo » seuls des coefficients de recombinaison à la surface étaient utilisés.

1.4.5.1. Diffusion Stefan-Maxwell

Dans cette partie nous avons fait deux calculs avec la loi de diffusion de Stefan-Maxwell (défini dans le chapitre II) et avec la loi de FICK. Les résultats obtenus pour l'hydrogène, les hydrocarbures C1 (Figure 28) et pour les hydrocarbures C2 (Figure 29) montrent bien dans le cœur du plasma l'existence de différences importantes des fractions molaires des espèces entre les deux calculs notamment pour les espèces les plus lourdes (en C2). Ceci nous amène à déduire que, en toute rigueur, la multidiffusion doit être prise en compte dans le modèle, pour décrire la réalité physique. Cependant, nous remarquons que pour les densités de H et CH₃ les différences sont très faibles, notamment à l'interface plasma/surface.

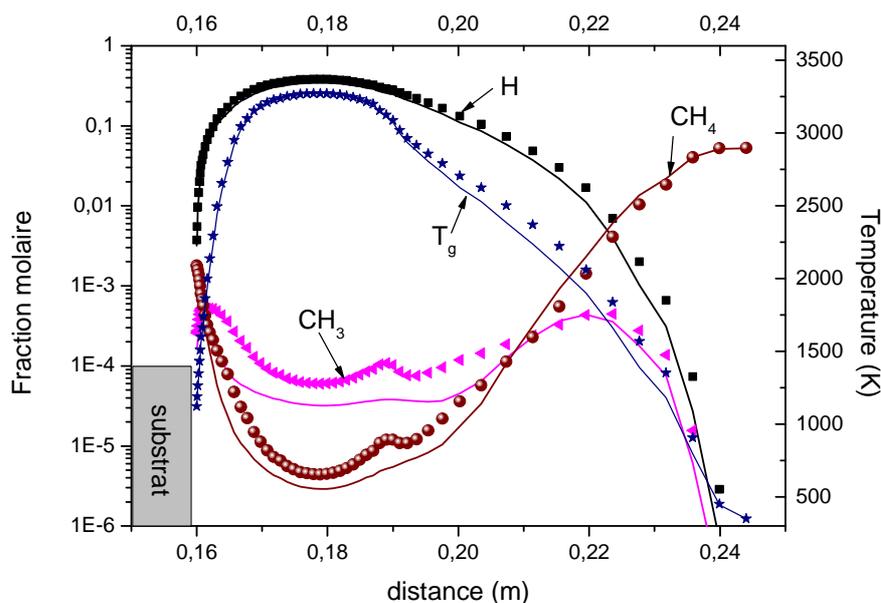


Figure 28: Comparaison des profils des fractions molaires des espèces H; CH₃; CH₄ et la température du gaz issue du modèle fluide « avec la loi de diffusion de STEFAN-MAXWELL (lignes) et avec la loi de FICK (symboles) ».

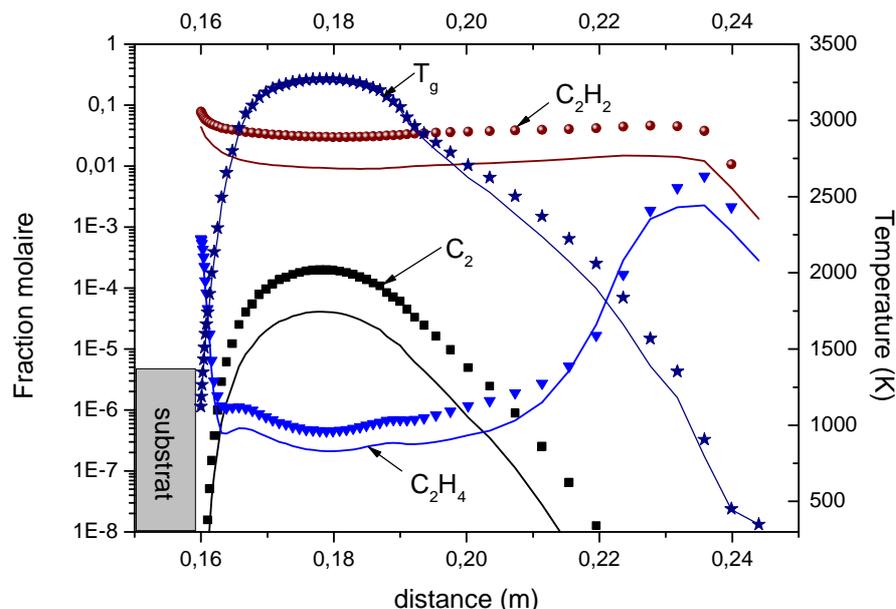


Figure 29: Comparaison des profils des fractions molaires des espèces C_2H_4 , C_2H_2 , C_2 et de la température du gaz issue modèle fluide « avec la loi de diffusion de STEFAN-MAXWELL (lignes) et avec la loi de FICK (symboles) ».

1.4.5.2. Effet Soret

Vu que notre système est caractérisé par l'existence de forts gradients thermiques et la présence simultanée d'espèces légères comme l'hydrogène et d'espèces carbonées beaucoup plus lourdes comme C_2H_2 , à priori il est nécessaire de prendre en compte ce phénomène.

Dans la littérature, l'importance de la thermo-diffusion a été déjà évoquée. Mankelevich et al. [18] explique que la diminution de la fraction molaire des espèces carbonées au centre de la décharge (réacteur Décharges à courant continu) est due à l'effet de thermo-diffusion. Rego et al. [65] montre qu'un plasma H_2/Ar (98/2) est plus dépendant de la température de gaz qu'un plasma d'hydrogène pur. Cela indique que l'effet de thermo-diffusion est plus important quand la masse des espèces augmente.

Pour appréhender cet effet, nous introduisons un mélange H_2/CH_4 [95/5] à 300 K sur la partie droite du réacteur, le pompage se faisant sur la partie gauche (voir Figure 30). Le plasma est simulé par un terme source de chaleur, permettant de reproduire le profil de température des conditions de fonctionnement standard du réacteur (T_g max au cœur de plasma de l'ordre de 3200 K à 200 mbar). La chimie n'a pas été prise en compte pour mieux mettre en évidence la ségrégation thermique des espèces sous l'effet du gradient thermique.

On observe que le méthane est plus concentré dans les parties froides du réacteur, alors que l'hydrogène moléculaire se concentre dans les parties chaudes (c.à.d. dans le plasma). Ce résultat montre l'importance de l'effet Soret et la nécessité de le prendre en compte pour une description plus précise de la composition de la phase gazeuse.

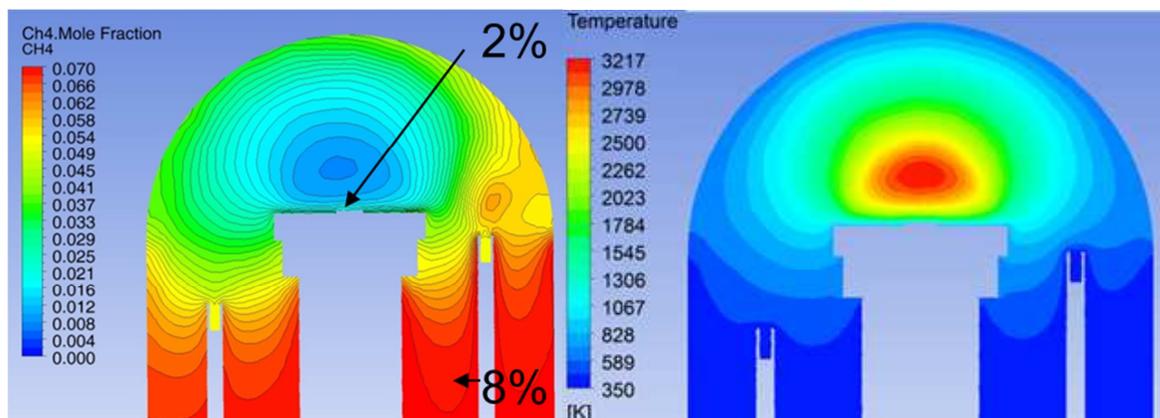


Figure 30: Présentation 2D de la fraction molaire du méthane (figure de gauche) et de la température du gaz (figure de droite).

Les calculs ont donc été faits par la suite avec la prise en compte de la cinétique chimique (voir Tableau 2) afin d'analyser l'effet du terme de Soret sur les différentes espèces.

La Figure 31 illustre l'effet du terme Soret sur les espèces H, CH₃, CH₄. Dans le cœur du plasma, on note bien une variation de la fraction des espèces comme CH₃ qui peut atteindre 30 % au cœur du plasma. Cette variation arrive même à 50% pour le méthane. Cependant les teneurs de ces espèces varient entre 10⁻⁴ et 10⁻⁵ dans le cœur du plasma. Par ailleurs, à l'interface plasma/surface, on ne note pratiquement pas d'influence de cet effet sur les densités de H et CH₃.

A partir des Figure 31 et Figure 32, on remarque que plus l'espèce est lourde plus celle-ci présente un écart plus important sur le profil de fraction molaire entre les deux modèles. On peut déduire que plus l'espèce possède une masse moléculaire élevée plus elle est affectée par l'effet Soret. Ceci est en accord avec l'équation 2.9 (voir chapitre II) qui fait intervenir la masse molaire de l'espèce.

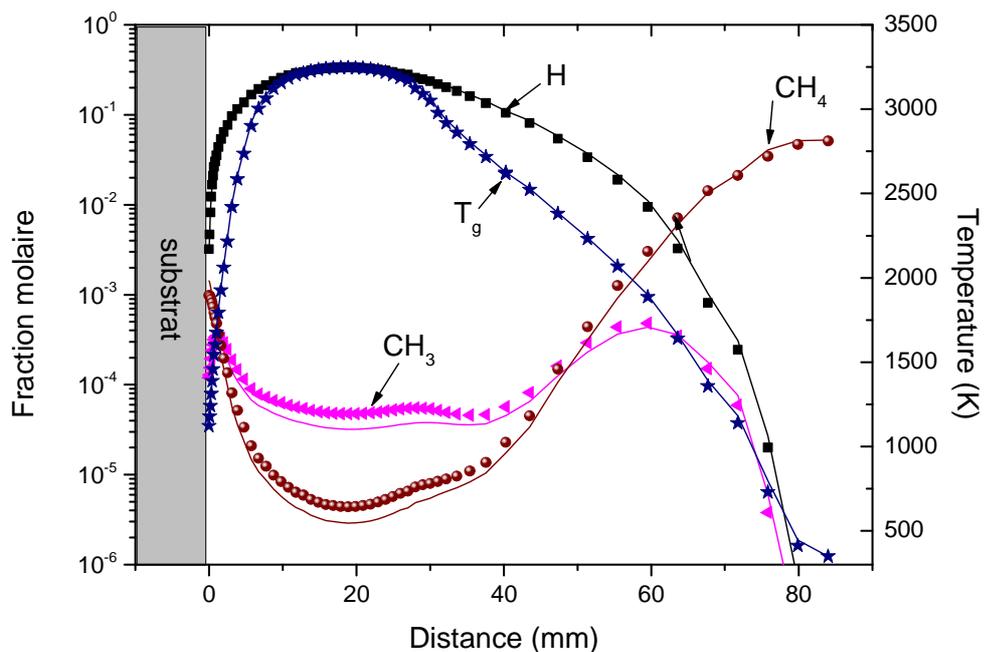


Figure 31: Comparaison des profils des fractions molaires des espèces H, CH₃, CH₄ et de la température du gaz obtenue avec le modèle fluide « avec effet de Soret (lignes) et sans effet de Soret (symboles) ».

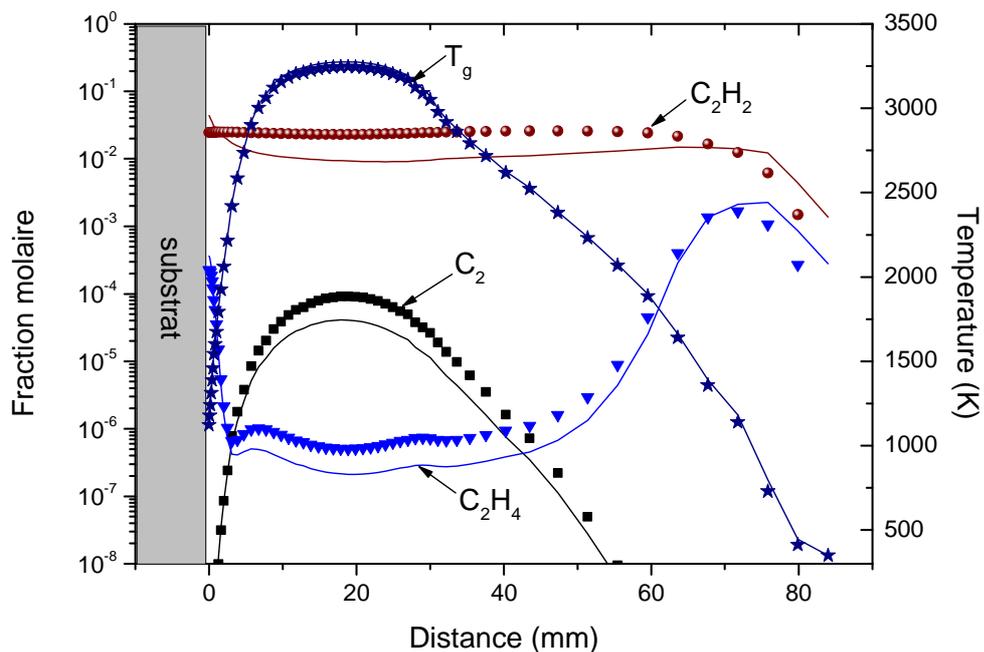


Figure 32: Comparaison des profils des fractions molaires des espèces C₂H₄, C₂H₂, C₂ et de la température du gaz obtenue avec le modèle fluide « avec effet de Soret (lignes) et sans effet de Soret (symboles) ».

1.5. CONCLUSION

Nous avons montré qu'à haute densité de puissance (c.à.d. lorsque la dissociation de l'hydrogène moléculaire est purement thermique), la simplification du plasma par un terme source de chaleur est acceptable.

La réduction du schéma cinétique à des espèces ne contenant que deux atomes de carbone a été étudiée et validée. Cette étape permet de gagner un temps de calcul considérable.

Dans cette section, nous avons aussi montré que des phénomènes comme les effets de thermo-diffusion et la multidiffusion ne peuvent plus être négligés à haute densité de puissance pour décrire la distribution des espèces lourdes au sein du plasma. Cependant, ces phénomènes affectent peu les densités de H et CH₃ calculées dans la couche limite à l'interface plasma/surface.

La comparaison du modèle avec les modèles plasma 2D auto-cohérent en H₂ et 1D en milieu H₂/CH₄ ainsi qu'avec les mesures expérimentales nous a permis d'avoir un certain degré de confiance dans notre modèle. Le modèle fluide conduit non seulement à des informations sur la densité de l'hydrogène atomique et de la température du gaz comme pour le modèle 2D auto-cohérent ou 1D, mais aussi à la répartition spatiale des densités des espèces hydrocarbonées, ainsi que de la vitesse et de la structure de l'écoulement dans le réacteur.

A partir de ces résultats nous pouvons appréhender les effets dimensionnels (géométrie, injection et pompage ...) lors de la mise en place de simulations 3D sur la croissance du diamant CVD.

2. Modélisation des paramètres de dépôt

2.1. INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ EQUIVALENT PUISSANCE MICRO-ONDE

2.1.1. Introduction

Dans cette partie nous mènerons une étude de l'influence de la densité de puissance, paramètre contrôlé par le couple pression/équivalent puissance sur les espèces hydrocarbonées ainsi que l'hydrogène atomique.

2.1.2. Résultats de simulation

Les résultats issus des calculs 2D H₂/CH₄ sans plasma mais avec une distribution de la température du gaz identique à celle obtenue dans le modèle 2D auto-cohérent [2, 7, 72, 73] ou par l'expérience [4, 5, 27, 67], sont présentés.

2.1.2.1. Profils des espèces en C1

Les profils axiaux des espèces neutres CH_y, obtenus par simulation numérique à partir du modèle 2D validé dans la première partie de ce chapitre sont représentés sur la Figure 33 pour deux couples de pression/température de gaz correspondant à deux couples pression/puissance pour le code 2D auto-cohérent. Nous notons dans la suite les couples par leur pression/ équivalent puissance, l'équivalent puissance provenant du 2D auto-cohérent.

Le profil du méthane décrit une totale décomposition ($\approx 99,99\%$) dans la zone plasma où la température dépasse 3400 K. L'augmentation du couple pression/équivalent puissance jusqu'à 400 mbar/3000 W induit des variations de densité beaucoup plus raides qu'avec une densité de puissance moyenne (100 mbar/1800 W). La densité du méthane diminue de presque six ordres de grandeur dans le cœur de la décharge puis remonte de trois ordres de grandeur près de la surface du substrat de diamant.

Nous constatons que la hiérarchie des espèces en termes de fractions molaires au cœur de la décharge à 200 mbar/équivalent 3000 W (distance du substrat = 2 cm, T_g=3270 K) donnée par X_C > X_{CH} > X_{CH3} > X_{CH2} > X_{CH4} est la même que celle obtenue avec le code 1D plasma à 200 mbar/3000 W (voir Figure 27) [68] et cette hiérarchie se confirme à 400mbar/équivalent 3000W.

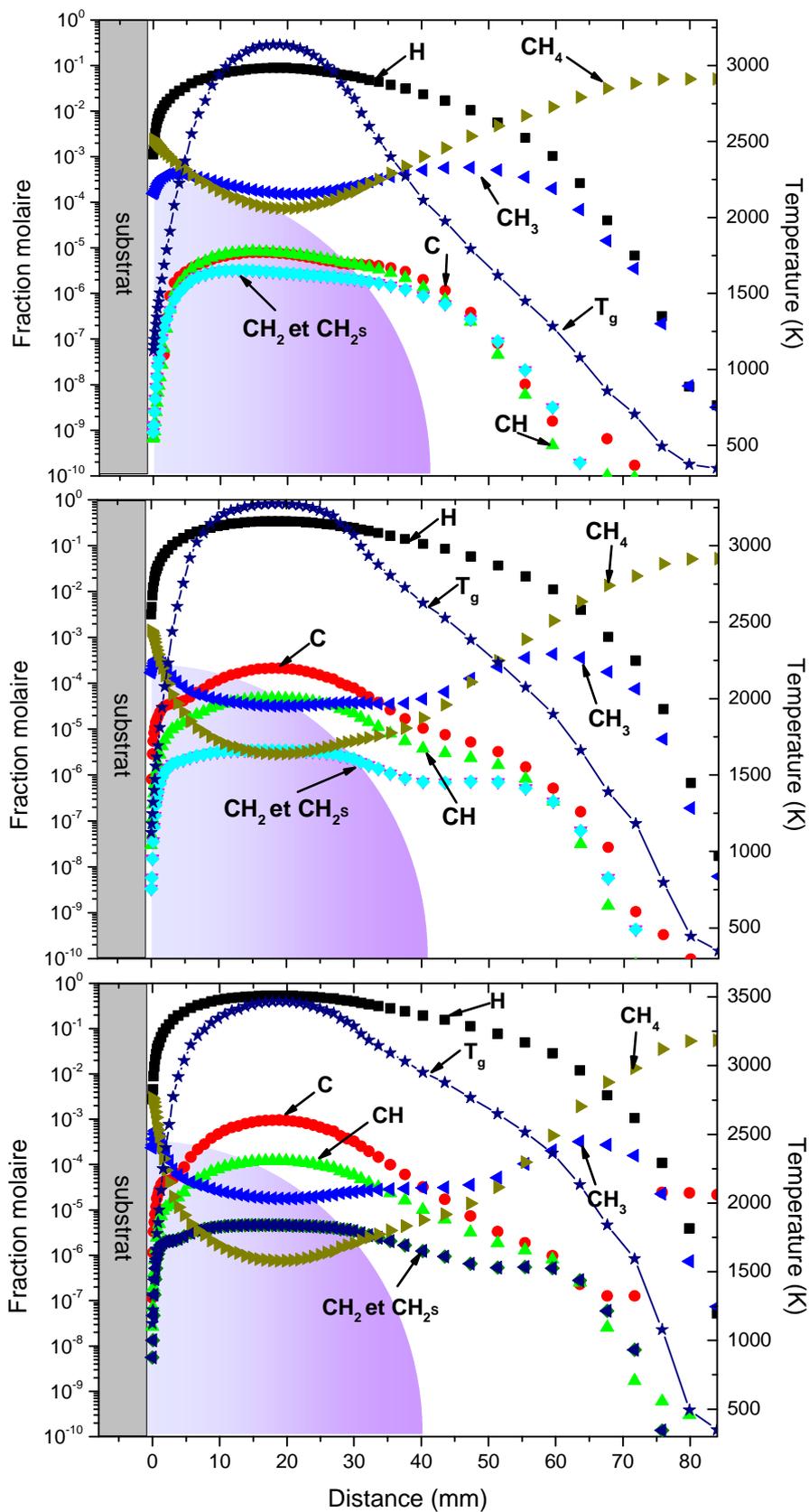


Figure 33: Profils axiaux des espèces carbonées C1 à 100 mbar/équivalent 1800 W (en haut), 200 mbar/équivalent 3000 W (en bas) et 400 mbar/équivalent 3000 W (en bas) issu du modèle fluide 2D H_2/CH_4 .

2.1.2.2. Profils des espèces en C2

Les profils des espèces en C2 sont représentés sur la Figure 34. Les résultats sont proches de ceux issus du modèle 1D développé par Hassouni et al [3, 19] au sein du laboratoire LSPM. On remarque tout de même que nos valeurs obtenues au sein du plasma sont inférieures à celles trouvées par le code 1D [4, 5, 67] (voir Tableau 6). Cependant à l'interface plasma/surface (voir Tableau 6) les valeurs de C₂H₂ dans le calcul 2D « fluide » incluant le terme SORET sans plus grandes que celle du calcul 1D plasma.

Dans le plasma et à l'interface plasma/surface, cet écart est expliqué par le terme Soret que nous avons introduit dans le modèle développé dans le cadre de cette thèse. Ce terme correspond à l'éloignement des espèces lourdes des zones chaudes du réacteur (plasma dans notre cas) vers les zones froides (interface plasma/surface). On relève que plus l'espèce est lourde plus ce phénomène est important.

Tableau 6: Comparaison des fractions molaire de C₂ et C₂H₂ pour différents modèle 1D et 2D à 200 mbar/3000W (cœur du plasma en noir et interface plasma/surface en rouge).

Espèce \ Modèle	Modèle 1D plasma [5]	Modèle 2D fluide avec le terme Soret	Modèle 2D fluide sans le terme Soret
C ₂	6,659×10 ⁻⁵	1,357×10 ⁻⁵	3,873×10 ⁻⁵
C ₂ H ₂	0,0194	0,0106	0,0213
C ₂	8.95385×10 ⁻¹⁰	1.32023×10 ⁻¹¹	6.98078×10 ⁻¹²
C ₂ H ₂	0.02089	0.04245	0.02162

On observe d'après la Figure 34 que l'espèce majoritaire dans l'ensemble du réacteur est l'acétylène (C₂H₂), pour les trois densités de puissance étudiées. Nous observons aussi que la fraction molaire des espèces C₂ et C₂H devient plus importante au cœur du plasma dû à l'accroissement de la température du gaz qui favorise le processus de déshydrogénation du C₂H₄ ($C_2H_4 \xrightleftharpoons[+H_2/-H]{+H/-H_2} C_2H_3 \xrightleftharpoons[+H_2/-H]{+H/-H_2} C_2H_2 \xrightleftharpoons[+H_2/-H]{+H/-H_2} C_2H \xrightleftharpoons[+H_2/-H]{+H/-H_2} C_2$), ce dernier voit alors sa fraction molaire diminuer.

L'étude de la cinétique sur CHEMKIN (voir paragraphes précédents) montrait en effet bien l'augmentation de la fraction de molécule C₂ et du radical C₂H en fonction de la température jusqu'à une température limite de 3500 K. Au-dessus de cette température la molécule C₂ se stabilise globalement à une fraction molaire de 2×10⁻³. Cependant la fraction molaire du radical C₂H diminue au-delà de 3500K.

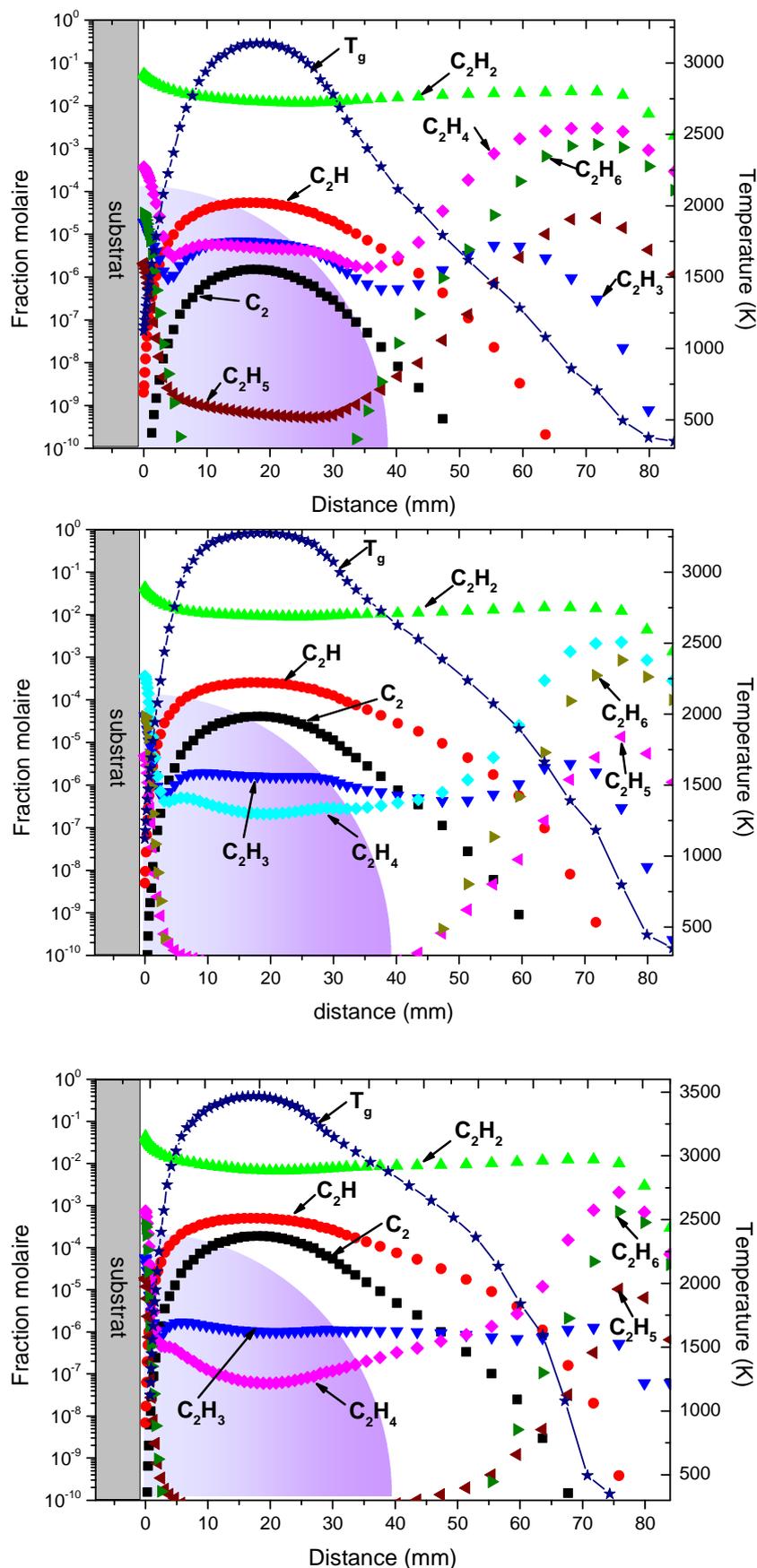


Figure 34: Profils axiaux des espèces carbonées C_2 à 100 mbar/ équivalent 1800 W (en haut) et 200 mbar/équivalent 3000 W (en bas) issu du modèle fluide 2D H_2/CH_4 .

2.1.2.3. Influence de la densité de puissance (coupe pression/équivalent puissance) sur les principales espèces

2.1.2.3.1. Bilan réactionnel de l'hydrogène atomique

La production de l'hydrogène atomique augmente fortement avec l'augmentation du couple pression/équivalent puissance (voir Figure 42). Nous retrouvons les processus de production de l'hydrogène atomique des plasmas d'hydrogène pur à savoir les réactions de dissociation thermique $3H \Leftrightarrow H_2 + H$ et $2H + H_2 \Leftrightarrow 2 H_2$. On remarque bien que le taux de production/consommation de ses deux réactions augmente avec l'augmentation de la densité de puissance qui induit une élévation de la température du gaz.

Ces résultats confirment ceux précédemment obtenus au LSPM [4, 5, 19, 27, 67] à savoir que la forte augmentation de la densité d'hydrogène est principalement due à une forte augmentation du processus de dissociation thermique qui domine nettement le processus de dissociation par impact électronique dès que la température de gaz dépasse 2600 K.

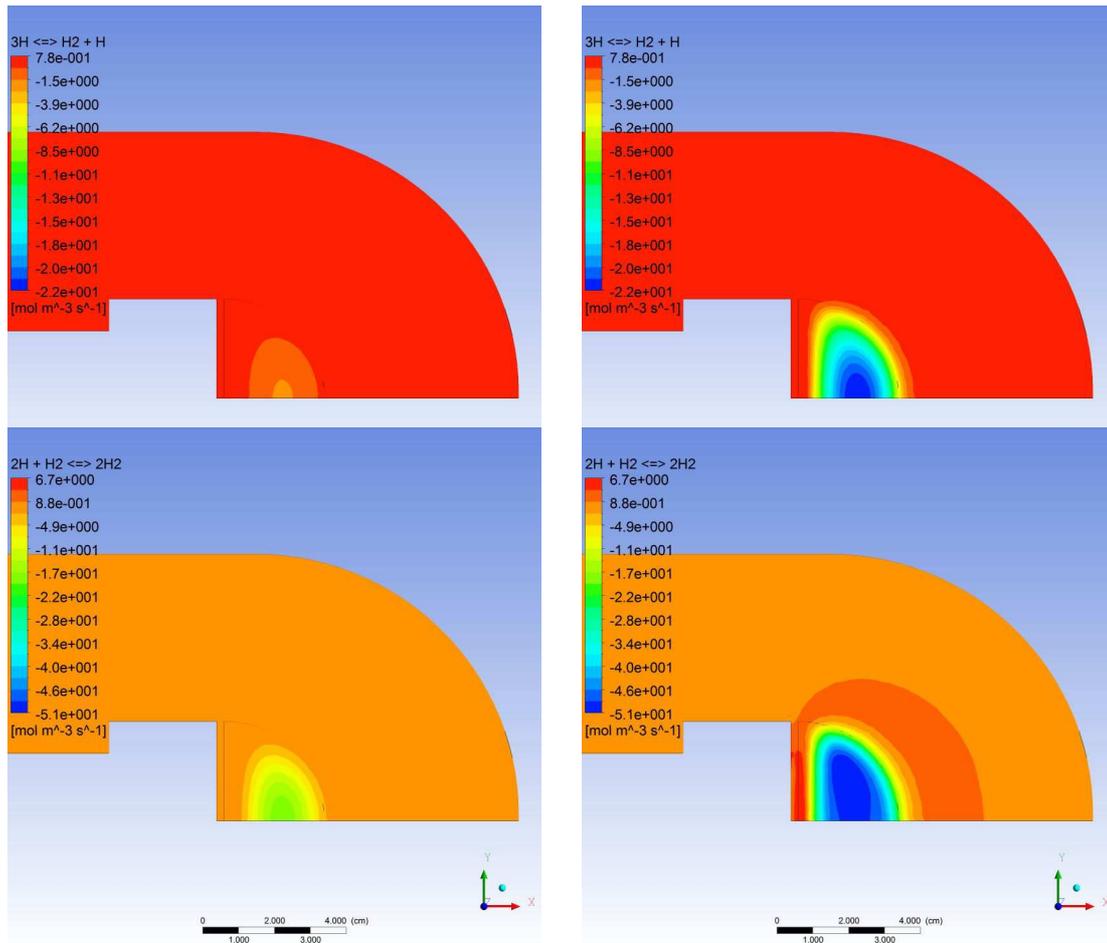


Figure 35: Répartition 2D du taux de production/consommation des réactions $3H \rightleftharpoons H_2 + H$ (figure en haut) et $2H + H_2 \rightleftharpoons 2H_2$ (figure en bas) à 100 mbar/équivalent 2000 W ((figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

Nous avons calculé le nombre adimensionnel de Damköhler pour estimer l'effet de la diffusion sur la répartition spatiale des espèces dans les trois zones du plasma (voir Figure 36).

Les trois zones sont caractérisées par des densités et des températures différentes comme ceci a été montré par l'expérience et la modélisation plasma [74-76]:

- Zone 1 : zone entre l'injection du gaz et de pré-décharge ($0 < z < 6,7\text{mm}$ à 100mbar et $0 < z < 4,6\text{mm}$ à 200mbar);
- Zone 2 : Cœur de la décharge (température du gaz maximale) avec $6,7 < z < 27\text{mm}$ à 100mbar et $4,6 < z < 27\text{mm}$ à 200mbar;
- Zone 3 : Fort gradient de température (interface plasma/surface) avec $27 < z < 84\text{mm}$ à 100mbar et $27 < z < 84\text{mm}$ à 200mbar.

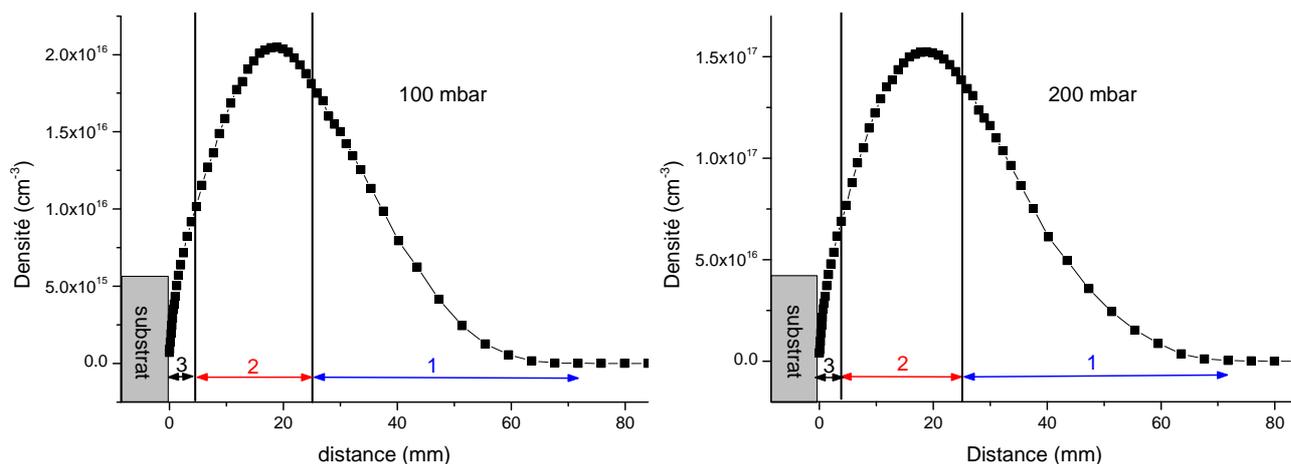


Figure 36: Courbe de la fraction molaire de l'hydrogène atomique sur l'axe montre le domaine de calcul de Damköhler à 100 mbar/équivalent 2000 W (figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

La Figure 37 nous permettra d'observer les réactions chimiques qui peuvent participer ($Da > 1$) à la consommation/production de l'hydrogène atomique en volume au niveau de notre zone de calcul et celles qui ne peuvent pas avoir lieu car ils sont transportés par diffusion avant de réagir en volume ($Da < 1$).

Les calculs du nombre adimensionnel de Damköhler montrent que dans la zone de pré-décharge (zone 1) la diffusion favorise la consommation de l'hydrogène atomique, car temps de réaction est plus petit que le temps de diffusion dans le sens de consommation de H ($2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$ et $3\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$). Cependant le temps de réaction est plus grand que le temps de diffusion dans le sens de production de H ($2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} + \text{H}_2$ et $\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow 3\text{H}$). Ce phénomène croît avec l'augmentation du couple pression/équivalent puissance.

La zone plasma (zone 2) est dominée par la cinétique chimique pour les deux réactions $2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2$ et $3\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}$. L'influence de la diffusion diminue avec l'augmentation du couple pression/équivalent puissance.

A observe l'interface plasma/ surface (zone 3), on observe une consommation d'hydrogène atomique due aux réactions $2H_2 \rightarrow 2H + H_2$ et $H_2 + H \rightarrow 3H$ car la cinétique chimique de celle-ci est plus importante que la diffusion ($Da > 1$) et qu'elle croît avec l'augmentation du couple pression/équivalent puissance.

Le processus de diffusion et de recombinaison catalytique sur le substrat assurent cependant les pertes de la majeure partie de l'hydrogène atomique.

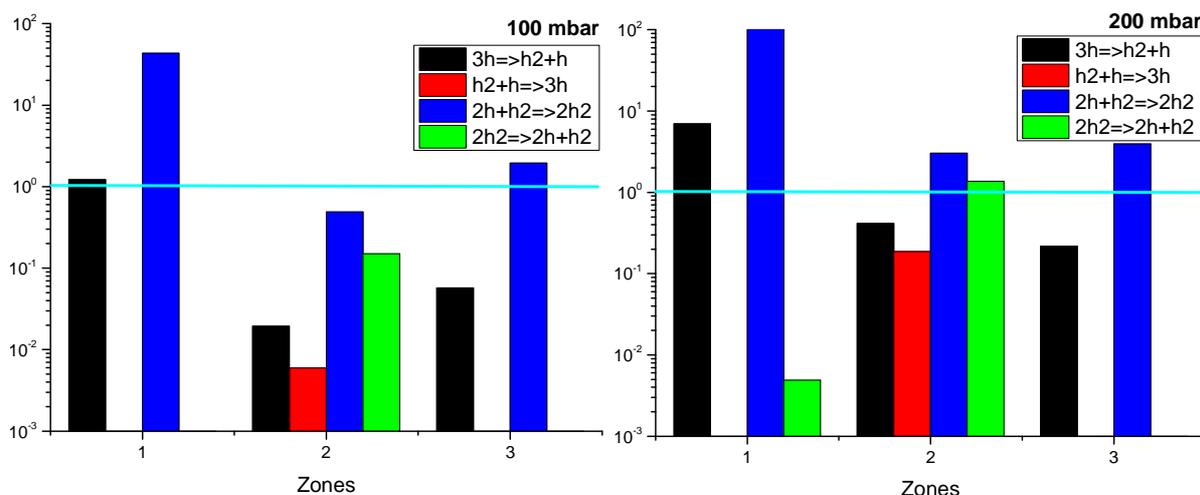


Figure 37: Le nombre de Damköhler dans différentes zones du réacteur pour les principales réactions impliquant l'hydrogène atomique à 100 mbar/équivalent 2000 W (figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

2.1.2.3.2. Bilan réactionnel du radical méthyle

Comme pour l'hydrogène atomique, nous relevons à partir du taux de production/consommation des réactions réversibles du radical méthyle, la prédominance de la réaction $CH_4 + H \rightleftharpoons CH_3 + H_2$, à moyenne comme à forte densité de puissance pour la production du radical méthyle. Ce taux croît avec l'augmentation de la densité de puissance (voir Figure 38). Nous remarquons aussi que la réaction $CH_3 + H (+M) \rightleftharpoons CH_4 (+M)$ devient importante à haute densité de puissance.

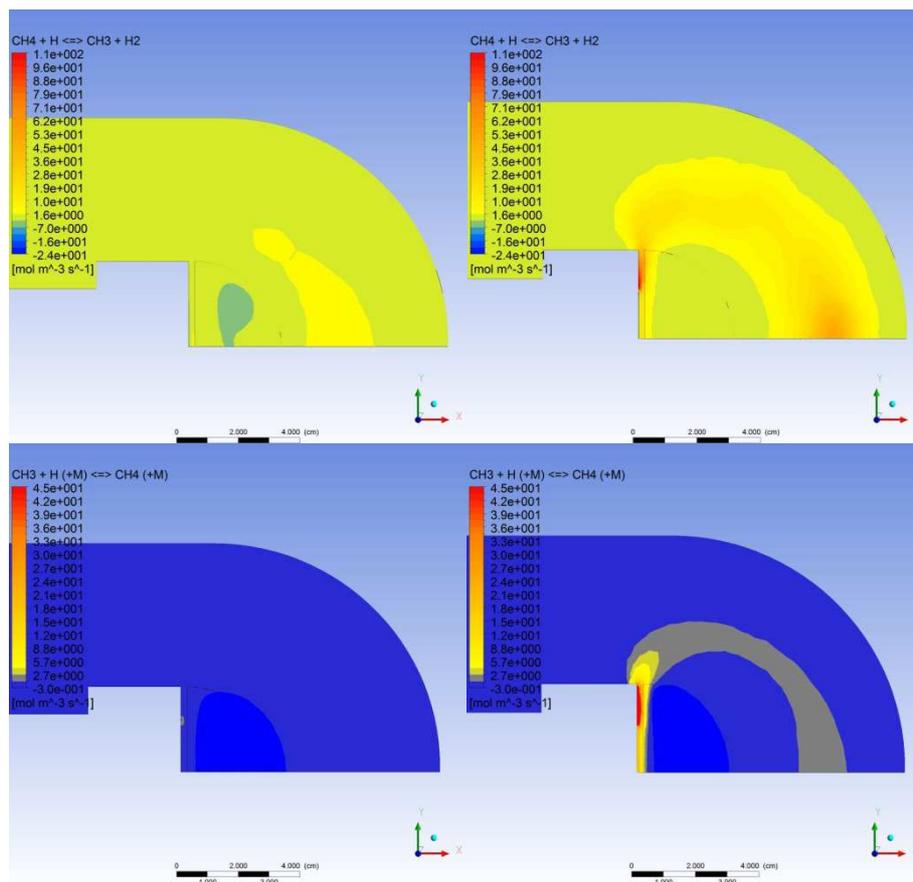


Figure 38: Répartition 2D du taux de production/consommation des réactions $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (figure en haut) et $\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (+\text{M})$ (figure en bas) à 100 mbar/équivalent 2000 W ((figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

Comme mentionné dans le bilan de l'hydrogène atomique le nombre de Damköhler nous permettra d'observer les réactions chimiques qui peuvent participer à la consommation/production du radical méthyle.

Nous observons dans la Figure 39 que la cinétique chimique de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2$ est plus importante que le transport par diffusion ($\text{Da} > 1$) donc cette réaction participe à la consommation/production du radical méthyle dans la couche limite.

Le transport par diffusion favorise la consommation du radical méthyle dans les réactions $\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{M}$ à l'interface plasma/surface (zone 3), car le nombre de Damköhler est supérieur à l'unité dans le sens directe de la réaction (consommation) et inférieure à l'unité dans le sens inverse (production).

Nous pouvons affirmer que le radical méthyle est gouverné localement, dans les trois zones du réacteur, par la cinétique chimique. L'importance de la réactivité chimique à tendance à augmenter avec la densité de puissance.

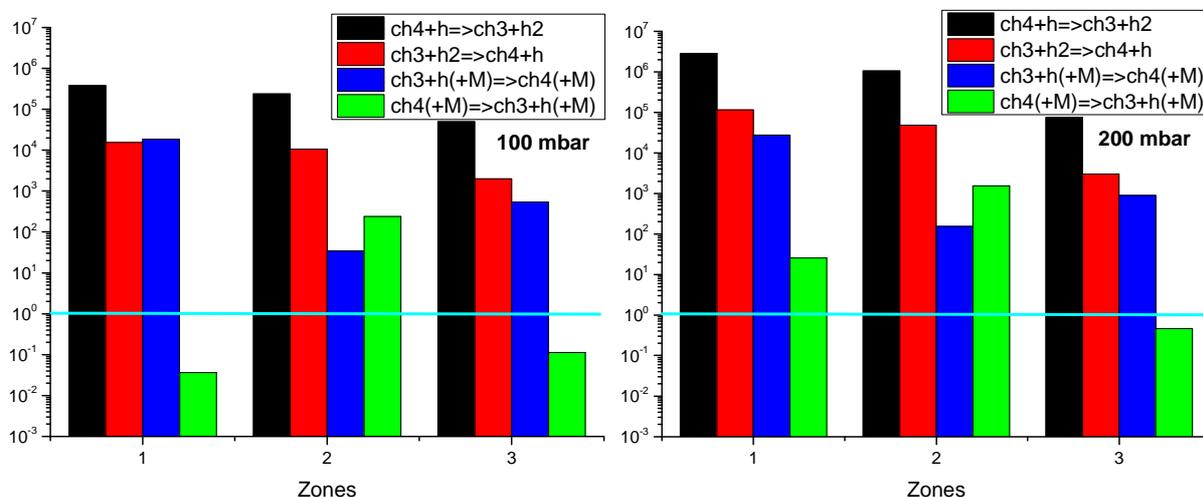


Figure 39: Le nombre de Damköhler dans différentes zones du réacteur pour les principales réactions impliquant le radical méthyle à 100 mbar/équivalent 2000 W (figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

2.1.2.3.3. Bilan réactionnel sur l'acétylène

L'acétylène est l'espèce carbonée majoritaire dans le réacteur, à moyenne comme à haute densité de puissance, et présente un équilibre partiel avec le radical C₂H via les réactions C₂H + H₂ ⇌ C₂H₂ + H et C₂H₂ + M ⇌ C₂H + H + M (voir Figure 40).

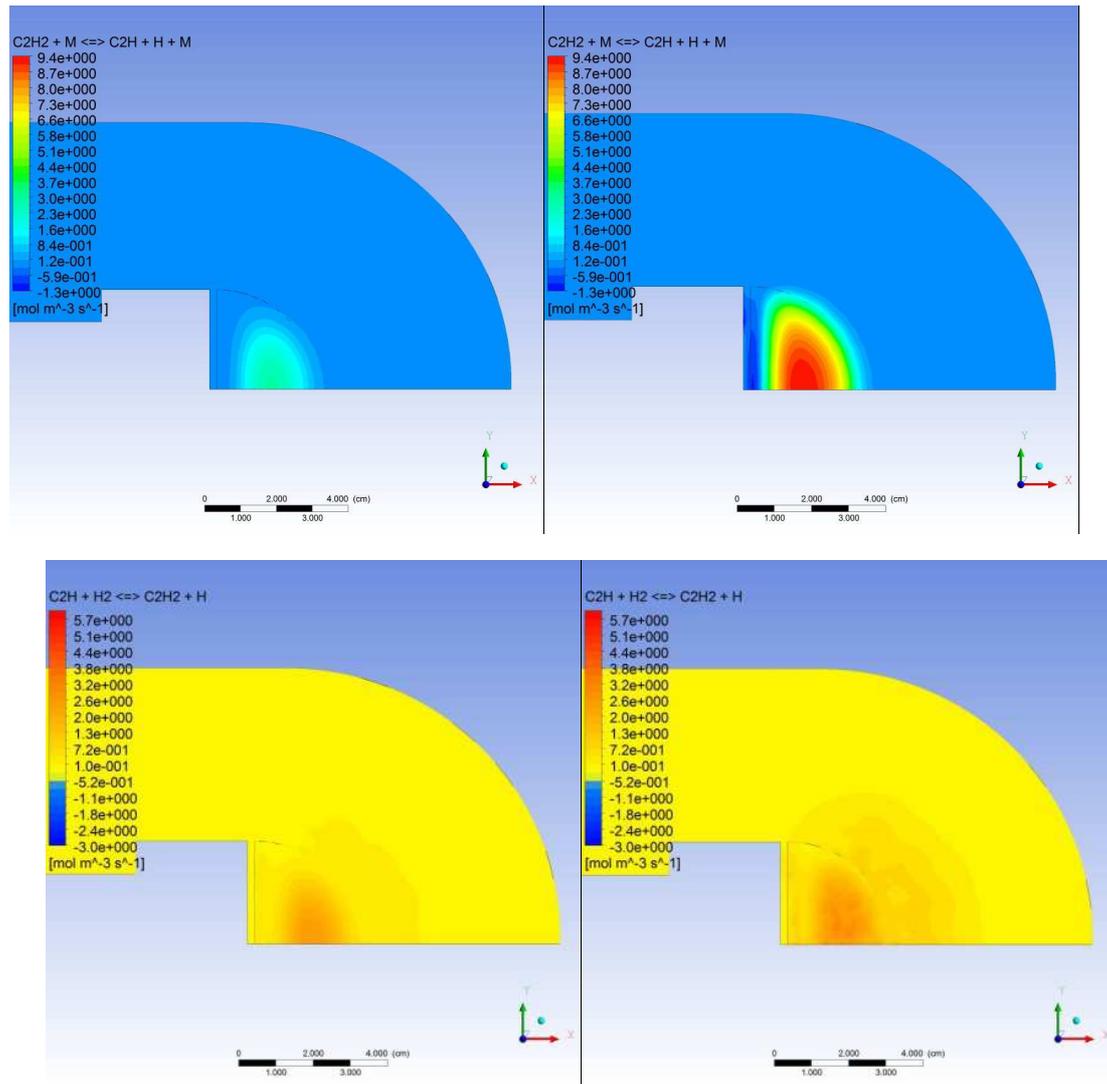


Figure 40: Répartition 2D du taux de production/consommation des réactions $C_2H_2 + M \rightleftharpoons C_2H + H + M$ (figure en haut) et $C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$ (figure en bas) à 100 mbar/équivalent 2000 W (figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

Sur la Figure 41 est reporté le nombre de Damköhler qui montre l'importance du transport par rapport à la réactivité chimique pour les réactions d'équilibre de l'espèce stable C_2H_2 avec son radical C_2H . Le transport ne joue aucun rôle devant la cinétique chimique dans le cas de la réaction $C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$. Un Damköhler inférieur à l'unité pour la réaction $C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$ dans les zones de températures inférieures à 2000K (à l'interface plasma/surface et en pré-décharge) indique que l'acétylène produit va diffuser avant qu'il ne soit consommé localement.

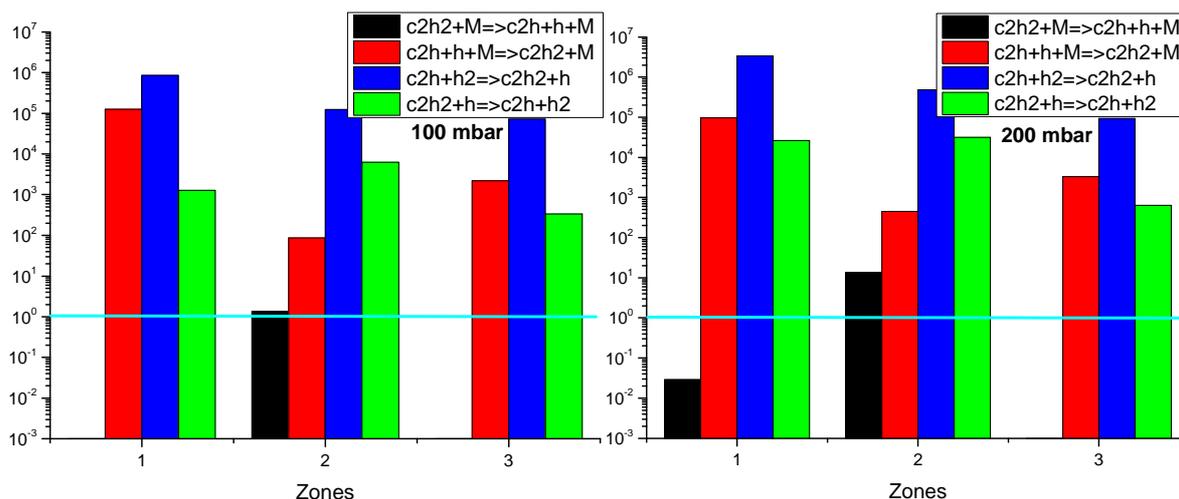


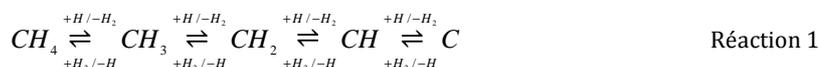
Figure 41: Le nombre de Damköhler dans différentes zones du réacteur pour les principales réactions impliquant l'acétylène à 100 mbar/équivalent 2000 W (figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

2.1.2.3.4. Conclusion

La chimie utilisée dans notre modèle numérique correspond à une chimie de neutres comme pour un procédé d'hydrocraquage en mélange H₂/CH₄ dont l'hydrogène moléculaire est fortement dissocié.

Lors de l'injection du méthane, ce dernier est rapidement transformé en acétylène qui est la principale espèce hydrocarbonée. La concentration en acétylène reste à peu près stable sur tout le domaine entre l'injection et le substrat pour les trois pressions étudiées 100, 200 et 400 mbar (voir Figure 34). La conversion du méthane en acétylène passe par trois étapes.

- Premièrement le méthane subit une série de réactions réversibles d'abstraction d'hydrogène qui peuvent être schématisées par [3, 43, 77] :



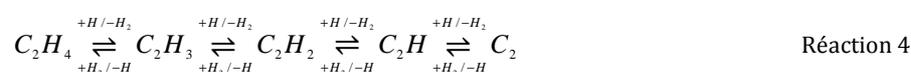
Nous remarquons bien sur la Figure 33, une diminution rapide de la densité du méthane dès son entrée dans le domaine de calcul (ce qui correspondant à une température > 700K).

- Deuxièmement en assiste à la conversion des hydrocarbures avec un seul atome de carbone vers des hydrocarbures possèdent deux atomes de carbone [42]. Les deux principales réactions sont :

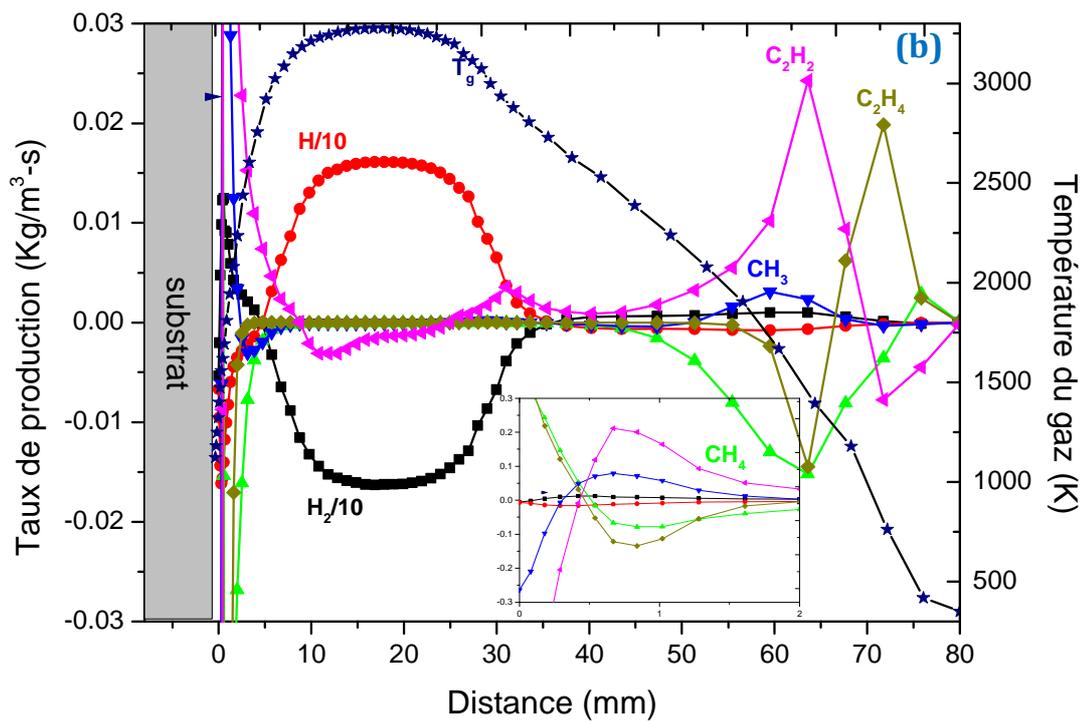
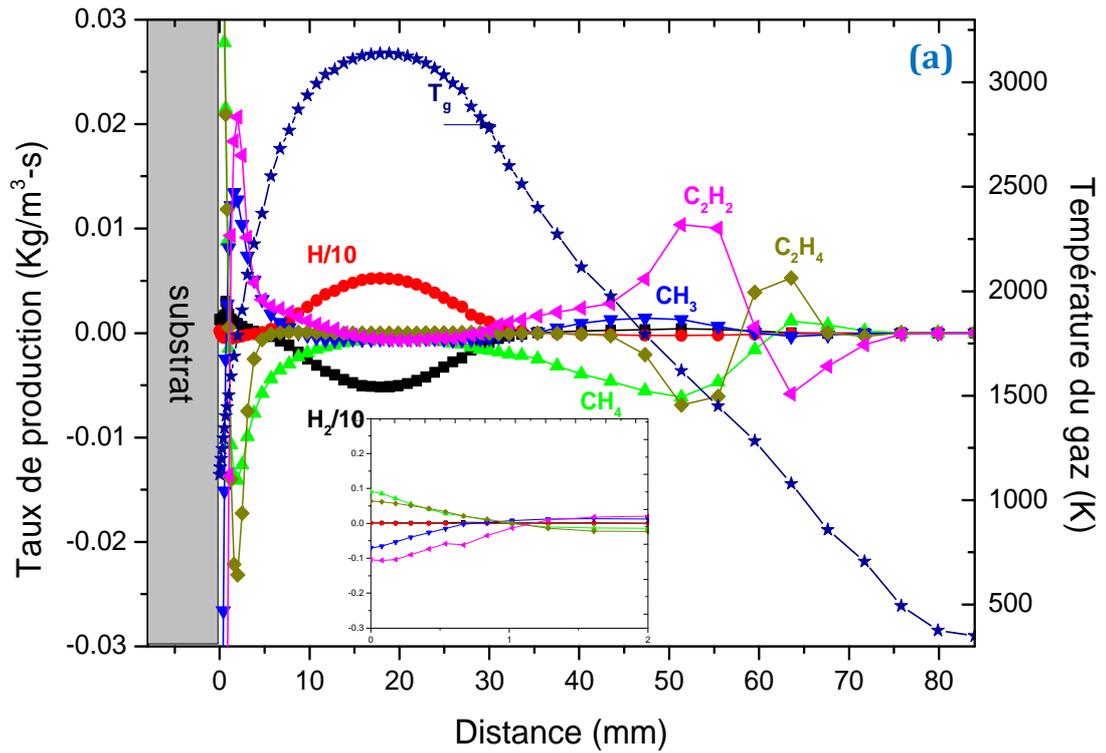


Nous observons que la production de C₂H₄ et de C₂H₆ s'effectue près de l'injection (Figure 34).

- Troisièmement, en raison de la température très élevée dans le plasma étudié, C₂H₄ subit une série de réactions de déshydrogénation qui mène à la production de C₂:



Ce mécanisme de conversion induit une diminution de la densité des espèces CH₄ et C₂H₄ dans la région chaude du réacteur. Cette conversion a lieu dans la région de pré-décharge correspondant à une température de gaz supérieure de 1000 K, où le taux de production est négatif pour le CH₄ et C₂H₄ et positif pour C₂H₂ puis dans le cœur du plasma où la température dépasse les >3000K nous remarquons consommation de C₂H₂ qui s'accroît avec l'augmentation du couple pression/puissance (donc augmentation de la température du gaz) selon le mécanisme de la *réaction 4* (voir Figure 42).



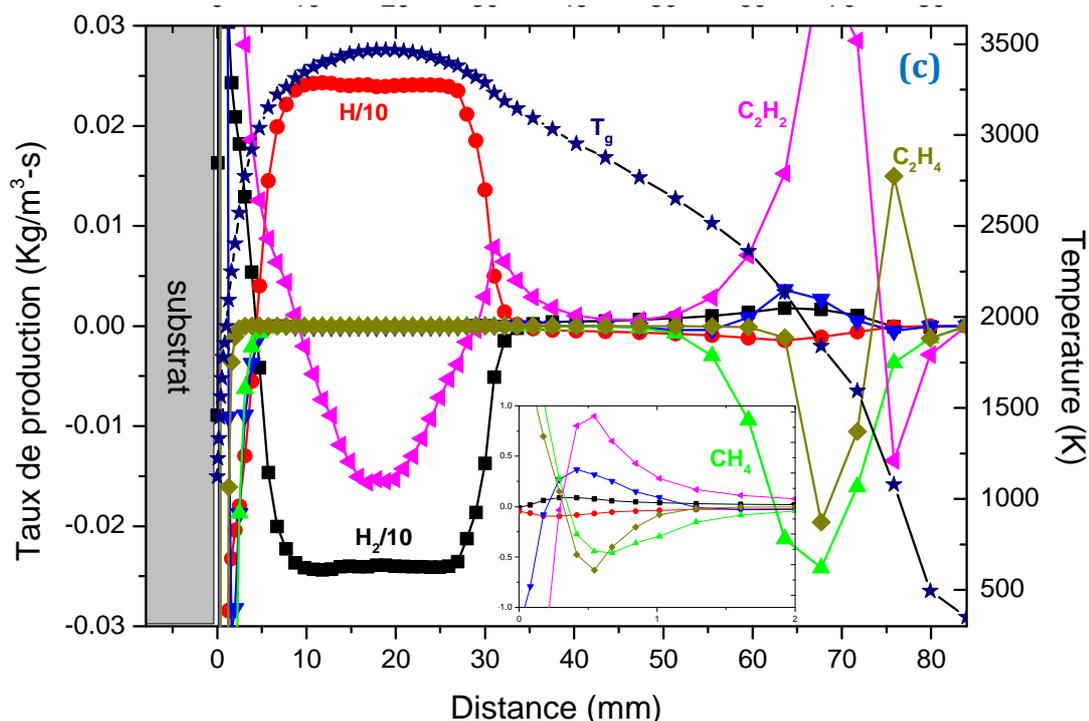


Figure 42: Les taux de production des espèces d'hydrocarbures majeurs et de l'hydrogène à 100 mbar/équivalent 1800 W (a) 200 mbar/équivalent 3000 W (b) et 400 mbar/équivalent 3000 W (c). La figure insérée représente un zoom au voisinage de la surface du substrat.

Enfin une série de réactions d'hydrogénation/déshydrogénation à deux ou trois corps impliquant l'hydrogène moléculaire et atomique a lieu:



Ces réactions couplent les densités des espèces radicalaires (CH_3 , C_2H_3 , C_2H_5 et C_2H), à celles correspondant aux principales espèces stables (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 et C_2H_6).

Les variations de densité des espèces dans la couche limite à l'interface plasma/surface sont induites non seulement par chimie, mais également par les variations de la densité totale due à la variation de la température du gaz [19].

L'augmentation de la densité du méthane à l'interface plasma/surface est principalement due à la diminution de la température du gaz dans cette région qui provoque une conversion inverse $C_2H_2 \rightarrow CH_4$. Nous remarquons de plus que la densité de l'acétylène augmente à l'interface plasma/surface malgré que le taux de production de ce

dernier soit négatif. Ce phénomène est expliqué par l'augmentation de la densité du gaz. En revanche, l'augmentation de la densité des espèces C_2H_4 et C_2H_6 à l'interface plasma/surface est due essentiellement à la chimie de reconversion d'acétylène en méthane grâce à la série de réactions 1, 2, 3 et 4. Cela peut être vérifié avec les taux de production des espèces C_2H_4 et C_2H_6 qui sont positifs et celui de l'acétylène qui est négatif (voir Figure 42).

L'augmentation de la densité de puissance jusqu'à 400 mbar/équivalent 3000 W induit des variations de densité beaucoup plus raides qu'avec une densité moyenne (100 mbar/1800 W). La fraction molaire du méthane diminue de six ordres de grandeur dans le cœur de la décharge puis remonte de trois ordres de grandeur à l'interface plasma/surface. Ce qui correspond à une conversion du méthane vers l'acétylène l'augmentation de la température du gaz (pré-décharge et cœur du plasma) et dans le sens inverse dans la zone de diminution de la température du gaz à l'interface plasma/surface (voir Figure 33). Cela peut être vérifié avec les taux de production du méthane (Figure 42), qui révèle un taux de production positif à l'interface plasma/surface et négatif dans la zone pré-décharge.

La fraction molaire de l'acétylène reste globalement la même à 100, 200 et 400 mbar. Notons que la légère augmentation de l'acétylène dans la couche limite (comme à 100 mbar) est due à l'élévation de la densité totale du gaz en raison de la diminution significative de la température du gaz (voir Figure 34).

L'augmentation de la température au cœur de la décharge induit un changement dans la répartition des espèces hydrocarbonées. À 100 mbar ; le radical méthyle a presque la même densité que sa molécule stable (CH_4), mais à 400 mbar il la dépasse de plus d'un ordre de grandeur. La même tendance est remarquée pour C_2H_4 et son radical C_2H_3 .

Dans la Figure 43 nous décrivons la conversion des espèces d'hydrocarbonées au sein du plasma et de l'interface plasma/surface à 200mbar/3000W par un schéma simplifié qui nous permettra de mettre en évidence les principaux chemins de conversion (ligne continue) ainsi que ceux qui sont rapides (flèche en rouge) et lente (flèche noir) dans la couche limite. Nous avons obtenu des résultats à peu près identiques à ceux présentés par Hassouni et al [19] au sein du plasma.

Nous remarquons que, bien que la reconversion de l'acétylène en méthane passe principalement par le chemin $C_2H_2 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_4$, elle est limitée cinétiquement par la conversion $C_2H_2 \rightarrow C_2H_3$. Par contre à l'interface plasma/surface ce chemin ne devient pas le chemin principal de reconversion de l'acétylène en méthane, et un autre chemin devient aussi important. Il s'agit de $C_2H_2 \rightarrow C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_4$.

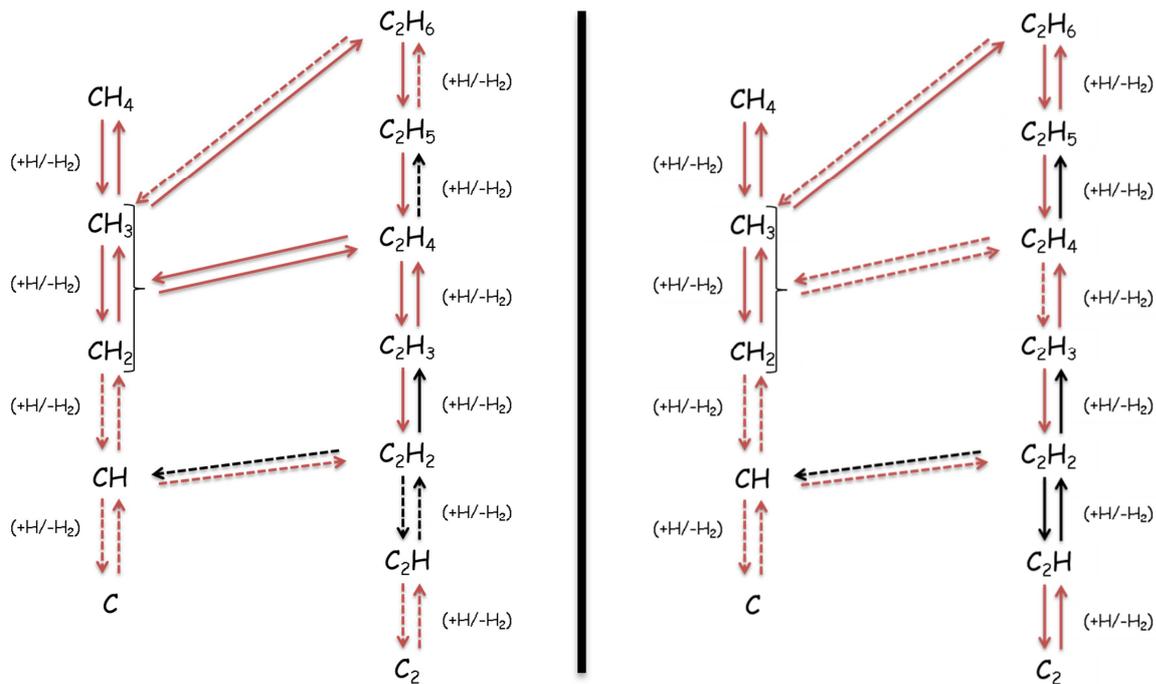


Figure 43: Schéma de conversion des hydrocarbures dans la couche limite pour un mélange H_2/CH_4 à 200 mbar/équivalent 3000 W et 5% CH_4 . Les flèches en ligne continue représentent les réactions importantes. Les flèches rouges indiquent les conversions quantitativement rapides, tandis que les flèches noires indiquent les conversions cinétiquement limitées.

2.1.2.4. Couches limites thermique et matière à l'interface Plasma/Surface

Une diminution importante des couches limites thermiques et molaires peut être observée sur la Figure 44 lorsque le couple pression/équivalent puissance augmente.

Remarque : la grande différence que l'on observe entre la température du gaz des différents couples pression/équivalent puissance dans la zone de 60 à 80 mm (hors plasma) est uniquement due à l'injection du gaz froid H_2/CH_4 , en conséquence, la vitesse augmente avec la diminution de la pression ce qui refroidit plus le gaz.

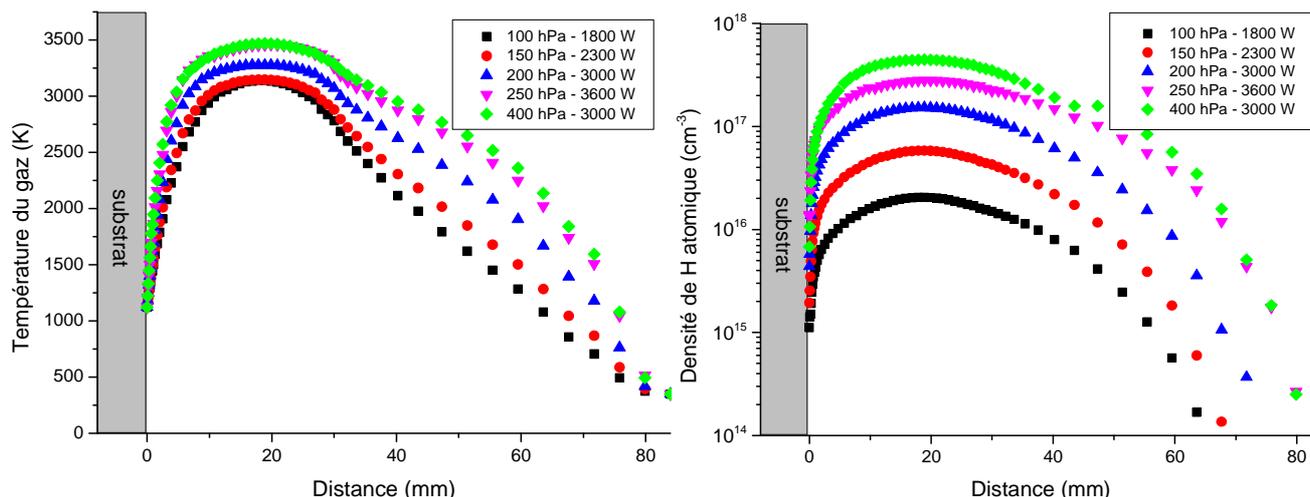


Figure 44: Profils axiaux de l'évolution de la température du gaz (à gauche) et de la densité d'hydrogène atomique (à droite) calculée par le modèle 2D fluide en fonction de la densité de puissance en mélange H_2/CH_4 à 5 % CH_4 et 500 sccm

Nous pouvons estimer à partir des courbes de la Figure 44 les couches limites thermiques et matière à l'interface plasma/surface à l'aide des relations suivantes :

$$\delta_T = \frac{T_\infty - T_0}{dT/dz|_{z=0}} \quad 3.3$$

$$\delta_H = \frac{n_{H_\infty} - n_{H_0}}{dn_H/dz|_{z=0}} \quad 3.4$$

où T_0 et T_∞ sont respectivement les températures du gaz à la surface du diamant ($z = 0$) et dans le cœur du plasma, et n_{H_0} et n_{H_∞} sont les densités de H respectivement à la surface du diamant ($z = 0$) et dans le cœur du plasma.

Les calculs obtenus pour les conditions des couples pression/équivalent puissance présentées dans la Figure 44 sont donnés dans le Tableau 7.

Tableau 7: Couches limites thermique et massique pour plusieurs conditions de densité de puissance.

Pression (hPa)	Puissance (W)	δ_{Tg} (mm)	δ_H (mm)
100	1800	4.8	6.7
150	2300	4.2	6
200	3000	3.1	5.1
250	3600	2.8	4

L'augmentation du couple pression puissances provoque une forte diminution des épaisseurs des couches limites thermiques et matière. δ_{Tg} passe de 4.8 mm à 2.8 mm et δ_H de 6.7 mm à 4 mm lorsque le couple pression/puissance passe de 100 hPa – 1800 W à 250 hPa – 3600 W. Toutefois nos valeurs sont plus grandes que celles trouvées précédemment par A.Gicquel et N.Derkaoui à partir du modèle 1D plasma (δ_{Tg} passe de 4 mm à 2.4 mm et δ_H de 4.3 mm à 3.7 mm lorsque le couple pression/puissance passe de 100 hPa – 2000 W à 250 hPa – 3500 W) [4, 5]. Cependant les valeurs de δ_H issues des mesures OES et TALIF [4, 5, 27] sont plus grandes que nos valeurs (δ_H passe de 8 mm à 6.8 mm lorsque le couple pression/puissance passe de 100 hPa – 2000 W à 250 hPa – 3500 W). Cette différence peut être expliquée par la simplification de notre terme source de chaleur par une simple demi-sphère au-dessus du substrat de diamant.

La diminution de l'épaisseur de la couche limite thermique est attribuée, d'une part à la position à laquelle l'énergie micro-onde est absorbée qui est déplacée vers la surface lorsque la densité de puissance augmente [4, 5], et d'autre part à la réduction de la diffusivité thermique à haut couple de pression/puissance. De plus, la diminution de l'épaisseur de la couche limite matière résulte d'une part, de la diminution de la couche limite thermique, et d'autre part de la diminution du coefficient de diffusion avec la pression [4, 5].

2.1.2.5. Calcul de la vitesse de croissance

Sur la Figure 45 sont représentées les résultats de vitesse de croissance expérimentale de diamant monocristallin des surfaces (100) au sein du LSPM (symboles rouge avec 4% CH₄ et bleu avec 7% CH₄) [4, 5, 68, 78, 79] et les vitesses de croissance issues de notre modèle 2D en milieu H₂/CH₄ (symboles verts avec 5% CH₄) pour différents couples de pression/puissance. Nous remarquons un excellent accord entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux concernant la vitesse de croissance. ceci nous permet non seulement de conclure à l'excellente description du modèle de Harris [14, 69, 70] sur les plans (100) du diamant mais également de valider une fois de plus notre approche pour ces conditions de haute densité de puissance.

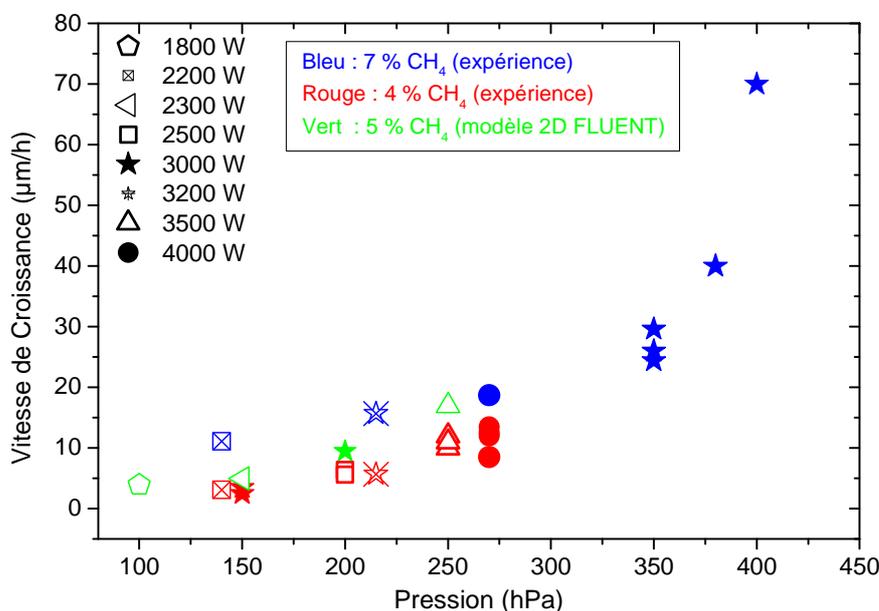


Figure 45: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du couple pression/puissance. Les symboles verts sont issus de notre modèle 2D H₂/CH₄. Les symboles rouges et bleus sont issus des résultats expérimentaux du LSPM (diamant monocristallin)[5, 68, 78, 79].

L'augmentation de la vitesse de croissance peut s'expliquer par l'accroissement des densités à la fois de l'hydrogène atomique et du radical méthyle au niveau de la surface du substrat (voir Figure 49).

On observe sur la Figure 46 une hausse nette de la densité d'hydrogène atomique au cœur du plasma, dû à un accroissement du taux de production de H lorsque la densité de puissance augmente. Ceci se traduit par une augmentation de la densité d'hydrogène

atomique à la surface (voir Figure 49), compte tenu du processus de transport par diffusion des espèces dans la couche limite [3, 6, 80-82].

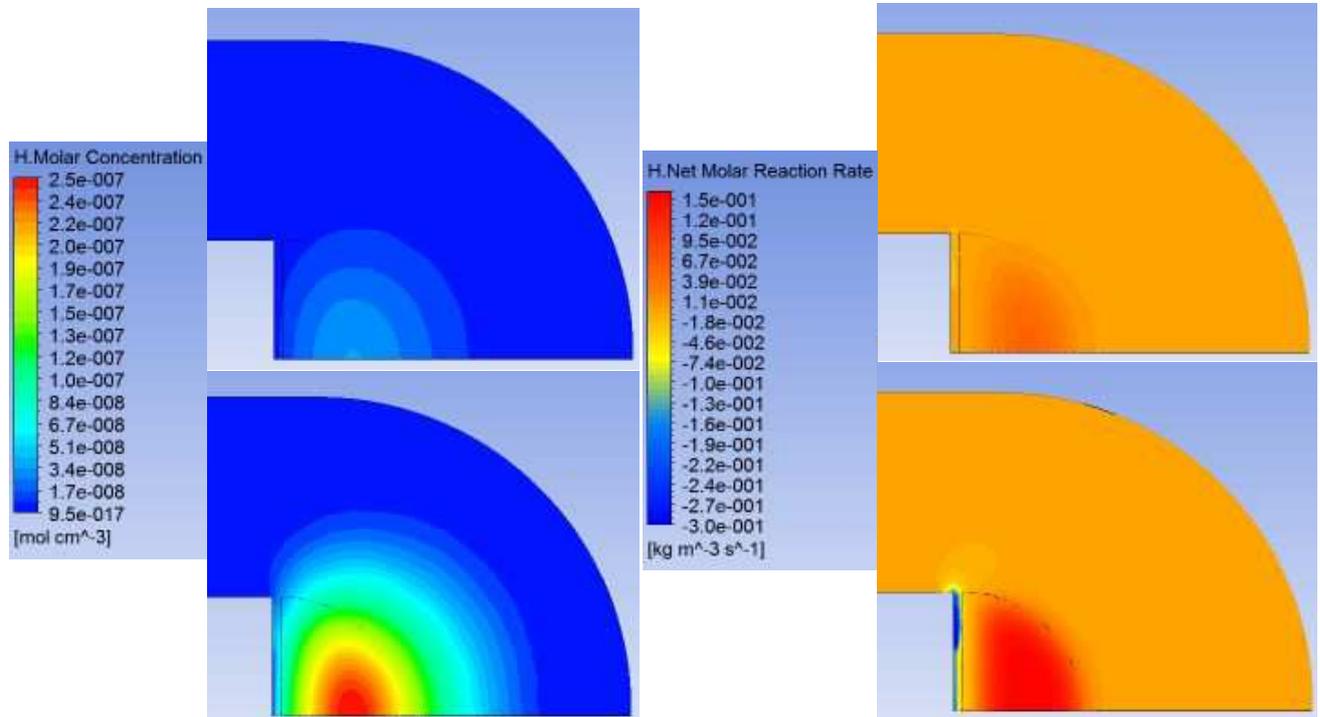


Figure 46: Simulation 2D à 100mbar/équivalent 1800W (figure en haut) et 200 mbar/ équivalent 3000W (figure en bas) montrent l'évolution de la concentration molaire de l'hydrogène atomique (figure à gauche) ainsi que le taux de production de l'hydrogène atomique (figure à droite).

De même les résultats montrent une augmentation de la densité de CH_3 à l'interface plasma surface (voir Figure 49). Notons également que le maximum de production de CH_3 est d'autant plus près du substrat que la densité de puissance est élevée. Nous constatons également que le CH_3 forme une gaine tout autour de la zone centrale de la décharge (voir Figure 47). Cette zone suit très bien la variation spatiale de la température favorable avec un maximum de production à 1650K (voir Figure 48).

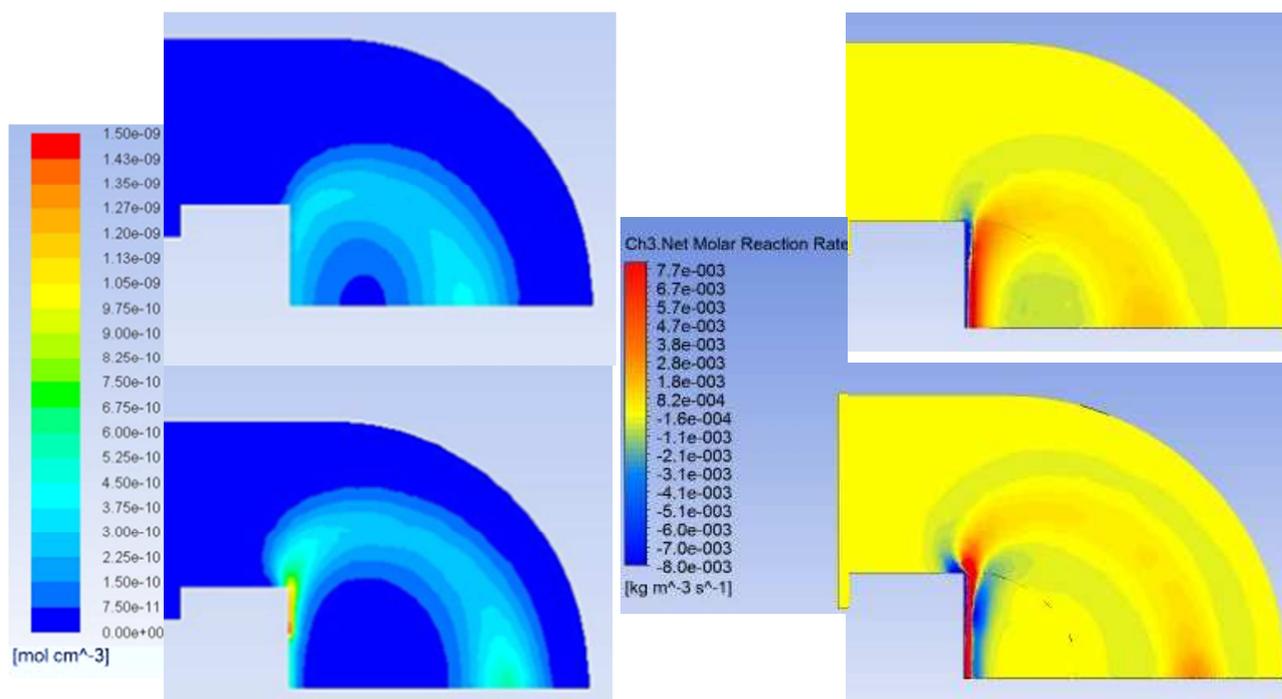


Figure 47: Simulation 2D à 100mbar/équivalent 1800W (figure en haut) et 200mbar/équivalent 3000W (figure en bas) montrent l'évolution de la concentration molaire du radical méthyle (figure à gauche) ainsi que le taux de production radical méthyle (figure à droite).

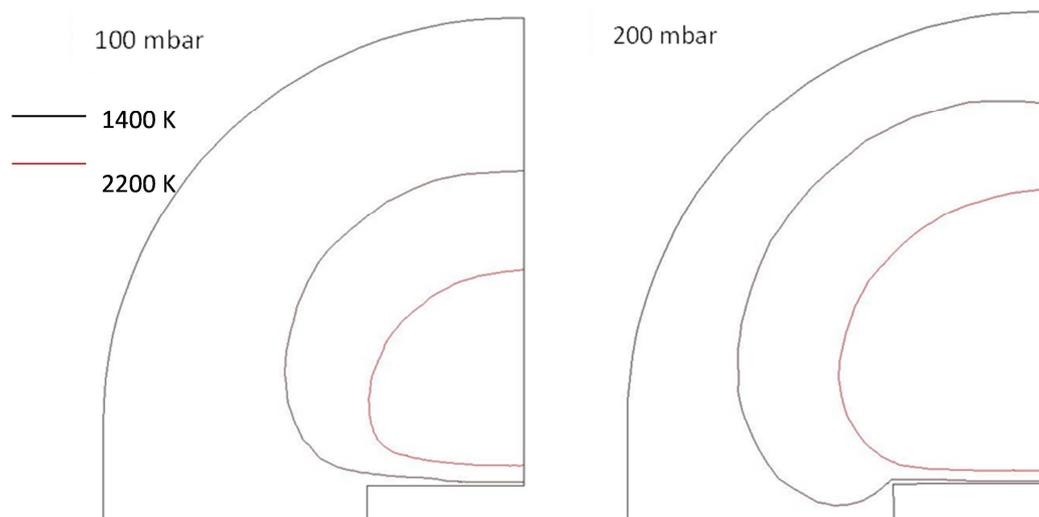


Figure 48: Simulation 2D fluide montrent la zone de température favorable (entre 1400 et 2200 K) à la production du radical méthyle à 100 mbar/équivalent 2000 W (figure gauche) et 200 mbar/équivalent 3200 W (figure droite).

Les profils des densités de H et CH_3 de nos simulations 2D en milieu H_2/CH_4 suivent très bien la tendance des résultats issus des mesures expérimentales et des simulations

plasma 1D H₂/CH₄ [4, 5, 30]. Une nette augmentation des densités des espèces H et CH₃ est constatée lors de l'augmentation du couple pression/puissance.

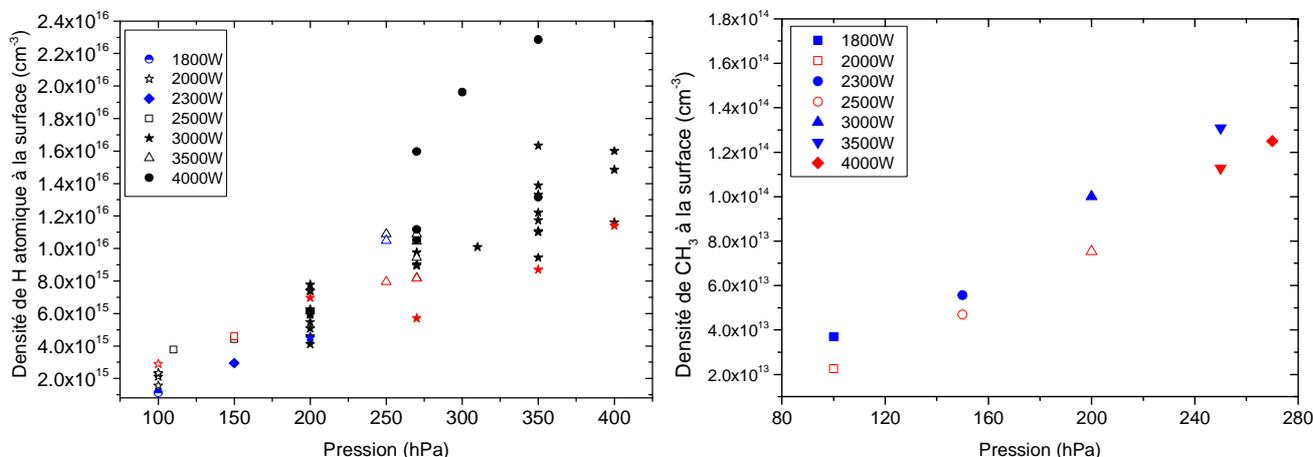


Figure 49: Profils de H (figure gauche) et CH₃ (figure droite) à la surface du substrat de diamant pour différents couples pressions/puissance. Les symboles bleus sont issus de notre modèle 2D H₂/CH₄. Les symboles rouges sont issus de notre modèle 1D plasma H₂/CH₄. Les symboles noirs sont issus des mesures expérimentales [4, 5, 27, 67].

2.1.3. Conclusion

Cette partie du chapitre III nous a permis d'analyser l'influence de la densité de puissance (couple pression/puissance) sur la répartition spatiale des espèces réactives dans notre procédé. Notre modèle reproduit correctement la répartition spatiale des espèces en comparaison du modèle 1D plasma H₂/CH₄.

Les résultats issus de notre modèle 2D en milieu H₂/CH₄ en fonction du couple pression/équivalent puissance présente une très bonne cohérence avec les résultats de simulation issus du code 1D plasma H₂/CH₄ et aux mesures expérimentales par OES et TALIF précédemment obtenu au LSPM. Nous pouvons observer une augmentation de la densité de l'hydrogène atomique au cœur du plasma et à l'interface plasma/surface. La densité du radical méthyle augmente aussi avec la densité de puissance.

Une validation complémentaire de notre modèle par comparaison des vitesses de croissance simulées à celles obtenues expérimentalement au LSPM sur du diamant monocristallin de face cristallographique (100) a, en outre, été apportée.

2.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT

2.2.1. Introduction

Ce deuxième paramètre est aussi important que celui de la densité de puissance. Tel ce que mentionné dans le chapitre I, la température de croissance influence beaucoup la vitesse et la morphologie des films de diamant.

Nous analysons ici l'influence de la température de substrat sur H et CH₃ au cœur du plasma et à l'interface plasma/surface ainsi que sur la vitesse de croissance du diamant.

2.2.2. Résultats de simulation

Nos résultats issus des simulations 2D H₂/CH₄ à 200mbar/3000W montrent une augmentation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat tout comme les résultats de F. Silva obtenu à 70mbar/1500W [83].

Cependant, compte tenu du fait que le schéma de Harris et al [69] ne décrit que la croissance sur des plans (100), on observe des valeurs calculées bien supérieures à celle obtenus expérimentalement pour des films de diamant polycristallin.

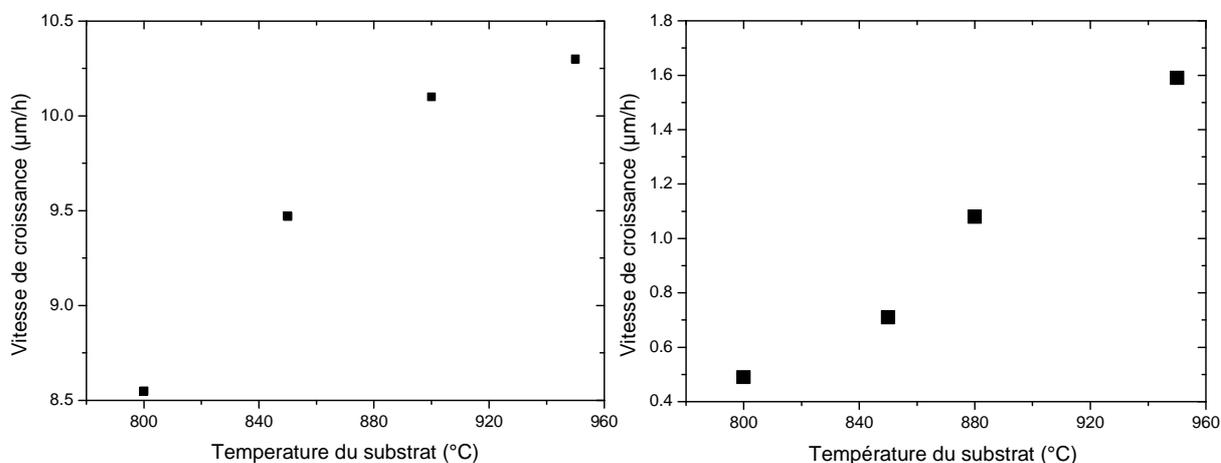


Figure 50: Evolution de la vitesse de dépôt calculée (à gauche) à 200mbar/équivalent 3000W (5%CH₄) et expérimentale [83] (à droite) à 70mbar/1500W (5%CH₄) en fonction de la température de surface.

Nous observons sur la Figure 51 une diminution de la densité de l'hydrogène atomique (de 4.26×10^{15} à 800°C jusqu'à 3.69×10^{15} à 950°C) et du radical méthyle (de 1.96×10^{14} à 800°C jusqu'à 1.26×10^{14} à 950°C) à l'interface du plasma/surface. La diminution de la densité de H à l'interface plasma/surface lorsque la température du substrat de diamant augmente est due au processus de recombinaison de H à la surface, qui consomme des

atomes selon le mécanisme de Eley - Rideal (un atome de la phase gazeuse se recombine avec un atome chimisorbé sur la surface de diamant). Ce mécanisme, est une fonction de la température du substrat via à une augmentation de la fraction de site ouvert de surface [77].

Le changement de la température de la surface n'a cependant pas d'influence sur les densités de H dans le plasma à haute densité de puissance (voir Figure 51) comme cela a été trouver d'après les mesures OES faite dans le cadre de la thèse de N.Derkaoui [5].

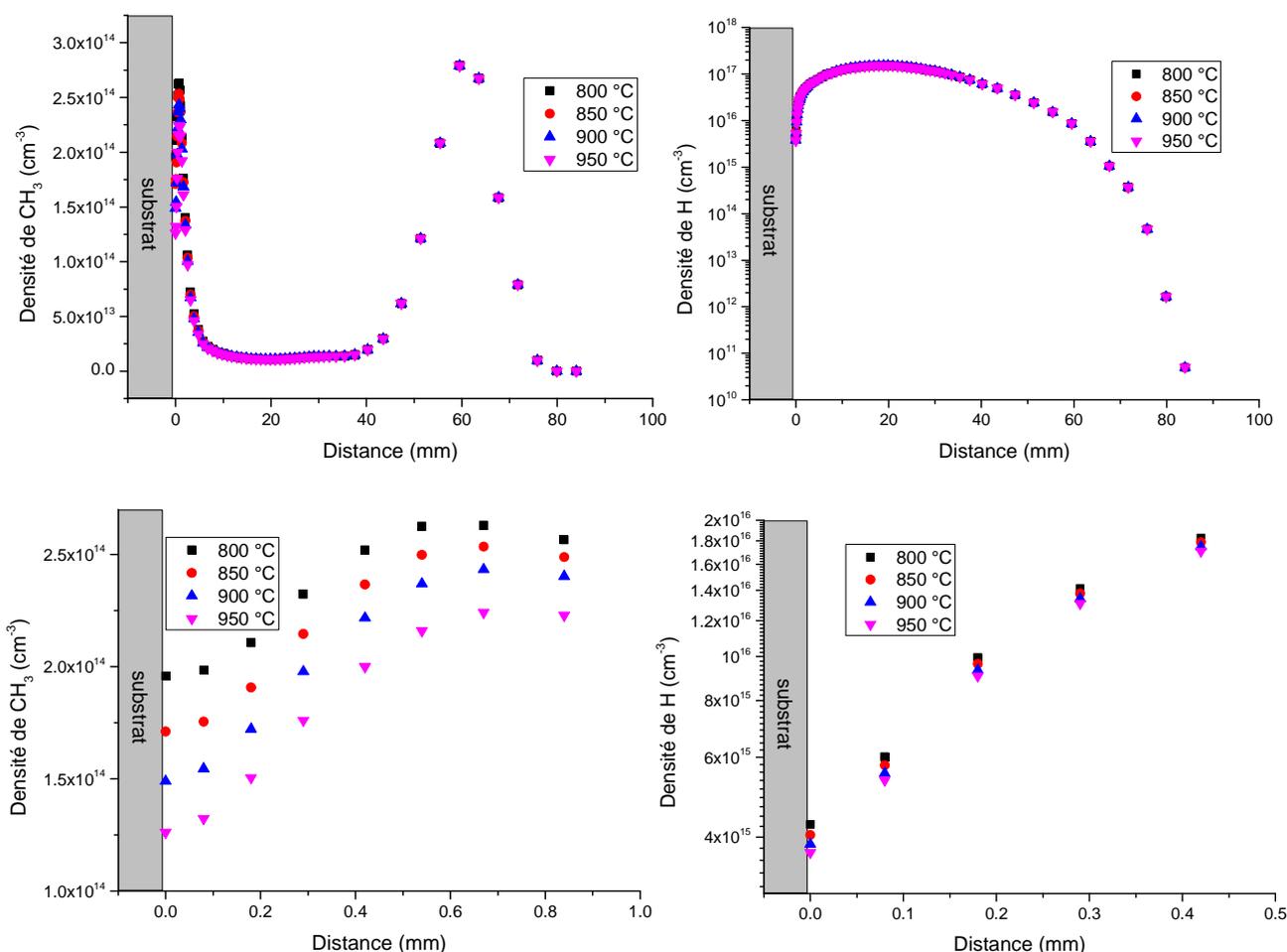


Figure 51: Densité du radical méthyle (colonne gauche) et de l'hydrogène atomique (colonne droite) dans tout le domaine de calcul (en haut) et un zoom sur l'interface plasma/substrat (en bas) en fonction de la température du substrat de diamant (200hPa/3000W, 5% CH_4 , 500sccm).

2.2.3. Conclusion

Nous pouvons dire que nos simulations reproduisent bien l'augmentation de la vitesse de croissance mesurée expérimentalement lorsque la température du substrat augmente bien que les valeurs absolues entre modèle et expérience soient très différentes en raison du fait que la modélisation ne prend en compte que les plans cristallins (100).

L'augmentation de la température accroît le pourcentage de « sites ouverts » disponibles pour la croissance [77].

Parallèlement la simulation montre une diminution de la densité de H et de CH₃ à l'interface plasma/surface (voir Figure 51) attribuée à l'accroissement des « sites ouverts ».

3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de valider notre approche de simplification du plasma en un terme source de chaleurs à haute densité de puissance. Ainsi, nous pouvons ignorer les réactions électroniques de production de l'hydrogène atomique.

Notre modèle nous permet, outre l'obtention des résultats de densités d'hydrogène atomique et de températures de gaz comme pour le modèle plasma 2D auto-cohérent ou 1D, d'accéder à la répartition spatiale des densités des espèces hydrocarbonées, ainsi que de la vitesse et la structure de l'écoulement dans le réacteur.

Nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'effet SORET et de la multidiffusion sur les espèces les plus lourds au cœur du plasma.

Nous avons pu étudier l'influence de deux paramètres qui sont le couple pression/puissance et la température du substrat à l'aide de notre modèle « fluide » 2D en milieu H₂/CH₄. L'étude du paramètre pression/puissance présente une très bonne cohérence avec les résultats de simulation issus du code 1D plasma H₂/CH₄ et aux mesures expérimentales par OES et TALIF précédemment obtenu au LSPM où l'on observe une augmentation de la densité de H et CH₃ à l'interface plasma/surface. L'étude de ces deux paramètres (couple pression/puissance et température du substrat) reproduisent bien l'augmentation de la vitesse de croissance mesurée expérimentalement lorsque le couple pression/puissance ou la température du substrat augmente.



1. Hassouni, K., A. Gicquel, and M. Capitelli, *Self-consistent relaxation of the electron energy distribution function in excited H[₂] postdischarges*. Physical Review E (Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics), 1999. **59**(3): p. 3741-3744.
2. Hassouni, K., T.A. Grotjohn, and A. Gicquel, *Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor* Journal of Applied Physics, 1999. **86**(1): p. 134-151.
3. Hassouni, K., et al., *Modeling of H₂ and H₂/CH₄ Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1998. **18**(3): p. 325-362.
4. Gicquel, A., et al., *Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD*, in *Comprehensive Hard Materials* 2013.
5. Derkaoui, N., *Étude des plasmas de dépôt de diamant et de diamant dopé au bore par MPACVD pour des applications en électronique de puissance*, 2012, PARIS XIII: Villetaneuse. p. 250.
6. Gicquel, A., et al., *Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(12): p. 7504-7521.
7. Gicquel, A., et al., *Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy*. Diamond and Related Materials, 1996. **5**(3-5): p. 366-372.
8. Gicquel, A., et al., *Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor*. Diamond and Related Materials, 1994. **3**(4): p. 581-586.
9. Girshick, S.L., et al., *Fluid boundary layer effects in atmospheric-pressure plasma diamond film deposition*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1993. **13**(2): p. 169-187.
10. Harris, S., *Gas-phase kinetics during diamond growth : CH₄ as-growth species*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(8): p. 3044-3048.
11. Yu, B.W. and S.L. Girshick, *Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(8): p. 3914-3923.
12. Schwarzler, C.G., et al., *On the plasma chemistry of the C/H system relevant to diamond deposition processes*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1996. **16**(2): p. 173-185.
13. Frenklach, M., *THE ROLE OF HYDROGEN IN VAPOR-DEPOSITION OF DIAMOND*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(12): p. 5142-5149.
14. Harris, S.J., *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(23): p. 2298-2300.
15. Smith, G.P.; Available from: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
16. Wang, H. and M. Frenklach, *A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames*. Combustion and Flame, 1997. **110**(1-2): p. 173-221.
17. Mankelevich, Y.A. and P.W. May, *New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors*. Diamond and Related Materials, 2008. **17**(7-10): p. 1021-1028.
18. Mankelevich, Y.A., A.T. Rakhimov, and N.V. Suetin, *Two-dimensional model of reactive gas flow in a diamond film CVD reactor*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**(8): p. 1065-1068.
19. Hassouni, K., F. Silva, and A. Gicquel, *Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(15): p. 153001.
20. Tachibana, K., et al., *Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1984. **17**(8): p. 1727.
21. Tahara, H., et al., *Diagnostic Experiment and Kinetic Model Analysis of Microwave CH₄/H₂ Plasmas for Deposition of Diamondlike Carbon Films*. Japanese Journal of Applied Physics 1995. **34**(4A): p. 1972-1979.
22. Tawara, H., et al., *Collision Data Involving Hydro-Carbon Molecules*, 1990, National Institute for Fusion Science: Nagoya. p. 112.

23. Hassouni, K., et al., *Modeling Species and Energy Transport in Moderate Pressure Diamond Deposition H₂ Plasmas*. J. Phys. III France, 1996. **6**: p. 1229-1243.
24. Lombardi, G., *Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H₂/CH₄ et Ar/H₂/CH₄ utilisés pour le dépôt de diamant*, 2003, Université Paris Sud - Paris XI
25. Butler, J.E., et al., *Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(36): p. 364201.
26. Gicquel, A., et al., *Ground state and excited state H-atom temperatures in a microwave plasma diamond deposition reactor*. Journal de physique III, 1996. **6**: p. 1167-1180.
27. Wartel, M., *Detection of Hydrogen Atoms by Two Photons Absorption Laser Induced Fluorescence in a High Power Density H₂/CH₄ Microwave Plasma*, 2013: Villetaneuse.
28. Lombardi, G., et al., *Study of an H₂/CH₄ moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition: modelling and IR tuneable diode laser diagnostic*. Plasma Sources Science and Technology, 2005. **14**(3): p. 440-450.
29. Hsu, W.L., *Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition : Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interaction?* Journal of Applied Physics, 1992. **72**(7): p. 3102-3109.
30. Silva, F., et al., *Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(36): p. 364202.
31. Gicquel, A., et al., *CVD diamond films: from growth to applications*. Current Applied Physics, 2001. **1**(6): p. 479-496.
32. Achard, J., et al., *High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007. **40**(20): p. 6175-6188.
33. Brinza, O., et al., *Improvement of energetic efficiency for homoepitaxial diamond growth in a H₂/CH₄ pulsed discharge*. physica status solidi (a), 2007. **204**(9): p. 2847-2853.
34. Chu, C.J., et al., *Mechanism of diamond film growth by hot-filament CVD: Carbon-13 studies*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(11): p. 2405-2413.
35. Chu, C.J., et al., *Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: Carbon-13 studies*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(3): p. 1695-1705.
36. D'Evelyn, M.P., et al., *Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition: carbon-13 studies*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(3): p. 1528-30.
37. Harris, S.J., A.M. Weiner, and T.A. Perry, *Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth*. Applied Physics Letters, 1988. **53**(17): p. 1605-1607.
38. Johnson, C.E., W.A. Weimer, and F.M. Cerio, *Efficiency of methane and acetylene in forming diamond by microwave plasma assisted chemical vapor-deposition*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1427-1431.
39. Yarbrough, W.A., K. Tankala, and T. DebRoy, *Diamond growth with locally supplied methane and acetylene*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(2): p. 379-383.
40. Battaile, C.C., D.J. Srolovitz, and J.E. Butler, *Molecular view of diamond CVD growth*. Journal of Electronic Materials, 1997. **26**(9): p. 960-965.
41. Battaile, C.C., D.J. Srolovitz, and J.E. Butler, *Morphologies of diamond films from atomic-scale simulations of chemical vapor deposition*. Diamond and Related Materials, 1997. **6**(9): p. 1198-1206.
42. Lombardi, G., et al., *Modeling of microwave discharges of H₂ admixed with CH₄ for diamond deposition*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(5): p. 053303-12.
43. Goodwin, D.G. and J.E. Butler, *Theory of Diamond Chemical Vapor Deposition*, in *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, G.P. M.A. Prelas, and L.K. Bigelow, Editor 1997, Marcel Dekker, Inc.: NY. p. 527-581
44. Goodwin, D.G. and G.G. Gavillet, *Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(12): p. 6393-6400.
45. Davis, S.G., C.K. Law, and H. Wang, *Propyne pyrolysis in a flow reactor: An experimental, RRKM, and detailed kinetic modeling study*. Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(30): p. 5889-5899.

46. Davis, S.G., C.K. Law, and H. Wang, *Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames*. Combustion and Flame, 1999. **119**(4): p. 375-399.
47. Sun, C.J., et al., *On the structure of nonsooting counterflow ethylene and acetylene diffusion flames*. Combustion and Flame, 1996. **107**(4): p. 321-335.
48. Marinov, N.M. and P.C. Malte, *Ethylene oxidation in a well-stirred reactor*. International Journal of Chemical Kinetics, 1995. **27**(10): p. 957-986.
49. Walter, D.G., H-H., *Experimental and theoretical study of the recombination reaction $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$* . Symp. Int. Combust. Proc., 1991. **23**: p. 107 - 114.
50. Tsang, W. and R.F. Hampson, *Chemical kinetic database for combustion chemistry .1. Methane and related-compounds*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1986. **15**(3): p. 1087-1279.
51. Baulch, D.L., et al., *Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II*. Combustion and Flame, 1994. **98**(1-2): p. 59-79.
52. Glarborg, P., J.A. Miller, and R.J. Kee, *Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen-oxide formation in well-stirred reactors*. Combustion and Flame, 1986. **65**(2): p. 177-202.
53. Markus, M.W., D. Woiki, and P. Roth, *Two-channel thermal decomposition of CH_3* . Symposium (International) on Combustion, 1992. **24**(1): p. 581-588.
54. Olson, D.B., T. Tanzawa, and W.C. Gardiner, *Thermal-decomposition of ethane*. International Journal of Chemical Kinetics, 1979. **11**(1): p. 23-44.
55. Miller, J.A. and C.F. Melius, *Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels*. Combustion and Flame, 1992. **91**(1): p. 21-39.
56. Fahr, A., et al., *Reaction-rate determinations of vinyl radical reactions with vinyl, methyl, and hydrogen-atoms*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(8): p. 3218-3224.
57. Kiefer, J.H., et al., *The very high-temperature pyrolysis of ethylene and the subsequent reactions of product acetylene*. Combustion and Flame, 1983. **51**(1): p. 79-93.
58. Glarborg, P., et al., *Kinetic Modeling of Hydrocarbon/Nitric Oxide Interactions in a Flow Reactor*. Combustion and Flame, 1998. **115**(1-2): p. 1-27.
59. Braun, W., J.R. McNesby, and A.M. Bass, *Flash photolysis of methane in vacuum ultraviolet .2. Absolute rate constants for reactions of CH with methane hydrogen and nitrogen*. Journal of Chemical Physics, 1967. **46**(6): p. 2071-&.
60. Warnatz, J., *Rate coefficients in the C/H/O system*, in *Combustion Chemistry* 1984, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY.
61. Sillesen, A., E. Ratajczak, and P. Pagsberg, *Kinetics of the reactions $H+C_2H_4 \Rightarrow C_2H_5$, $H+C_2H_5 \Rightarrow 2CH_3$ AND $CH_3+C_2H_5 \Rightarrow PRODUCTS$ studied by pulse-radiolysis combined with infrared diode-laser spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 1993. **201**(1-4): p. 171-177.
62. Knyazev, V.D. and I.R. Slagle, *Experimental and theoretical study of the C_2H_3 reversible arrow $H+C_2H_2$ reaction. Tunneling and the shape of falloff curves*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(42): p. 16899-16911.
63. Harding, L.B., G.C. Schatz, and R.A. Chiles, *An abinitio determination of the rate-constant for $h_2+c_2h-h+c_2h_2$* . Journal of Chemical Physics, 1982. **76**(10): p. 5172-5173.
64. DebRoy, T., et al., *Role of heat transfert and fluid flow in the chemical vapor deposition of diamond*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(5): p. 2424-2432.
65. Rego, C.A., et al., *In-situ mass spectrometric study of the gas-phase species involved in CVD of diamond as a function of filament temperature*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**: p. 770-774.
66. Hagelaar, G.J.M., K. Hassouni, and A. Gicquel, *Interaction between the electromagnetic fields and the plasma in a microwave plasma reactor*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(4): p. 1819-1828.
67. Gicquel, A., et al., *Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency*. Chemical Physics, 2012. **398**(0): p. 239-247.
68. Silva, F., et al., *High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth*. Diamond and Related Materials, 2009. **18**(5-8): p. 682-697.
69. Harris, S.J. and D.G. Goodwin, *Growth on the reconstructed diamond (100) surface*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(1): p. 23-28.

70. Harris, S.J. and D.N. Belton, *Diamond growth on a (100)-type step*, in *Thin Solid Films*, G.M.R.L.W.M.I.U.S.A. Dept. of Phys. Chem, Editor 1992: Switzerland. p. 193-200.
71. Krasnoperov, L.N., et al., *Heterogeneous reactions of H atoms and CH₃ radicals with a diamond surface in the 300-1133 K temperature range*. *J. Phys. Chem.*, 1993. **97**(45): p. 11787-11796.
72. Hassouni, K., T.A. Grotjohn, and A. Gicquel, *Different discharge regimes in a microwave cavity coupling system used for the generation of moderate pressure H₂ and H₂/CH₄ plasmas*. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 2002. **30**(1): p. 172-173.
73. Hassouni, K., et al., *Overview of the different aspects in modelling moderate pressure H₂ and H₂/CH₄ microwave discharges*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2006. **15**(1): p. 117.
74. Derjaguin, B.V. and D.B. Fedoseev, *SYNTHESIS OF DIAMOND AT LOW-PRESSURE*. *Scientific American*, 1975. **233**(5): p. 102-109.
75. Bundy, F.P., et al., *MAN-MADE DIAMONDS*. *Nature*, 1955. **176**(4471): p. 51-55.
76. Belmonte, M., et al., *Wear resistant CVD diamond tools for turning of sintered hardmetals*. *Diamond and Related Materials*, 2003. **12**(3-7): p. 738-743.
77. Butler, J.E. and R.L. Woodin, *Thin-Film Diamond Growth Mechanisms*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 1993. **342**(1664): p. 209-224.
78. Tallaire, A., et al., *Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters*. *Diamond and Related Materials*, 2005. **14**(3-7): p. 249-254.
79. Brinza, O., et al., *Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime*. *physica status solidi (a)*, 2008. **205**(9): p. 2114-2120.
80. Farhat, S., et al. *Rôle of the plasma composition at the surface on diamond growth*. in *Third International Workshop on Microwave Discharges : Fundamentals and Applications*. 1997. Fontevraud, France.
81. Farhat, S., et al. *Modèle thermocinétique pour la croissance de films de diamant obtenus par C.V.D. assisté par plasma micro-ondes*. 1997.
82. Farhat, S., et al. *Diamond growth chemistry in a microwave PECVD reactor*. in *5th International Symposium on Diamond Materials joint to International meeting of the ElectroChemical Society and International Society of ElectroChemistry*. 1997. Paris: ElectroChemical Society.
83. Silva, F., *Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*, in *LIMHP-CNRS1998, Paris XIII*: Paris.

*Chapitre IV : Caractérisation du
réacteur BJS à haute densité de
puissance et étude paramétrique*



Table des matières

1.	INTRODUCTION	191
2.	INFLUENCE DU COUPLE PRESSION/ PUISSANCE MICRO-ONDE	192
2.1.	INTRODUCTION.....	192
2.2.	CONDITIONS DE TRAVAIL	192
2.3.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	192
2.3.1.	<i>Vitesse de croissance</i>	192
2.3.2.	<i>Analyse de la microstructure</i>	193
2.4.	CONCLUSION	196
3.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT	197
3.1.	INTRODUCTION.....	197
3.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	198
3.2.1.	<i>Vitesse de croissance</i>	198
3.2.2.	<i>Analyse de la microstructure</i>	200
3.3.	CONCLUSION	203
4.	INFLUENCE DU POURCENTAGE DE CH₄	203
4.1.	INTRODUCTION.....	203
4.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	203
4.2.1.	<i>Vitesse de croissance</i>	204
4.2.2.	<i>Analyse de la microstructure</i>	204
4.3.	CONCLUSION	207
5.	INFLUENCE DU DEBIT INJECTE	210
5.1.	INTRODUCTION.....	210
5.2.	CONDITIONS DE TRAVAIL	211
5.3.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	211
5.3.1.	<i>Vitesse de dépôt</i>	211
5.3.2.	<i>Analyse de la microstructure</i>	212
5.4.	CONCLUSION	213
6.	INFLUENCE DU DIAMETRE DU SUBSTRAT	214
6.1.	CONDITIONS DE TRAVAIL	214
6.2.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	215
6.2.1.	<i>Vitesse de dépôt</i>	215
6.2.2.	<i>Analyse de la microstructure</i>	216
6.3.	CONCLUSION	218
7.	CONCLUSION DE L'ETUDE PARAMETRIQUE	218



1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est la caractérisation du réacteur d'étude qui sera plus utilisé au chapitre V pour démontrer l'influence de l'hydrodynamique sur son fonctionnement.

Les travaux menés au laboratoire LSPM dans le cadre de nombreuses thèses dirigées ou codirigées par Alix Gicquel [1-13] depuis 1990 ont permis l'étude et l'optimisation des réacteurs de dépôt CVD assisté par plasma micro-onde. Ces travaux ont permis d'étudier les caractéristiques des films de diamant polycristallin, dans des conditions de faible ($<15\text{W}/\text{cm}^3$) [1] et moyenne ($<46\text{ W}/\text{cm}^3$) [2] densité de puissance.

Dans le chapitre IV, nous étudions les influences sur les caractéristiques des films de diamant polycristallin d'une part de la densité de puissance, à haute densité de puissance ($> 50\text{W}/\text{cm}^3$), via la variation du couple pression/puissance et d'autre part pour des conditions d'assez forte densité de puissance (200mbar/3000W) de la température du substrat et de la teneur en méthane.

Cette étude paramétrique est effectuée dans le réacteur Bell Jar du LSPM dont la cavité micro-ondes a été optimisée par F.Silva et al. [14, 15] par simulation électromagnétique. Ce réacteur est aujourd'hui commercialisé par la société Plassys.

Nous nous intéressons d'une part à la morphologie des films et leur qualité en pureté en phase diamant (analyse Raman) et d'autre part à la vitesse de croissance.

Les vitesses de croissance mesurées sont comparées aux vitesses calculées à partir des valeurs des densités de H et CH₃ obtenues par simulation 2D à l'aide du schéma de surface décrit par Harris et al [14-16]. Cette dernière ne décrivant que la vitesse de croissance du plan (100), d'importantes différences en valeurs absolues sont attendues avec nos résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous comparerons nos résultats également avec ceux obtenus par N.Derkaoui dans un réacteur métallique, et qui concernent la croissance de monocristaux d'orientation cristallographique (100) [17].

2. Influence du couple pression/ puissance micro-onde

2.1. INTRODUCTION

La densité de puissance est un paramètre très important pour la croissance et la pureté cristalline du diamant. Comme nous l'avons déjà montré au chapitre III. En effet les résultats issus de notre modèle 2D H₂/CH₄ et du modèle plasma 1D H₂/CH₄ ainsi que ceux issus de l'expérience montrent une forte augmentation de la vitesse de croissance avec la densité de puissance (couple pression/puissance).

2.2. CONDITIONS DE TRAVAIL

Pour étudier l'influence exercée par le couple pression/puissance micro-ondes sur la nature des espèces formées dans un plasma H₂-CH₄, nous avons mené des expériences de dépôt dans les conditions suivantes :

- Couple puissance micro-ondes/pression compris entre à 70 mbar/1,3 kW et 250 mbar/3,6 kW ;
- Teneur initiale de CH₄ : 5% ;
- Débit total gazeux : 500 sccm ;
- Température du substrat : 870 °C ;
- Temps de dépôt : 5 heures ;
- Tube d'injection et de pompage loin du porte substrat.

2.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.3.1. Vitesse de croissance

Bien que les vitesses de croissance de films de diamant polycristallin soient environ dix fois plus faibles que celles de diamant monocristallin (100), on observe la même variation en fonction du couple pression/puissance que celles obtenue par le calcul (code 2D) ou par l'expériences (Derkaoui et al [17]). La vitesse de croissance passe de 0.9 à 2.39 µm/h lorsque le couple pression/puissance passe de 70mbar/1300W à 250mbar/3500W (voir Figure 1).

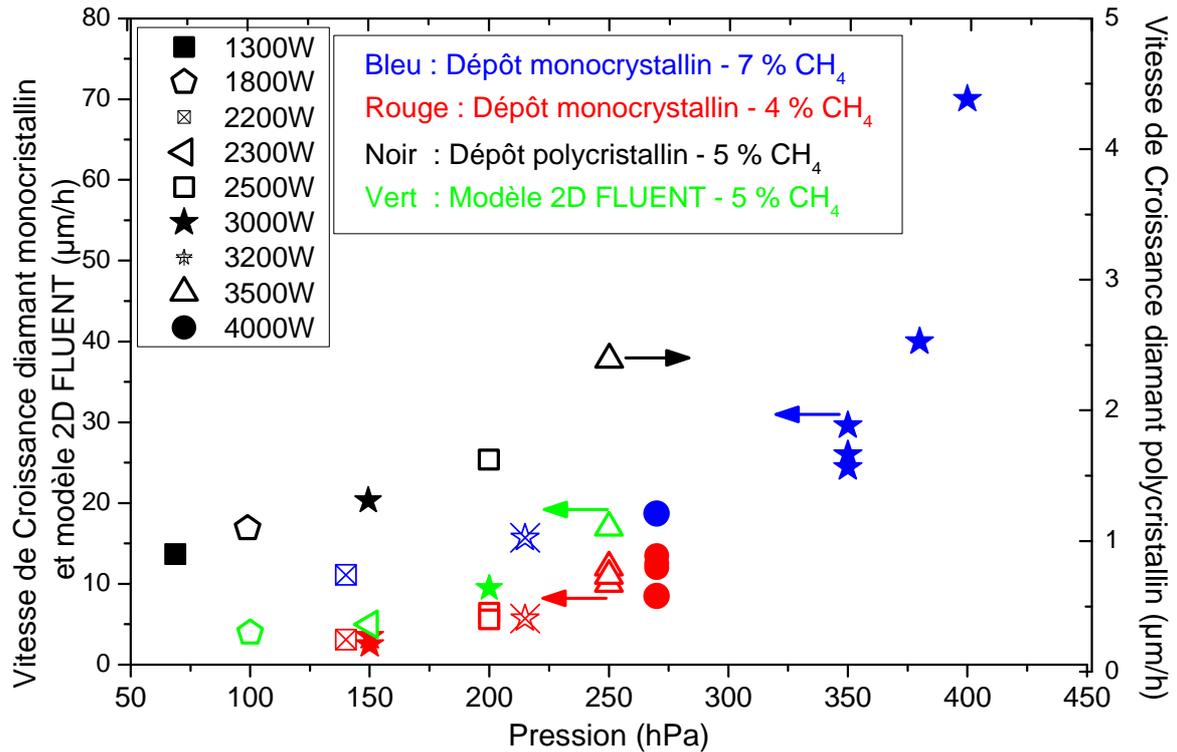


Figure 1: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du couple pression/puissance. Les symboles verts sont issus du modèle 2D H₂/CH₄. Les symboles rouges et bleus sont issus des résultats expérimentaux du LSPM (diamant monocristallin). Les symboles noirs sont issus des résultats expérimentaux de dépôt de diamant polycristallin.

2.3.2. Analyse de la microstructure

L'effet de la densité de puissance sur la morphologie et la texture des films polycristallin est plus difficile à appréhender. Les résultats de microscopie Laser représentés dans le Tableau 1, montrent bien un changement significatif de la morphologie des films lorsque le couple pression/puissance augmente de 70mbar/1300W à 250mbar/3500W. On observe à forte densité de puissance, une augmentation de la taille des grains à la surface du dépôt de diamant. Cette augmentation est due à l'augmentation de l'épaisseur des films. En effet comme cela a été décrit par Vanderdrift [18] (voir Figure 2), la sélectivité de croissance au cours du temps conduit progressivement à la disparition des grains dont l'axe de croissance n'est pas orthogonal à la surface du substrat et au développement des grains dont l'axe de croissance est perpendiculaire à la surface du substrat.

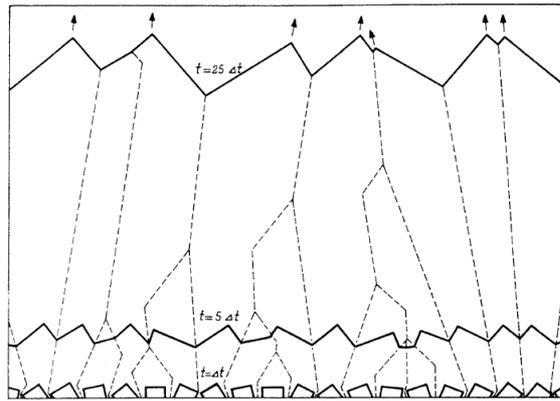
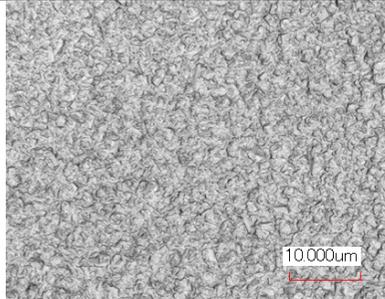
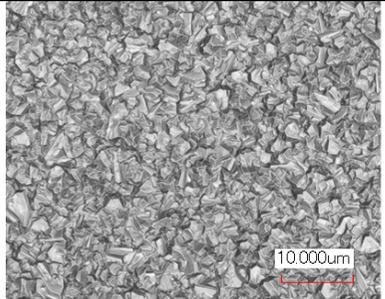
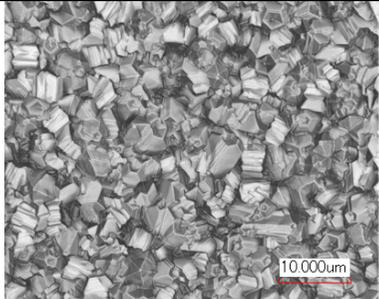
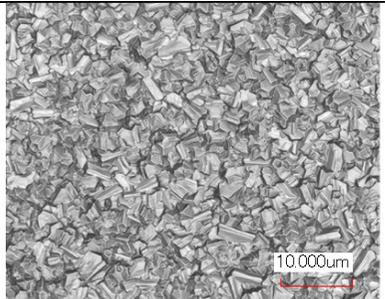


Figure 2: Illustration du principe de croissance par évolution sélective. A partir de germe « cubique » d'orientation aléatoire, dans un espace bidimensionnel, et en supposant une diffusion de surface infinie des espèces de croissance en surface, les joints de grain de même que le front de croissance sont représentés pour différents intervalles de temps. On n'observe qu'une augmentation de la taille des grains d'après Van der Drift [18].

Tableau 1: Image au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction de la Pression

Couple puissance/pression	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]	Couple puissance /pression	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]
70 mbar 1.3 kW		0,90 4,50	200 mbar 3 kW		1,62 8,10
100 mbar 1.65 kW		1,10 5,50	245 mbar 3.6 kW		2,39 11,95
150 mbar 2.3 kW		1,31 6,55			

Les spectres Raman des échantillons (voir Figure 3) nous permettent d'apprécier la qualité des films en termes de pureté en phase diamant. L'augmentation du couple pression/puissance micro-onde conduit clairement à une nette amélioration de la qualité des films (moins de phases sp^2 et FWHM « Full width at half maximum » à 1332 cm^{-1} moindre). Ces résultats sont compatibles avec les travaux effectués précédemment au laboratoire LSPM [2-5] à faible et moyenne densité de puissance, en particulier dans le cadre de la thèse de F.Silva en 1998.

Cette série d'expériences effectuées montre l'avantage de travailler à forte densité de puissance afin d'augmenter la vitesse de dépôt tout en accroissant la qualité cristalline.

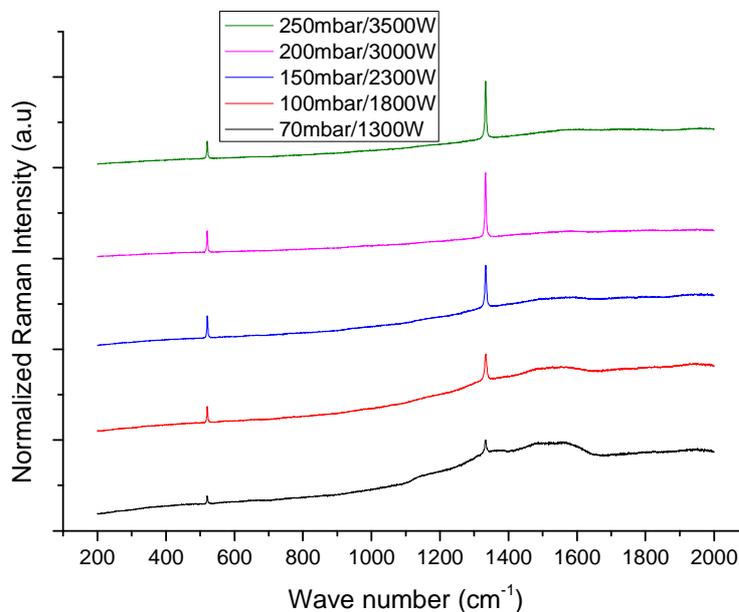


Figure 3: Spectre Raman de dépôt de diamant polycristallin en fonction du couple pression/puissance (5% CH_4 , T_s 870°C et 500sccm).

2.4. CONCLUSION

Les simulations montrent une forte augmentation des densités d'hydrogène atomique et du radical méthyle à la surface du diamant ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la vitesse de dépôts. Par ailleurs, lorsque la densité de puissance augmente le rapport densité de H à la surface/densité de H à la surface ($[H]_s/[CH_3]_s$)

augmente (de 23.6 pour 100mbar/1800W à 39.7 pour 250mbar/3500W) ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la qualité.

Nos résultats de simulation donnent des vitesses de croissance qui suivent la même tendance que celles issus des résultats expérimentaux en diamant monocristallin et polycristallin, bien qu'elles soient environ 10 fois plus faibles.

Expérimentalement nous nous sommes arrêtés aux conditions de 250mbar/3500W en raison des problèmes de refroidissement de la cloche en quartz ainsi qu'au maintien de la température du substrat à 870 °C. Un nouveau réacteur est en cours d'élaboration au laboratoire pour pallier ses problèmes d'ordre thermique.

3. Influence de la température du substrat

3.1. INTRODUCTION

D'après les travaux effectués dans différents types de réacteurs et reportés dans la littérature, la vitesse de croissance, varie fortement avec la température du substrat [19-22].

Ainsi si la littérature rapporte que la gamme de température où le diamant peut se déposer avec une bonne qualité cristalline est comprise entre 600 et 1200°C. Travailler au-dessus de cette gamme de température génère une proportion de phases non diamant importante, ainsi que la formation de graphite microcristallin. De plus, en milieu H_2/CH_4 , travailler à une température inférieure à 600°C conduit à la formation de carbone amorphe et à des vitesses de croissance faibles [21, 23-29].

Bien évidemment, ces limites de température varient selon la configuration du réacteur et les conditions de dépôt utilisées telles que la concentration en hydrocarbures, l'activation de la phase gazeuse (puissance, filament chaud ou puissance) et la pression [26].

Dans la majorité des résultats présentés dans la littérature, il est rapporté que la vitesse de croissance du diamant présente un maximum situé entre 850 et 1000°C. Cependant, il est possible que la concentration en hydrocarbures, la puissance injectée et la pression puissent influencer la position de ce maximum.

3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les conditions expérimentales mises en œuvre sont les suivantes :

- Couple puissance micro-ondes/pression : 200 mbar/3 kW ;
- Teneur initiale en méthane : 5% ;
- Débit total gazeux : 500 sccm ;
- Température du substrat variant de 800 à 950 °C ;
- Temps de dépôt : 5 heures ;
- Tube d'injection et de pompage loin du porte substrat.

3.2.1. Vitesse de croissance

Bien que, en raison de la polycristallinité des films, les vitesses de croissance expérimentales soient environ 10 fois plus faibles que celles calculées par le modèle 2D, on observe une augmentation de la vitesse lorsque la température du substrat augmente.

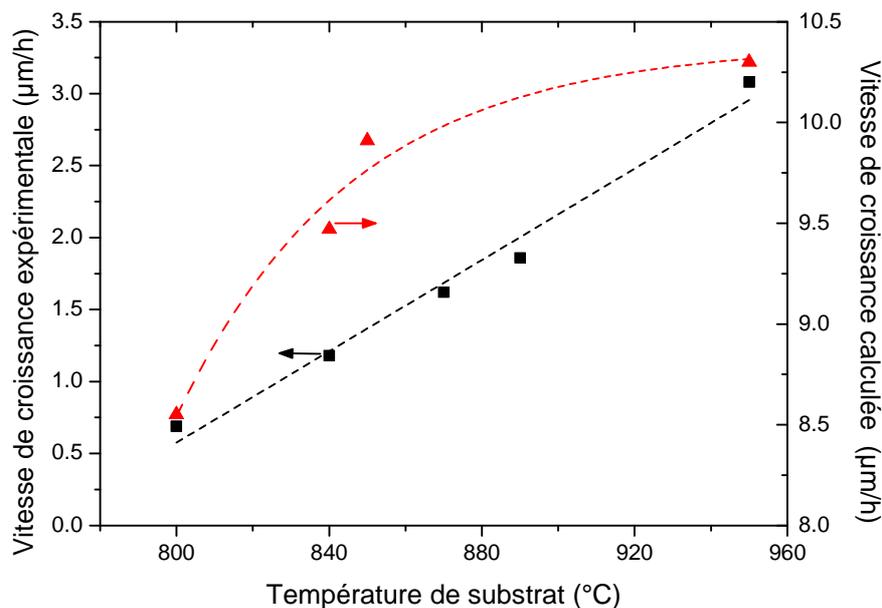


Figure 4: Représentation de l'évolution expérimentale et calculée de la vitesse de dépôt en fonction de la température du substrat (200 hPa/3000W, 5%CH₄, 500sccm).

L'augmentation de la vitesse de croissance peut s'expliquer partiellement par l'augmentation du nombre de sites ouverts (Cd*) lorsque la recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface (abstraction) augmente. En effet le nombre de sites

ouverts calculés par Butler et al. [30] croît avec l'augmentation de la température de surface (voir Figure 5).

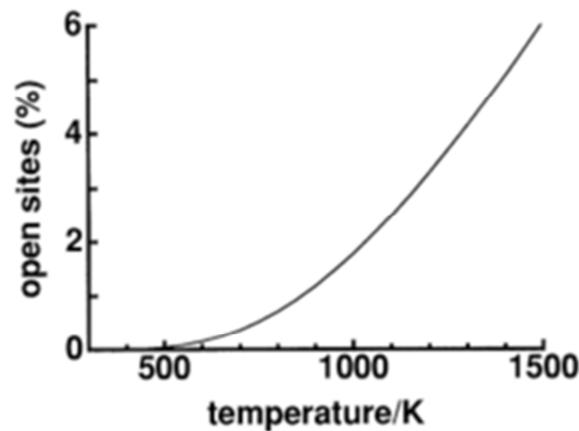


Figure 5: Évolution de la fraction de sites ouverts en fonction de la température [30].

Cependant alors que l'expérience montre une augmentation linéaire, ce n'est pas le cas des vitesses simulées. Cette différence doit également être attribuée à la différence de microstructure des films polycristallins et monocristallins.

En effet les études effectuées précédemment au LSPM pour des films polycristallins [2, 4, 7] sur l'ancienne version du réacteur BJS à plus faible densité de puissance (23 W/cm³ soit 70mbar/1500W) montrent également que l'accroissement de la température de 800 à 950°C augmente la vitesse de croissance de façon linéaire. En particulier, tout comme les résultats obtenus dans cette thèse, aucun maximum de vitesse n'avait été observé dans cette gamme de température.

Nos conditions de travail n'ont pas permis d'aller à des températures de substrat supérieures ce qui aurait permis de vérifier les résultats rapportés dans la littérature sur l'existence d'un maximum de croissance situé entre 850 et 1000°C.

Spitsyn et al.[31] suppose que le décalage du maximum de la vitesse de croissance vers des températures plus hautes pourrait être dû à une température de reconstruction de surface repoussée vers des valeurs plus élevées lorsque la pression augmente. Une interprétation pourrait aussi provenir de la densité de l'hydrogène atomique qui augmente d'une part avec la pression et d'autre part avec la puissance.

Nos conditions étant telles que la densité de H est très élevée, pourraient alors permettre un déplacement du maximum vers de plus hautes températures.

Ceci pourrait alors expliquer le fait que nous n'observons pas le maximum dans la gamme de température de substrat étudiée.

3.2.2. Analyse de la microstructure

Le Tableau 2 résume les différents résultats de l'analyse de microscopie laser en fonction de nos différentes conditions de dépôt. On remarque que la taille des grains en surface augmente avec la température de la surface.

Cependant, clairement lorsque l'on élève la température du substrat, la vitesse de croissance augmente et donc l'épaisseur finale augmente. Il résulte que l'augmentation de la taille des grains en surface (voir Figure 2) est encore une fois due à l'augmentation de l'épaisseur du film.

On remarque aussi que l'accroissement de la température diminue les motifs présentant une pseudo symétrie d'ordre 5 jusqu'à leur disparition à 950°C.

De plus les spectres Raman (Figure 6) montrent une excellente qualité des films dans la gamme de température de substrat étudiée. Notons néanmoins une légère diminution de la qualité sur les spectres correspondant aux films élaborés à 800°C et à 950°C. Cette légère dégradation est attribuée à la présence de germination secondaire excessive à plus basse température (800°C) et à l'incorporation de plans graphitiques sur les plans (111) à 950°C. Ces phénomènes sont dus à l'augmentation de la sursaturation en espèces hydrocarbonées à la surface à 800°C (voir Figure du chapitre III où l'on observe une augmentation de CH₃ si la température du substrat diminue) et à la reconstruction de surface qui commence à se produire à 950°C et qui prédispose la surface à l'incorporation des phases graphitiques.

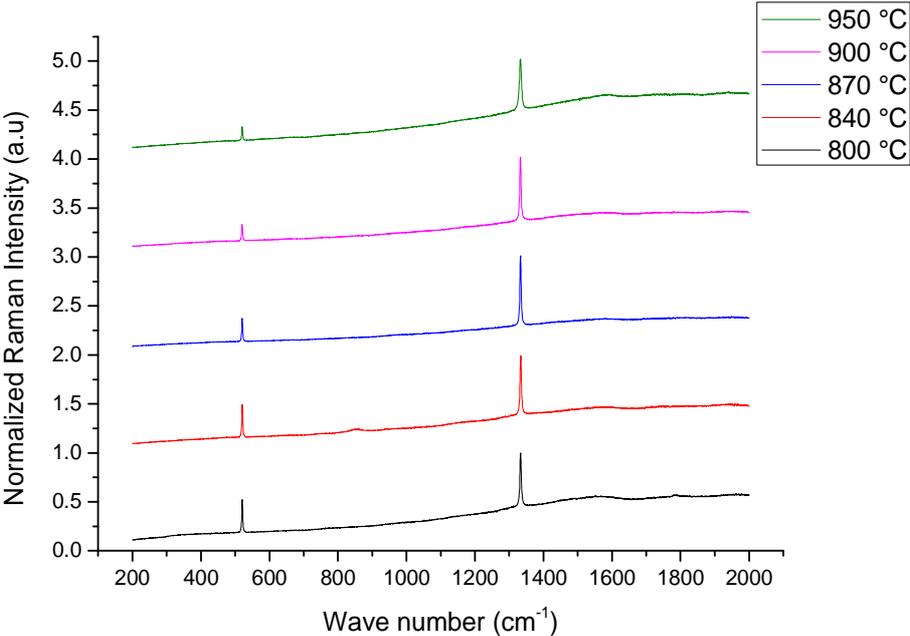
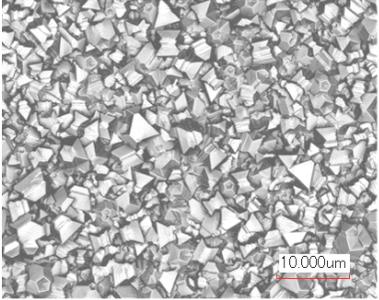
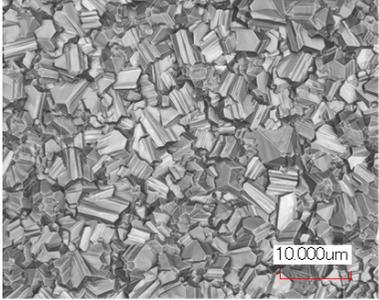
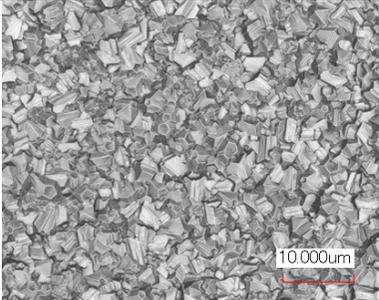
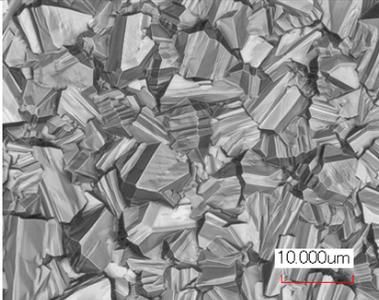
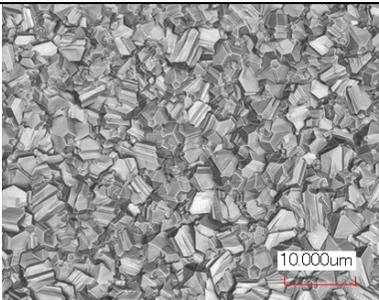


Figure 6: Spectre Raman de dépôt de diamant polycristallin en fonction de la Température du substrat (200hPa/3000W, 5%CH₄, 5 heures).

Tableau 2: Les différentes images obtenues au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction de la température du substrat

Conditions de travail	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]	Conditions de travail	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]
800 °C		0,68 3,40	900 °C		1,86 9,30
840 °C		1,18 5,90	950 °C		3,08 15,4
870 °C		1,62 8,10			

3.3. CONCLUSION

Les résultats de l'étude sur l'effet de la température, à haute densité de puissance sont en accord avec ce que l'on trouve dans la littérature [31-34] en termes d'augmentation de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat. Cependant il semblerait que nos conditions sont telles que le maximum de vitesse de croissance en fonction de la température soit décalé vers de plus fortes températures. Nous attribuons de phénomène aux plus fortes teneurs en hydrogène atomique que celles reportées dans la littérature.

Les films sont de bonne qualité même à 950°C. Travailler à haute densité de puissance permet de graver la phase graphitique et d'améliorer la qualité des dépôts même à haute température de substrat.

4. Influence du pourcentage de CH₄

4.1. INTRODUCTION

L'augmentation de la concentration de méthane dans la phase gazeuse conduit à un accroissement de la production de radicaux CH₃ à la surface du substrat [17, 35-39], entraînant une augmentation de la vitesse de croissance [2, 40-42]. Par contre la vitesse de croissance présente un optimum qui dépend du couple puissance/pression et de la température du substrat [2, 4]. Ce phénomène est généralement accompagné d'une diminution de la qualité des films déposés [2, 4, 40, 43]. Cette détérioration, qui est fonction du rapport $[H]_s/[CH_3]_s$ en surface, est due à l'augmentation de la quantité de phases sp² co-déposées avec le diamant [17, 39, 44].

4.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour analyser l'effet de la proportion du CH₄ dans le mélange initiale H₂-CH₄, celle-ci a été modifiée dans un domaine compris de 1 à 10%. Les autres paramètres ont été fixés ainsi:

- Couple puissance micro-ondes/pression : 200 mbar/3 kW ;
- Débit total gazeux : 500 sccm ;
- Température du substrat : 870°C ;
- Temps de dépôt : 5 heures.
- Tube d'injection et de pompage loin du porte substrat.

4.2.1. Vitesse de croissance

Selon la Figure 7, on observe un accroissement de la vitesse de dépôt du diamant avec le taux initial de méthane dans le domaine expérimental exploré dans notre étude, qui ne pouvait pas être élargi à de plus grandes teneurs de méthane en raison de l'apparition de suies dans la phase gazeuse.

On observe donc des résultats en accord avec la littérature et les résultats précédemment obtenus au LSPM [2, 4].

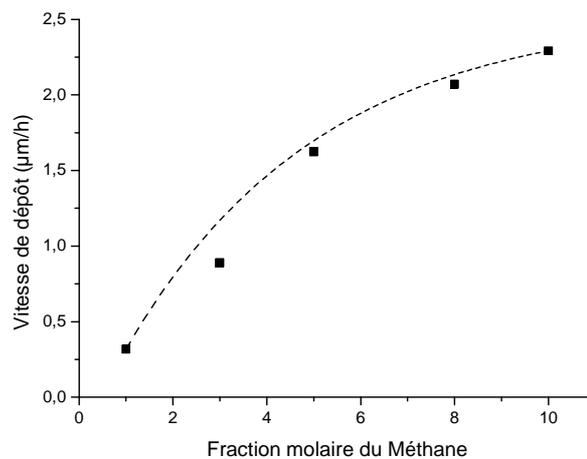


Figure 7: évolution de la vitesse de dépôt expérimentale en fonction du taux initial en méthane (200hPa/3000W, T_s 870°C, 500 sccm).

4.2.2. Analyse de la microstructure

Le Tableau 3 montre clairement un changement de la morphologie des films en fonction de la teneur en CH_4 . La taille des grains des films augmente avec l'accroissement de la concentration en méthane et cela est dû à une augmentation de l'épaisseur des films. Nous remarquons que le motif présentant une pseudo symétrie

d'ordre 5 diminue avec l'augmentation de la teneur en éthane mais il est difficile d'identifier les différentes faces cristallines sur un film polycristallin de faible épaisseur et fortement maclé.

Le spectre Raman montre que dans ces conditions d'assez forte densité de puissance la qualité des films ne se détériore pas avec l'augmentation de la concentration en méthane, alors que les résultats obtenues au LSPM [1, 2, 4, 5, 45] ou dans le monde [34, 46] à plus basse densité de puissance montre une dégradation de la qualité des films à forte teneur en méthane.

La forte densité en hydrogène atomique atteinte dans ces conditions de pression et de puissance permet en effet d'injecter d'assez de fortes teneurs en méthane sans observation de dépôt de phase non diamant [47-49]. Cependant, l'utilisation de très fortes teneurs en méthane ($\geq 8-10\%$ selon les conditions de travail) provoquent la formation de suies qui détériore la qualité des films et le fonctionnement du réacteur [13, 41, 48, 49]. Ce point constitue une limite importante à l'optimisation des réacteurs de croissance de diamant.

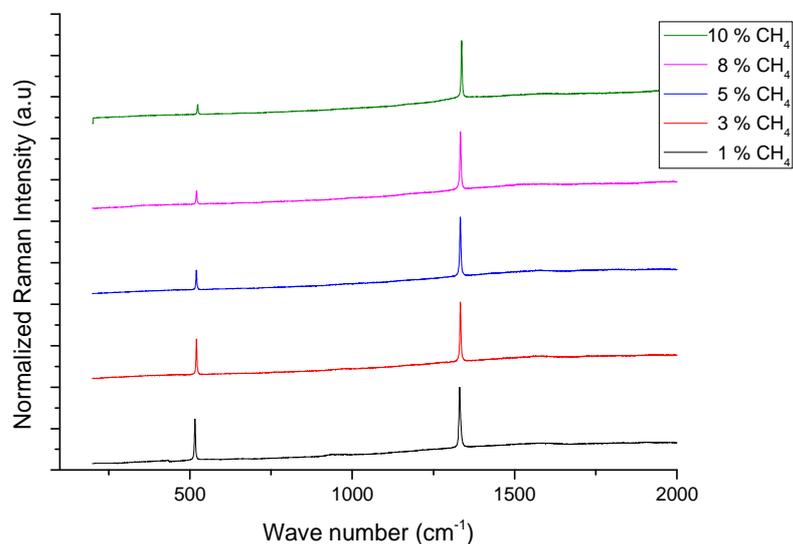
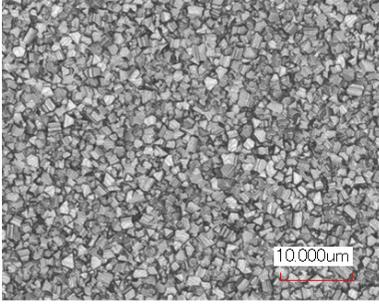
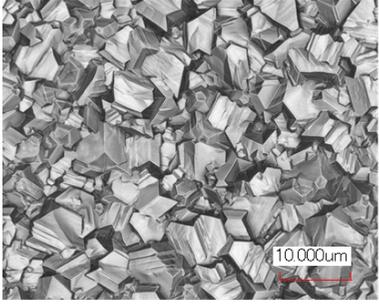
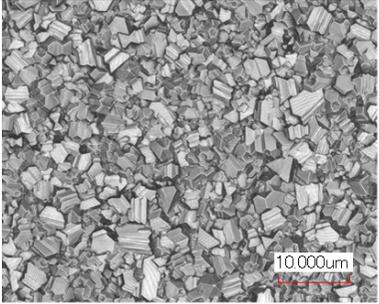
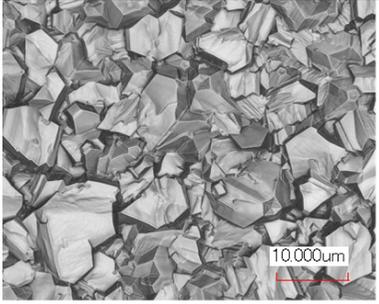
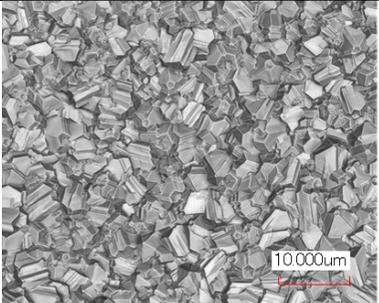


Figure 8: Spectre Raman de dépôt de diamant polycristallin en fonction du taux initial en méthane

Tableau 3: Image au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction du taux initial en méthane

Conditions de travail	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]	Conditions de travail	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]
1% CH ₄		0,32 1,60	8% CH ₄		2,07 10,35
3% CH ₄		0,89 4,45	10% CH ₄		2,29 11,45
5% CH ₄		1,62 8,10			

4.3. CONCLUSION

Travailler à haute densité de puissance permet donc d'accroître les vitesses de dépôt même en appliquant une forte teneur en méthane (jusqu'à 10%). Nous n'avons pas rencontré de diminution de la vitesse et de la qualité cristalline des films de diamant polycristallin observés précédemment au LSPM à plus faible densité de puissance [1, 2, 4, 5]. En effet un optimum de la croissance avait été observé à 8% de méthane pour des dépôts réalisés à 70mbar/1500W.

Sur la Figure 9 [41] sont représentées les densités de H et de CH₃ à 50 µm du substrat de diamant à haute (200 hPa/1700 W) et basse (50 hPa/600 W) densité de puissance en fonction du pourcentage de méthane dans le gaz (résultats obtenus à l'aide du code 1D plasma). Il apparaît qu'à faible densité de puissance (50 hPa/600 W), l'augmentation de la teneur en méthane de 1 % à 8 % dans le gaz conduit à une diminution de la densité d'hydrogène atomique à la surface du substrat par un facteur de 2. Par contre le radical méthyle augmente progressivement jusqu'à 4 % puis stagne au-delà de cette valeur.

La situation est différente à haute densité de puissance (200 hPa/ 1700 W), car il semble que la densité de l'atome d'hydrogène sur le substrat ne dépende pas de la teneur en méthane dans le gaz. La densité du radical CH₃ à la surface du substrat suit une évolution en racine carrée avec la teneur en méthane dans le gaz dans des conditions de haute densité de puissance.

La diminution de la vitesse de croissance est ainsi attribuée au fait qu'à basse densité de puissance, de fortes teneurs en méthane conduisent au dépôt de phases non diamant (gravées par l'hydrogène atomique) ce qui n'est pas le cas à haute densité de puissance car la qualité du diamant est conservée.

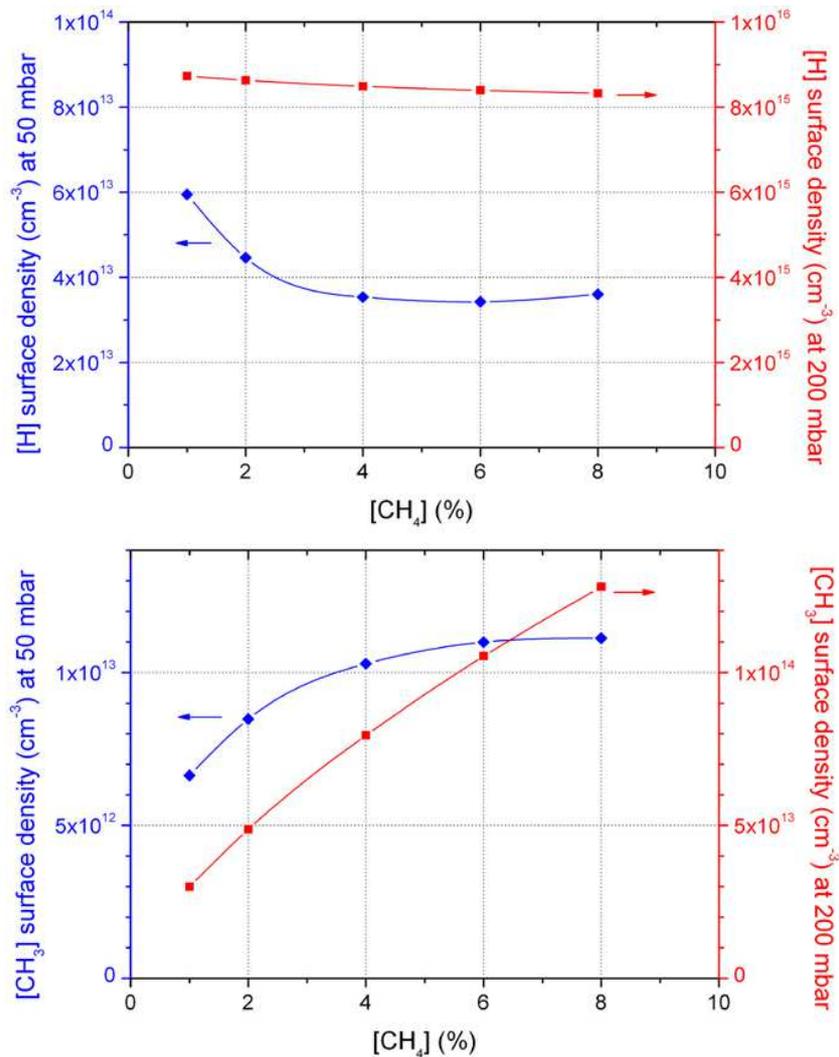


Figure 9: Densité de H (en haut) et CH_3 (en bas) à $50 \mu\text{m}$ du substrat de diamant à haute (courbe en rouge) et basse (courbe en bleu) densité de puissance dans le modèle plasma 1D [41].

Remarque :

La simulation réalisée pour des conditions de haute densité de puissance (200 hPa/3000 W) [13, 49] montre que la densité du radical méthyle à l'interface plasma/surface (voir Figure 10) suit une évolution en racine carrée de la teneur en méthane comme a été établie par Butler et al. [50].

L'utilisation des modèles 2D pour étudier l'influence du méthane sur les densités de H et CH_3 et sur les vitesses de croissance n'est avérée infructueuse. En effet aucune corrélation entre résultats expérimentaux et issus du modèle n'a été obtenue. Nous soupçonnons que soit le modèle de multidiffusion n'est pas adapté pour de trop faibles teneurs en méthane, soit que le schéma cinétique validé à 5% de méthane n'est plus valable à haute teneur en CH_4 .

Nous avons donc comparé les résultats expérimentaux de vitesse de croissance aux vitesses calculées en utilisant la loi proposée par Goodwin [51] et en utilisant les résultats des densités de H et CH₃ à la surface du diamant obtenu avec le modèle plasma en 1D. Cette loi est valable dans la gamme de concentrations molaires du radical méthyle (CH₃) variant entre 3×10⁻¹⁰ et 10⁻⁵ mol.cm⁻³ (2×10¹⁴ et 6×10¹⁸ cm⁻³) et des concentrations molaires d'hydrogène atomique (H) variant entre 10⁻¹¹ et 10⁻⁶ mol.cm⁻³ (6×10¹² et 6×10¹⁷ cm⁻³), elle s'exprime sous la forme :

$$V_{(croissance)} = k_{(T_s)} \times \frac{[CH_3]_s [H]_s}{5 \cdot 10^{-9} + [H]_s} \quad 4.1$$

Avec

[CH₃]_s : Concentration molaire du radical méthyle à la surface du diamant (mol.cm⁻³),

[H]_s : Concentration molaire de l'hydrogène atomique à la surface du diamant (mol.cm⁻³),

k_(T_s): Constante de réaction égale à 1.8×10¹¹ cm³.s⁻¹ pour une température de substrat égale à 1200 K et à 1.35×10¹¹ à 1100 K.

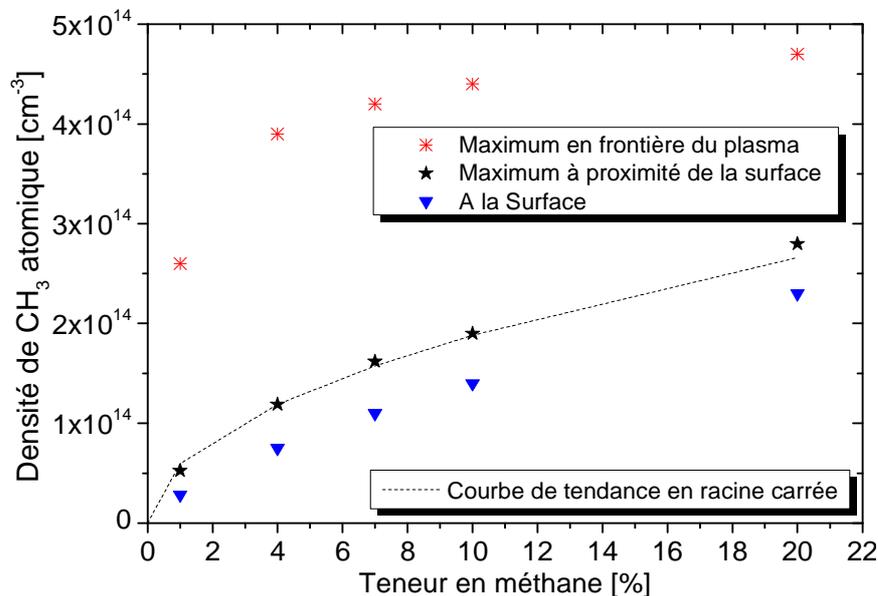


Figure 10: Variation de la densité de CH₃ en fonction de la teneur en méthane à 200 hPa et 3 000 W pour trois positions dans le plasma : à l'extérieur du plasma où T_g atteint 1650 K, à l'interface plasma / surface et à la surface du diamant [13, 49].

Une comparaison des vitesses de croissance de films de diamant polycristallin mesurées et calculées à partir des densités calculées par le modèle 1D plasma (voir Figure 11) et en utilisant de loi de Goodwin montre une même tendance pour la variation de la vitesse de croissance en fonction du pourcentage de méthane. La différence des valeurs est due au fait que nos expériences concernent la croissance de films polycristallin alors que le modèle décrit la vitesse uniquement dans la direction (100).

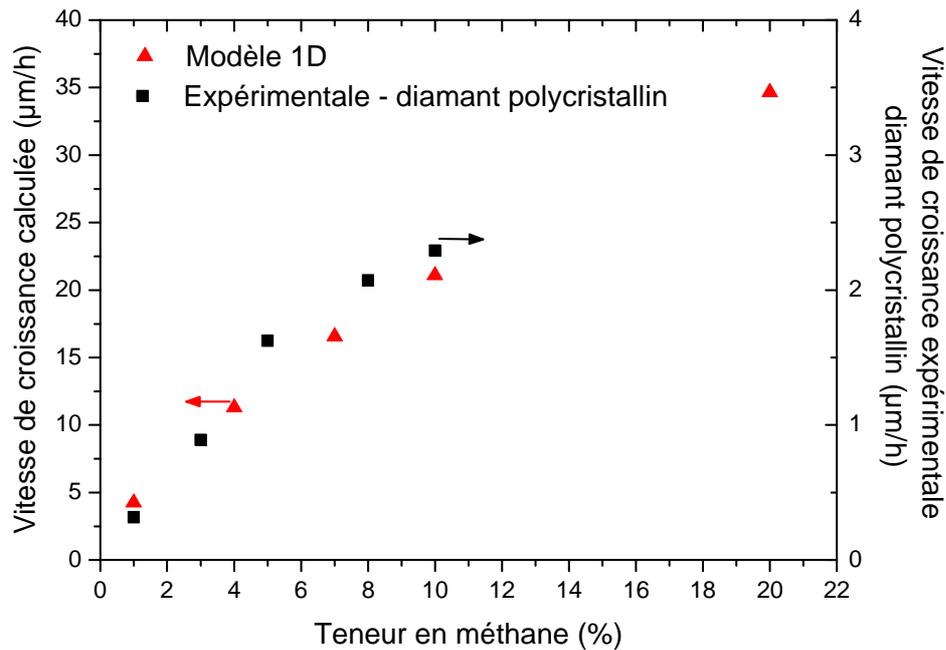


Figure 11: vitesse de croissance en fonction de la teneur en méthane issu de dépôt de diamant polycristallin (carrée noire) et du modèle 1D plasma (triangle rouge) à 200hPa/3000W et 500scm.

5. Influence du débit injecté

5.1. INTRODUCTION

L'analyse bibliographique faite dans le chapitre I montre que la vitesse de dépôt et la qualité cristalline du diamant dépend beaucoup de débit du gaz injecté [52-54].

Dans ce chapitre nous allons analyser l'influence du débit sur les caractéristiques des films de diamant polycristallin, à haute densité de puissance (200mbar/3000W).

5.2. CONDITIONS DE TRAVAIL

Pour étudier l'influence du débit du mélange gazeux, nous avons travaillé dans les conditions opératoires ci-dessous :

- Couple puissance pression /micro-ondes est de 200 mbar/3 kW ;
- Teneur initiale en méthane 5% ;
- Débit total gazeux : 100, 250 et 500 sccm ;
- Température du substrat 870 °C ;
- Tube d'injection et de pompage loin du porte substrat ;
- Temps de dépôt : 5 heures.

5.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.3.1. Vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt expérimentale en fonction du débit de gaz total H_2/CH_4 est donnée sur la Figure 12. La vitesse de croissance augmente de 0.98 à 1.62 $\mu\text{m/h}$ lorsque le débit augmente de 100 à 500 sccm.

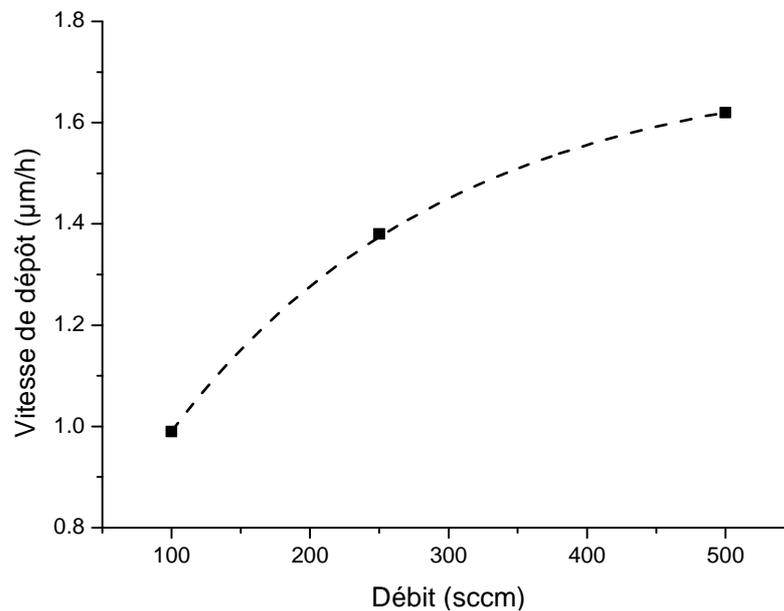


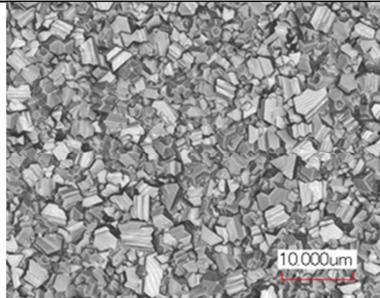
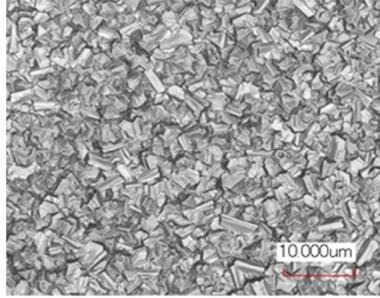
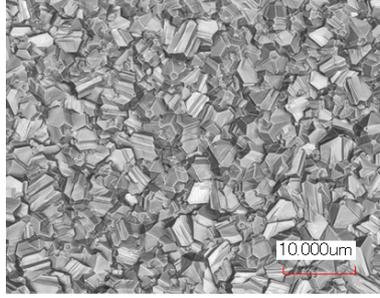
Figure 12: évolution de la vitesse de dépôt expérimentale en fonction du débit gazeux total injecté
(200hPa/3000W, T_s 870 °C, 5% CH_4)

5.3.2. Analyse de la microstructure

D'après les images du microscope laser illustrées sur le Tableau 5, on note que la morphologie est sensiblement affectée. En effet, la taille des grains à la surface du substrat augmente. Cependant, cette augmentation est due à l'augmentation de l'épaisseur du film.

Les spectres Raman des trois films de diamant (Figure 13) montrent que l'augmentation de débit de 100 à 500 sccm ne modifie pas sensiblement la pureté en phase diamant des films.

Tableau 4: Image au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction du débit du mélange gazeux H_2/CH_4 .

Conditions de travail	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]
100 sccm		0,99 4,95
250 sccm		1,38 6,90
500 sccm		1,62 8,10

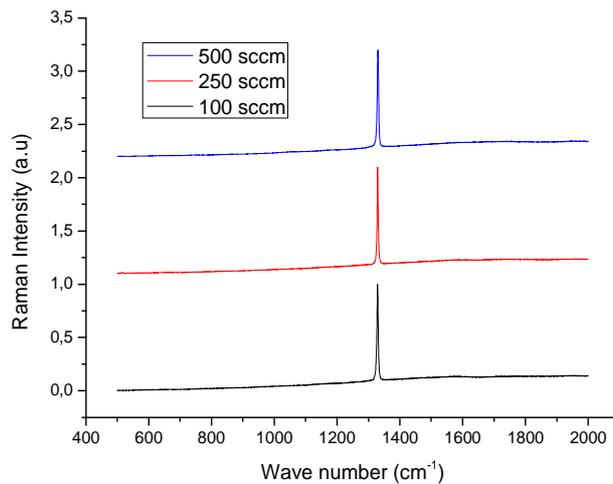


Figure 13: Spectre Raman de dépôt de diamant polycristallin en fonction du débit du mélange gazeux H_2/CH_4 .

5.4. CONCLUSION

Suite aux résultats obtenus, nous pouvons affirmer que la variation du débit gazeux influence la vitesse de dépôt du diamant. En effet la multiplication du débit par un facteur de 5 entraîne une augmentation de 60% de la vitesse de dépôt.

Malgré que le régime qui contrôle notre système soit un régime de transfert par diffusion des espèces car le nombre de Peclet calculé est inférieur à l'unité. Le débit a une influence sur la vitesse de croissance.

Cette influence peut être due au temps de séjour. L'augmentation du temps de séjours (diminution du débit) provoque une plus grande formation d'espèces carbonées.

La formation d'espèces plus lourde provoque peut être la diminution du radical méthyle à l'interface plasma/surface.

D'après la

Figure 12 nous pouvons dire que la vitesse de dépôt a tendance à se stabiliser à 500 sccm. pour pouvoir augmenter encore la vitesse de dépôt du diamant il est tout à fait envisageable de changer la configuration d'injection de notre mélange gazeux d'une façon à le rapprocher du substrat à fin de créer une zone où le régime dominant sera la

convection forcée afin de diminuer la couche limite comme a été déjà réalisée par Kröger et al[54, 55].

6. Influence du diamètre du substrat

6.1. CONDITIONS DE TRAVAIL

Le dernier paramètre qui a été étudié est l'influence de la surface de dépôt du substrat. Pour cela nous avons réalisé des dépôts sur des substrats de différent diamètre. Ces expériences ont été faites dans les conditions expérimentales suivantes:

- Couple puissance micro-ondes/pression : 200 mbar/3 kW ;
- Débit total gazeux : 500 sccm ;
- Température du substrat : 870°C ;
- Tube d'injection et de pompage loin du porte substrat ;
- Diamètre substrat de 10, 32 et 48 mm ;
- Temps de dépôt : 5 heures.

La figure montre l'emplacement des substrats de silicium avec différents diamètres sur le porte substrat. Les substrats avec 10 et 32 mm de diamètre ne couvrent pas tout le porte substrat donc il y a une partie du molybdène (zone plus froide que le substrat) qui est en contact direct avec le plasma.

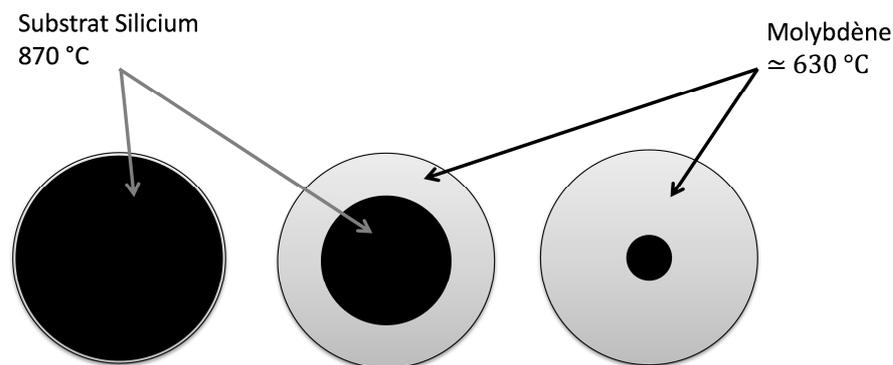


Figure 14: schématisation avec une vue de haut de la position de nos échantillons sur le porte substrat.

6.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

6.2.1. Vitesse de dépôt

Nous observons une augmentation de la vitesse de dépôt avec la diminution du diamètre du substrat de dépôt (voir Figure 15).

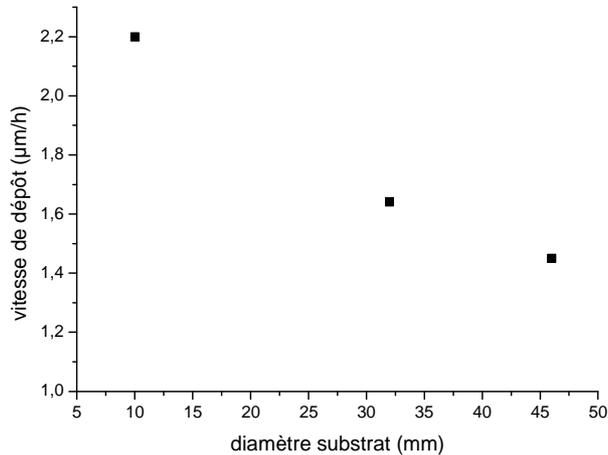


Figure 15: Résultats expérimentaux sur l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du diamètre du substrat (200 hPa/3000 W, 5% CH₄, 500 sccm).

Les simulations fluides montrent une augmentation de densité du radical méthyle à la surface (voir Figure 16). Cette augmentation peut être expliquée par la présence d'une zone moins chaude que le substrat (molybdène) où la chimie de surface (une consommation de H et CH₃) n'est pas appliquée dans notre modèle fluide ce qui induit une plus grande concentration de CH₃ qui diffuse après sur le substrat (voir Figure 17).

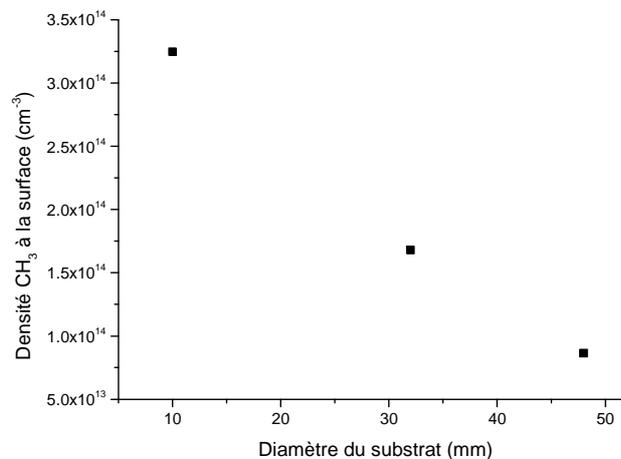


Figure 16: Evolution de la densité du radical méthyle en fonction du diamètre du substrat issu du modèle 2D fluide (200 hPa/3000 W, 5% CH₄, 500 sccm).

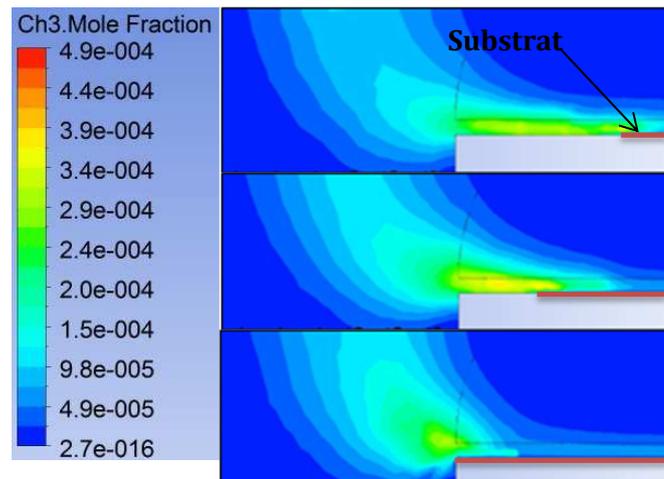


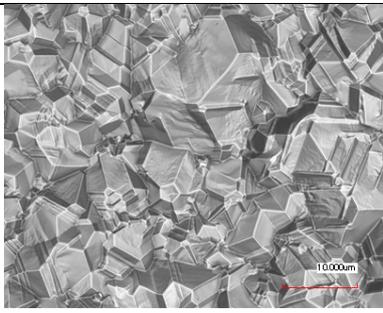
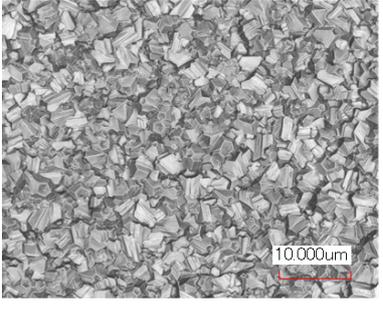
Figure 17: Résultats du modèle 2D fluide montrant évolution de la concentration molaire du radical méthyle en fonction du diamètre du substrat (10, 30 et 48mm).

6.2.2. Analyse de la microstructure

La morphologie des films de diamant élaborés sur des substrats de différents diamètres est très affectée d'après les images au microscope laser (voir Tableau 5). On y remarque qu'une augmentation du diamètre est accompagnée par une diminution de la vitesse de dépôt et donc d'une diminution de l'épaisseur du dépôt ce qui se traduit par une faible taille des grains à la surface du substrat.

Les spectres Raman des trois dépôts, présentés sur la Figure 18, montrent que le changement du diamètre du substrat ne détériore pas la qualité des dépôts.

Tableau 5: Image au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction du diamètre du substrat de dépôt (analyse fait au centre du substrat).

Conditions de travail	Microscopie laser (150X)	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur total [μm]
10 mm		2,20 11,00
32 mm		1,62 8,10
48 mm		1,55 7,75

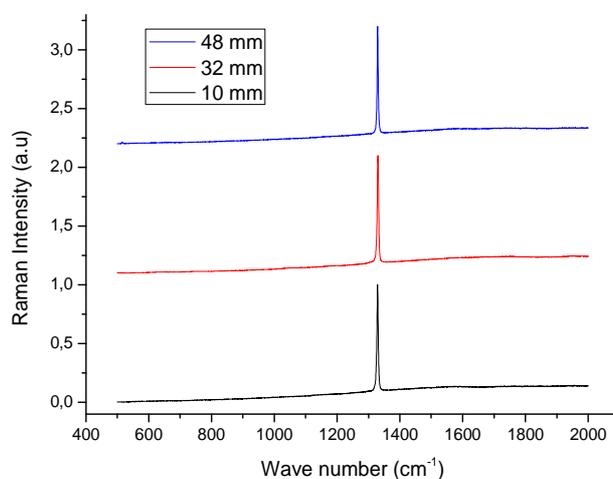


Figure 18: Spectre Raman de dépôt de diamant polycristallin en fonction du diamètre du substrat de dépôt.

6.3. CONCLUSION

L'étude de l'influence du diamètre du substrat sur la vitesse et la qualité cristalline a montré que d'une part, la diminution du diamètre du substrat augmente la vitesse de dépôt en raison d'une augmentation de la densité du radical méthyle à l'interface plasma/surface. Ce phénomène est attribué au fait que la périphérie du substrat se trouve à plus faible température ce qui favorise la production de CH_3 à l'interface plasma/surface. De plus, nous avons montré que ce paramètre n'a pas d'influence sur la qualité des dépôts.

7. Conclusion de l'étude paramétrique

Notre étude se situe dans la continuité des travaux réalisés [1, 2, 4, 5, 47, 56] à faible ($<15\text{W}/\text{cm}^3$) et moyenne ($<46\text{W}/\text{cm}^3$) densité de puissance mais ici elle est réalisée à des densités de puissance beaucoup plus hautes allant jusqu'à $110\text{W}/\text{cm}^3$. Elle nous a permis de dégager une tendance des paramètres clés sur la qualité et la vitesse de croissance des films et donc de caractériser le réacteur qui sera utilisé pour l'étude de l'hydrodynamique (chapitre V).

Dans un premier temps, l'étude a permis d'avoir une vue claire de l'influence des paramètres d'entrée sur la vitesse de dépôt à haute densité de puissance.

A haute densité de puissance, la température du gaz contrôle les cinétiques de dissociation de l'hydrogène et du méthane. Un accroissement de la densité de puissance augmente la température du gaz et engendre l'augmentation de la vitesse de dépôt par une augmentation considérable de la densité d'hydrogène atomique dans le plasma et à la surface.

La fraction molaire du méthane introduite affecte directement les populations des espèces hydrocarbonées dans le plasma et à la surface. L'augmentation de ce paramètre augmente la sursaturation de CH_3 à la place et permet d'accroître la vitesse de dépôt, cependant de trop fortes teneurs en méthane conduisent à la formation de suies incompatible avec de longs temps de dépôt.

La température de surface détermine les vitesses de recombinaison de H et de consommation de CH_3 à la surface et gouverne également le nombre de sites ouverts

ainsi que les constantes de vitesse des réactions. L'élévation de ce paramètre permet d'augmenter la vitesse par l'augmentation de sites ouverts. Travailler à haute densité de puissance permet de graver les phases graphitiques ou non diamant et d'améliorer la qualité des dépôts à haute température de substrat.

Le travail à haute densité de puissance montre une influence plus grande du débit sur la vitesse de dépôt qu'à faible densité de puissance (voir étude E. Anger [1]). Cela est peut-être dû à l'augmentation de l'importance de la convection par rapport à la diffusion à haute densité de puissance. Par contre le débit gazeux total n'a pas d'influence sur qualité cristalline des dépôts pour la gamme de débits étudiée ici.

Enfin la vitesse de dépôt augmente avec la diminution de la surface du substrat en raison de la présence autour du substrat d'une zone froide d'autant plus grande que le substrat est petit. Ce paramètre n'influe pas la qualité cristalline des dépôts. Ce résultat nous permet de penser que créer des zones plus froides près de l'interface plasma/surface pourrait contribuer à augmenter la densité en CH_3 . Cette zone froide peut être créée à l'aide d'un apport en gaz frais de méthane en mettant par exemple une injection près de l'interface plasma surface.



1. Anger, E., *Elaboration de couches minces de diamant par MPACVD*, 1994, Paris XIII: France. p. 258.
2. Silva, F., *Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*, in LIMHP-CNRS1998, Paris XIII: Paris.
3. Gicquel, A., et al., *Diamond deposition in a bell-jar reactor: influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate*. Diamond and Related Materials, 1993. **2**(2-4): p. 417-424.
4. Gicquel, A., et al., *CVD diamond films: from growth to applications*. Current Applied Physics, 2001. **1**(6): p. 479-496.
5. Gicquel, A., F. Silva, and K. Hassouni, *Diamond Growth Mechanisms in Various Environments*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(6): p. 2218-2226.
6. Breton, Y., *Optimisation et contrôle d'un réacteur de dépôt de couches minces de diamant par plasma assisté par micro-ondes, à l'aide de la spectroscopie d'émission*, in Sciences pour l'ingénieur1997, Paris XIII: Paris.
7. Anger, E., et al., *Optimisation de la fabrication de films et de membranes en diamant par méthode CVD assistée par plasma micro-onde*. Vide, Science, technique et applications, 1995. **51**(276): p. 139-164.
8. Duten, X., *Etude spectroscopique et modélisation de réacteurs de dépôt de films de diamant par plasma micro-onde, fonctionnant en régime continu et impulsional* 2000, Université de Paris 11, Orsay, FRANCE.
9. Liepunski, O., I., *Usp khim*, ed. 81939.
10. Brinza, O., et al., *Improvement of energetic efficiency for homoepitaxial diamond growth in a H₂/CH₄ pulsed discharge*. physica status solidi (a), 2007. **204**(9): p. 2847-2853.
11. Tallaire, A., *Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance*, 2005, Paris 13.
12. Gicquel, A., E. Anger, and C. Héau, *Diamond Films : Procedures and Parameters*, in *Microwave Discharges : Fundamentals and Applications*, C.M. Ferreira and M. Moisan, Editors. 1993, Plenum Press. p. 541-550.
13. Derjaguin, B.V. and D.B. Fedoseev, *SYNTHESIS OF DIAMOND AT LOW-PRESSURE*. Scientific American, 1975. **233**(5): p. 102-109.
14. Harris, S.J. and D.G. Goodwin, *Growth on the reconstructed diamond (100) surface*. Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(1): p. 23-28.
15. Harris, S.J., *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*. Applied Physics Letters, 1990. **56**(23): p. 2298-2300.
16. Harris, S.J. and D.N. Belton, *Diamond growth on a (100)-type step*, in *Thin Solid Films*, G.M.R.L.W.M.I.U.S.A. Dept. of Phys. Chem, Editor 1992: Switzerland. p. 193-200.
17. Derkaoui, N., *Étude des plasmas de dépôt de diamant et de diamant dopé au bore par MPACVD pour des applications en électronique de puissance*, 2012, PARIS XIII: Villetaneuse. p. 250.
18. van der Drift, A., *Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers*, 1967, Philips Research Reports. p. 267-288.
19. Simon, F., *handbook physics*, ed. 101926.
20. Haq, S., D.L. Tunnicliffe, and J.A. Savage, *Optical characterization of textured microwave CVD diamond*. Diamond and Related Materials, 1994. **3**(4-6): p. 593-7.
21. Kim, J.W., Y.J. Baik, and K.Y. Eun. *Nucleation behavior of hot filament CVD diamond*. in *Applications of Diamond Films and Related Materials*. 1991. Auburn, Alabama: Elsevier Science.
22. Gerber, J., et al., *Experimental characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on Si*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**: p. 559-562.
23. Spitsyn, B.V., L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin, *Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*. Journal of Crystal Growth, 1981. **52**(Part 1): p. 219-226.

24. Yarbrough, W.A. and R. Messier, *Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond*. Science, 1990. **247**(4943): p. 688-696.
25. Gicquel, A., et al., *Rapport de contrat DRET*, 1997, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions: Villetaneuse.
26. Zhang, Y., F. Zhang, and G. Chen, *Estimation of the minimum and maximum substrate temperatures for diamond growth from hydrogen-hydrocarbon gas mixtures*. Journal of Crystal Growth, 1994. **144**: p. 277-280.
27. Matsumoto, S., et al., *Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas*. Journal of Materials Science, 1982. **V17**(11): p. 3106-3112.
28. Kamo, M., et al., *Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma*. Journal of Crystal Growth, 1983. **62**: p. 642-644.
29. Kamo, M., et al., *Effects of UV irradiation on the growth of diamond at lower temperatures*. Diamond and Related Materials, 1992. **1**: p. 104-108.
30. Butler, J.E. and R.L. Woodin, *Thin-Film Diamond Growth Mechanisms*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1993. **342**(1664): p. 209-224.
31. Spitsyn, B.V. and L.L. Builov. *The growth of diamond and diamond like films from a gaz phase*. in *Diamond and diamond-like materials synthesis*. 1988. Extended abstract: M.R.S.
32. Miranzo, P., et al., *Thermal conductivity enhancement in cutting tools by chemical vapor deposition diamond coating*. Diamond and Related Materials, 2002. **11**(3-6): p. 703-707.
33. Chu, C.J., et al., *Growth kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films*. Applied Physics Letters, 1992. **61**(12): p. 1393-1395.
34. Badzian, A.R. and R.C. DeVries, *Crystallization of diamond from the gas phase. Part 1*. Materials Research Bulletin, 1988. **23**(3): p. 385-400.
35. Childs, M.A., et al., *Measurement of absolute hydrogen dissociation in a diamond deposition system*. Physics Letters A, 1994. **194**(1-2): p. 119-123.
36. Childs, M.A., et al., *Atomic and radical densities in hot filament diamond deposition system*. J. Chem. Phys., 1996. **104**(22): p. 9111-9119.
37. Hsu, W.L., *Mole fractions of H, CH₃, and other species during filament-assisted diamond growth*. Applied Physics Letters, 1991. **59**(12): p. 1427-1429.
38. Hirmke, J., et al., *Gas-phase characterization in diamond hot-filament CVD by infrared tunable diode laser absorption spectroscopy*. Vacuum, 2006. **80**(9): p. 967-976.
39. Gicquel, A., et al., *Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD*, in *Comprehensive Hard Materials*2013.
40. Kondoh, E., et al., *Experimental and calculational study on diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**(2): p. 705-711.
41. Hassouni, K., F. Silva, and A. Gicquel, *Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(15): p. 153001.
42. Goodwin, D.G., *Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(11): p. 6895-6906.
43. Haubner, R. and B. Lux, *Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art*. Diamond and Related Materials, 1993. **2**(9): p. 1277-1294.
44. Kobashi, K., et al., *Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical vapor deposition : Morphology and growth of diamond films*. Physical Review B, 1988. **38**(6): p. 4067-4084.
45. Silva, F., et al., *Electromagnetic modelling of a microwave cavity used for the deposit of amorphous carbon films on the inner wall of PET bottles*. Diamond and Related Materials, 2007. **16**(4-7): p. 1278-1281
46. Vandeveld, T.C.S., et al., *Cutting applications of DLC, hard carbon and diamond films*. Surface & Coatings Technology, 1999. **113**(1-2): p. 80-85.
47. Tallaire, A., et al., *Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films*. physica status solidi (a), 2005. **202**(11): p. 2059-2065.

48. Bundy, F.P., et al., *MAN-MADE DIAMONDS*. Nature, 1955. **176**(4471): p. 51-55.
49. Belmonte, M., et al., *Wear resistant CVD diamond tools for turning of sintered hardmetals*. Diamond and Related Materials, 2003. **12**(3-7): p. 738-743.
50. Butler, J.E., et al., *Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009. **21**(36): p. 364201.
51. Goodwin, D.G., *Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(11): p. 6888-6894.
52. Celi, F.G., D. White Jr, and A.J. Purdes, *Effect of residence time on microwave plasma chemical vapor deposition of diamond*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(10): p. 5636-5646.
53. Celi, F.G., D. White, Jr., and A.J. Purdes, *Deposition of smooth, oriented diamond films using microwave plasma chemical vapor deposition*, in *Thin Solid Films*, T.I.I.D.T.X.U.S.A. Central Res. Lab, Editor 1992: Switzerland. p. 140-9.
54. Kröger, R., et al., *Enhanced Diamond Film Growth by Hot-Filament CVD Using Forced Convection*. Physica Status Solidi (a), 1996. **154**(1): p. 33-42.
55. Schäfer, L., M. Höfer, and R. Kröger, *The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 2006. **515**(3): p. 1017-1024.
56. Tallaire, A., et al., *Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters*. Diamond and Related Materials, 2005. **14**(3-7): p. 249-254.



Chapitre V : Multi-injection



Table des matières

1.	INTRODUCTION	225
2.	COMPARAISON INJECTION STANDARD ET INJECTION DIT « PLASMA ».....	226
3.	DESIGN DE NOUVELLES CONFIGURATIONS	231
3.1.	INTRODUCTION.....	231
3.1.1.	<i>Maillage</i>	234
3.2.	EFFET D'UNE INJECTION SEPARÉE ENTRE L'HYDROGENE ET LE METHANE.....	235
3.2.1.	<i>Introduction</i>	235
3.2.2.	<i>Simulations fluide</i>	236
3.2.3.	<i>Résultats expérimentaux</i>	242
3.2.4.	<i>Conclusion</i>	246
3.3.	EFFET DE L'AUGMENTATION DU NOMBRE D'INJECTEURS.....	249
3.3.1.	<i>Introduction</i>	249
3.3.2.	<i>Simulations fluides</i>	252
3.3.3.	<i>Résultats expérimentaux</i>	258
3.3.4.	<i>Conclusion</i>	261
3.4.	EFFET DE L'AUGMENTATION DU DEBIT EN CONFIGURATION MULTI-INJECTION.....	263
3.4.1.	<i>Introduction</i>	263
3.4.2.	<i>Simulations « fluides »</i>	263
3.4.3.	<i>Résultats expérimentaux</i>	269
3.4.4.	<i>Conclusion</i>	272
3.5.	ANALYSE GLOBALE.....	274
4.	CONCLUSION	282



1. Introduction

Après la validation du modèle dans le chapitre III, nous avons comparé les résultats expérimentaux et ceux issus des simulations pour plusieurs paramètres (couple pression/puissance, teneur en méthane,...) dans le chapitre IV. Les résultats en 2D montrent la formation d'une gaine à forte teneur en radical méthyle autour de la décharge dans la zone de température centrée à 1650K avec un maximum dans la pré-décharge dû à la présence de méthane frais dans cette zone. Les résultats montrent également la production très importante d'atomes d'hydrogène dans le plasma, atomes qui diffusent jusqu'à la surface du diamant.

Ces résultats nous ont amené à des réflexions sur des actions possibles afin d'accroître à la surface du diamant les densités des espèces clés pour la croissance du diamant.

Une des possibilités est d'accroître l'apport de méthane frais près du substrat en tentant de déplacer le maximum de la pré-décharge (voir « zone2 » dans la Figure 1) près de l'interface plasma/surface (voir « zone2' »). Ainsi, une option est d'injecter les gaz près du substrat ce qui conduira à l'augmentation de la densité de méthane à l'interface plasma/surface. Par ailleurs, en utilisant des débits conséquents, on peut aussi penser que les gaz frais déplaceront la zone où la température est de 1650K plus près de la surface.

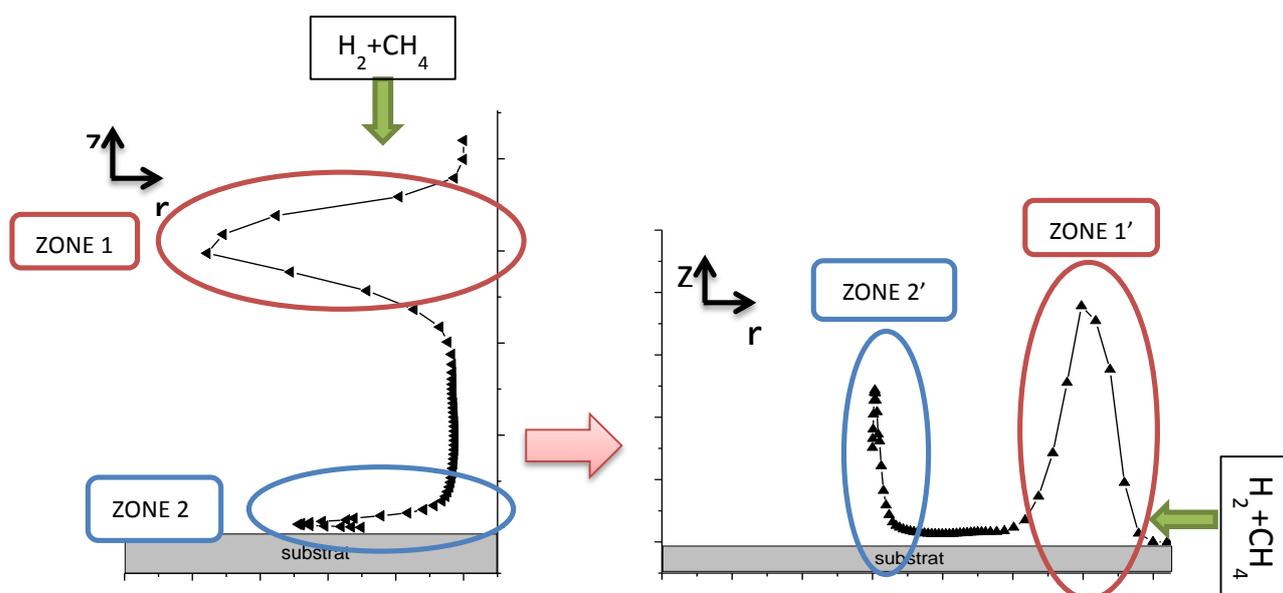


Figure 1: Schématisation de l'influence d'une injection au niveau de l'interface plasma/surface sur la densité du radical méthyle.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il faut toujours travailler à haute densité de puissance (couple pression/puissance) afin d'avoir un plasma très énergétique et de fortes températures de gaz et en conséquence une haute densité d'hydrogène atomique. Pour accroître la densité d'hydrogène atomique à la surface, il serait intéressant de réduire la couche limite de diffusion à l'interface plasma/surface en injectant de très forts flux perpendiculairement au substrat. Cette proposition, bien que très intéressante, n'est cependant pas accessible dans le cadre de cette thèse compte tenu de nos capacités expérimentales.

2. Comparaison injection standard et injection dit « plasma »

Pour étudier l'influence de la position de l'injection et du pompage des gaz sur la croissance des films de diamant, nous avons entrepris des simulations 3D. En effet le positionnement réel de l'injection des gaz présente une dissymétrie (voir figure 3 du chapitre II) et les simulations 3D permettent d'intégrer des effets qui ne peuvent pas être pris en compte par des calculs en une ou deux dimensions (1D, 2D).

Nous avons développé un code 3D sur la base du modèle 2D développé et validé dans le chapitre III (schéma cinétique, hydrodynamique, thermique,...). Deux configurations ont été modélisées et sont schématisées sur la Figure 2. Il s'agit d'une configuration avec injection du mélange gazeux H_2/CH_4 vers le haut (dénommée ici injection standard) et d'une injection au niveau du substrat (dénommée ici injection plasma). Nos calculs sont réalisés à haute densité de puissance (200 hPa/ 3000W), avec une teneur en méthane de 5% et un débit total du mélange gazeux de 500 sccm.

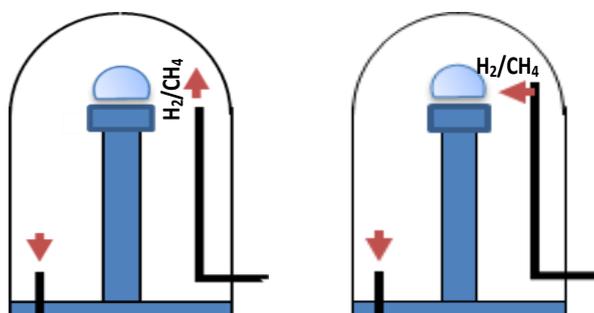


Figure 2: Schématisation des configurations injection standard (à gauche) et injection plasma (à droite).

En partant de la même source thermique que celle décrite par la simulation 2D, nous obtenons pour l'injection standard, les distributions de la température du gaz (T_g) et des densités d'hydrogène atomique, du méthane, du radical méthyle, de l'acétylène et de la vitesse du gaz dans la géométrie réelle du réacteur, représentées sur la

Figure 3.

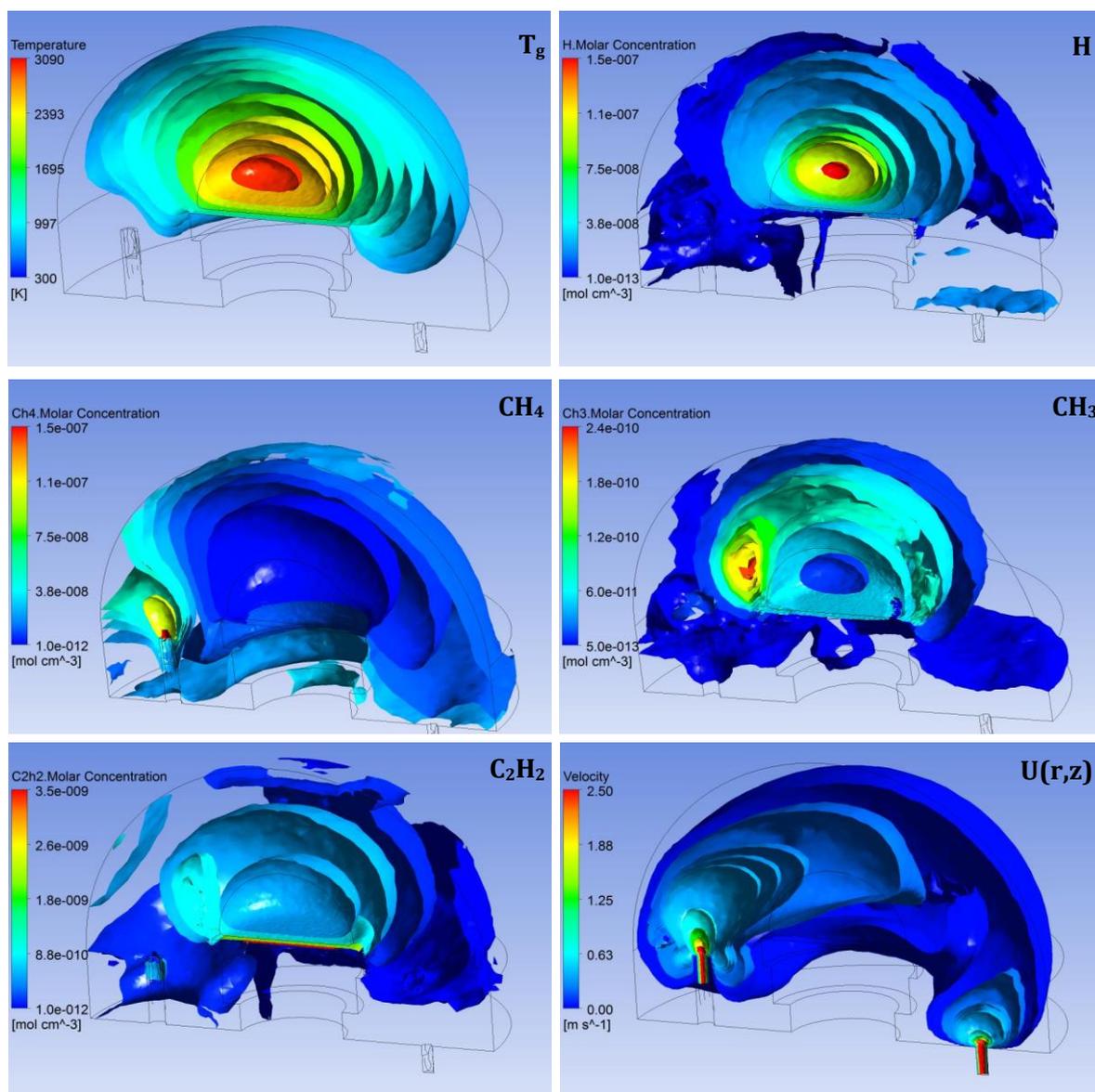


Figure 3: Résultats de la simulation fluide 3D montrant la distribution spatiale (iso-valeurs) de T_g , $[H]$, $[CH_4]$, $[CH_3]$, $[C_2H_2]$ et la vitesse du gaz pour la configuration « injection standard » (200mbar/équivalent 3000W, 5% CH_4 , 500sccm).

Nous remarquons que la distribution de la température est asymétrique et qu'elle n'est influencée que très localement par le débit du gaz injecté. Ce résultat est en accord avec les valeurs des nombres de Rayleigh, qui indiquent que le champ de vitesse d'écoulement a peu d'influence sur la distribution de température du gaz. La température au cœur du plasma est en accord avec celle obtenue par le modèle 2D auto-cohérent [1], le code 2D de cette thèse, et le code 1D du LSPM.

La distribution de densité de l'hydrogène atomique suit de très près le profil de température, comme prévu, ceci du fait que H est principalement produit par dissociation thermique de H₂ à haute densité de puissance (voir chapitre III) [2-5]. La densité de H dans le centre de plasma ($[H] \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) est en parfait accord avec les résultats issus du modèle 1D [2-5], et le code 2D de cette thèse.

La distribution de la densité de CH₄ est asymétrique avec, bien sûr, un maximum prononcé dans le voisinage de l'entrée du gaz. Loin de cette zone, la concentration de méthane est plus élevée près des parois de quartz. Au centre du plasma la conversion du méthane est presque complète principalement en acétylène.

On observe un renforcement de la densité de CH₃ entre la zone d'entrée et la périphérie de plasma, comme ceci a été observé dans les simulations plasma précédemment au LSPM [3, 6-9] (voir Figure 27 chapitre III). Cette augmentation est principalement due à un enrichissement local en CH₄ près de cette zone. Nous remarquons aussi la présence d'une couche de radical méthyle (CH₃) entourant le plasma, également trouvée dans la simulation 2D illustrée dans la Figure 26 dans le chapitre III et précédemment au LSPM [3, 6-8], correspondant à une zone où la température est optimale pour la production de CH₃ (c.-à-d. pour des température comprises entre 1200 et 2200 K avec un optimum à 1650 K [8]).

La densité de l'acétylène est maximale à la surface du substrat, ce qui est en accord avec les résultats précédents de modélisation plasma (voir Figure 27 chapitre III). Nous relevons que cette augmentation a lieu dans la même zone de maximum de CH₃ (c'est à dire près du substrat). Ce résultat, compatible avec les résultats illustrés dans la Figure 6 du chapitre III, montre clairement que, dans cette zone le sort de CH₃ est lié à celui de CH₄ qui est lié à celui de C₂H₂.

La vitesse du gaz est plus importante à l'entrée (≈ 3 m/s) et diminue très rapidement avec la distance. Au centre du plasma, elle n'est que d'environ 0,1 m/s. Mais près de la sortie de pompage, le gaz s'accélère à nouveau. Ces résultats semblent indiquer que la convection naturelle n'a pas une grande influence sur les espèces chimiques produites dans le réacteur, cela étant en accord le nombre de Rayleigh (voir chapitre II).

Le profil de température dans le fluide n'est pas influencé par le profil de vitesse (sauf près de l'injection du mélange gazeux), cela étant là encore en accord avec le nombre de Prandtl (voir chapitre II).

La présence d'un maximum de CH_3 sur le côté du substrat (voir

Figure 3) est d'une part due à un effet de proximité de l'injection de CH_4 et d'autre part, au refroidissement local du mélange gazeux entrant (voir à gauche des figures), conduisant à une augmentation très locale de la production de CH_3 .

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons modifié la configuration du tube d'injection afin d'introduire le gaz radialement, vers le plasma (voir configuration « plasma » dans Figure 4). De plus nous avons introduit le mélange gazeux à travers une ouverture de 1 mm de diamètre (contre 4 mm en injection standard) ce qui nous permet d'augmenter la vitesse du gaz à l'injection avec le même débit en comparaison. Une comparaison des distributions de températures de gaz, ainsi que des densités d'hydrogène atomique, et du radical méthyle des deux configurations géométriques est représentée sur la Figure 4. On observe clairement que l'asymétrie du champ de température est plus prononcée par rapport à la configuration standard et qu'un refroidissement important du côté de l'entrée existe, alors que la température au centre du plasma reste inchangée. Cette asymétrie est aussi observée sur le profil de densité d'hydrogène atomique. Ce changement de tendance est visible expérimentalement sur la forme du plasma qui semble être « soufflé » par le flux de gaz entrant, comme une flamme de bougie soufflée.

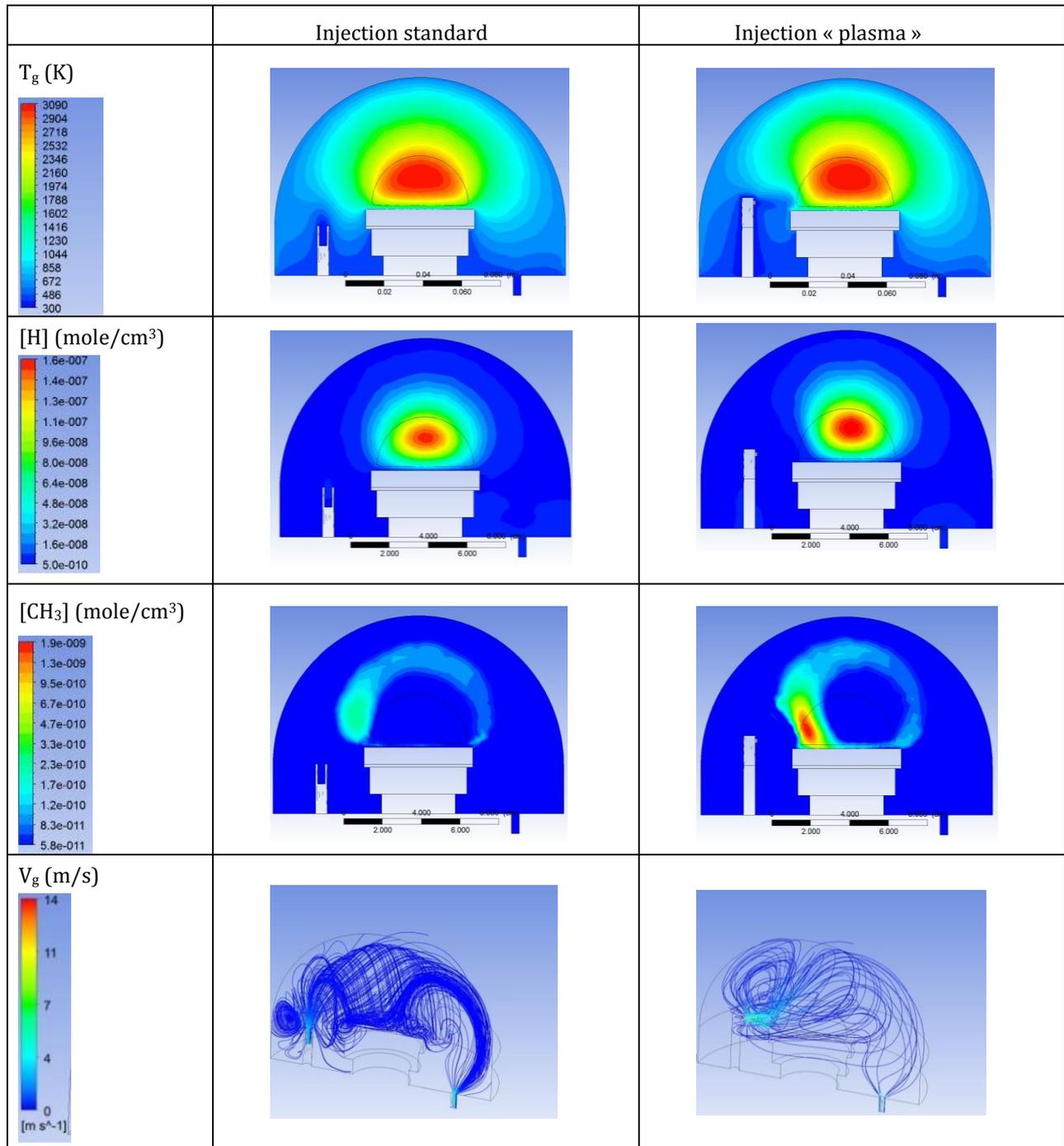
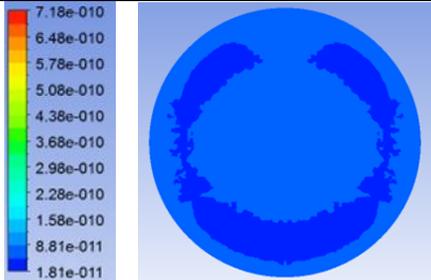
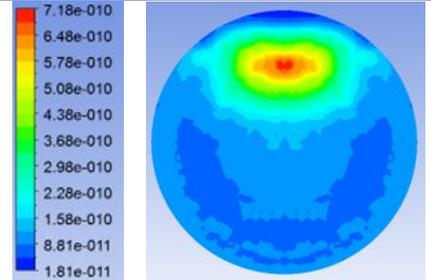


Figure 4: Résultats de la simulation fluide 3D exposant la distribution spatiale de T_g , $[H]$, $[CH_4]$, $[CH_3]$, $[C_2H_2]$ et de la vitesse du gaz pour les deux configurations (200mbar/équivalent 3000W, 5% CH_4 , 500sccm).

Le plus impressionnant effet est visible sur la distribution de CH_3 . En effet sa densité maximale (située à 1650 K) est déplacée plus près du porte-substrat, et sa valeur est multipliée par un facteur de 10. Expérimentalement, nous avons observé que la vitesse de

croissance d'un film de diamant monocristallin (substrat monocristallin de $3 \times 3 \text{ mm}^2$, situé au centre du porte-substrat [10]) a été doublée lorsque l'on passe de la configuration standard à la configuration « injection plasma ». Ce résultat s'explique clairement par les résultats de la simulation 3D.

Tableau 1: comparaison de la répartition spatiale de $[CH_3]_s$

Paramètre configuration	Répartition spatiale de la concentration molaire du radical méthyle (mole/cm^3)	Vitesse de dépôt ($\mu\text{m}/\text{h}$)	Diamètre de l'injection (mm)
Configuration A Injection standard		7.2	1
Configuration B Injection plasma		20.4	4

3. Design de nouvelles configurations

3.1. INTRODUCTION

Après ce premier calcul, plusieurs modifications ont été introduites. Notamment nous avons amélioré la qualité du maillage et procéder à un plus grand raffinement de ce dernier. Nous avons également amélioré notre connaissance des conditions limites.

Les premiers résultats obtenus nous ont motivé à chercher des solutions pour d'augmenter la vitesse de croissance des films de diamant à l'aide d'un changement de la façon d'injecter et de pomper. En effet, l'hydrodynamique, bien que longtemps négligée dans les réacteurs à plasma micro-ondes, ne plus être négligée.

L'optimisation du rendement de notre réacteur par la voie de l'hydrodynamique comporte plusieurs étapes :

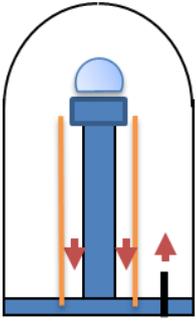
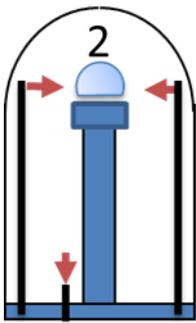
- 1- La première étape consiste à comprendre, à partir des résultats de la configuration « injection plasma » lequel des deux effets (refroidissement local ou enrichissement en méthane) est le plus important sur la vitesse de croissance du diamant. Pour cela nous avons mis en œuvre une expérience qui consiste à séparer l'injection de l'hydrogène (« CONFIG3 ») de celle du méthane (« CONFIG4 ») au niveau de l'interface plasma surface (voir Tableau 2).

Tableau 2: Schématisation des différentes configurations de l'étape 1 de notre étude.

Nom de la configuration	CONFIG3	CONFIG4
Schématisation		

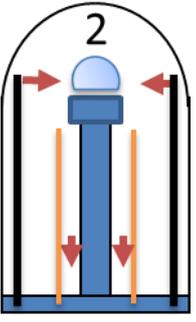
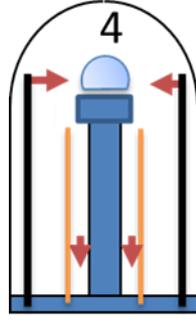
- 2- Des observations expérimentales montrent que travailler à haut débit de gaz (>380 sccm) avec une configuration « plasma » souffle le plasma. L'idée est de partager le débit de gaz total (500 sccm) sur plusieurs injecteurs. Nous avons donc partagé le débit sur deux tubes d'injection (voir « CONFIG6 » dans le Tableau 3). De plus, nous avons ajouté un tube de pompage (voir « CONFIG5 » dans le Tableau 3) dans le but de contraindre le gaz présent dans le bas du réacteur à remonter dans la zone réactive du réacteur avant de sortir.

Tableau 3: Schématisation des différentes configurations de l'étape 2 de notre étude.

Nom de la configuration	CONFIG5	CONFIG6
Schématisation		

- 3- La troisième étape consiste à combiner la multi-injection avec le tube de pompage (voir « CONFIG7 » dans le Tableau 4) puis à augmenter le nombre d'injecteurs (voir « CONFIG8 » dans le Tableau 4).

Tableau 4: Schématisation des différentes configurations de l'étape 3 de notre étude.

Nom de la configuration	CONFIG7	CONFIG8
Schématisation		

- 4- La dernière étape consiste à augmenter le débit total de 500 sccm à 1000 puis 1500 sur une configuration de quatre injecteurs (voir « CONFIG8 » et « CONFIG9 » dans le Tableau 5).

Tableau 5: Schématisation des différentes configurations de l'étape 3 de notre étude.

Nom configuration	CONFIG9	CONFIG10
Schématisation		

L'impact des changements de configurations sur la température du gaz ainsi que sur les densités de H et CH₃ sera présenté en fonction de r pour deux positions selon l'axe z à 20 mm et 0.5 mm du substrat (voir Figure 5)

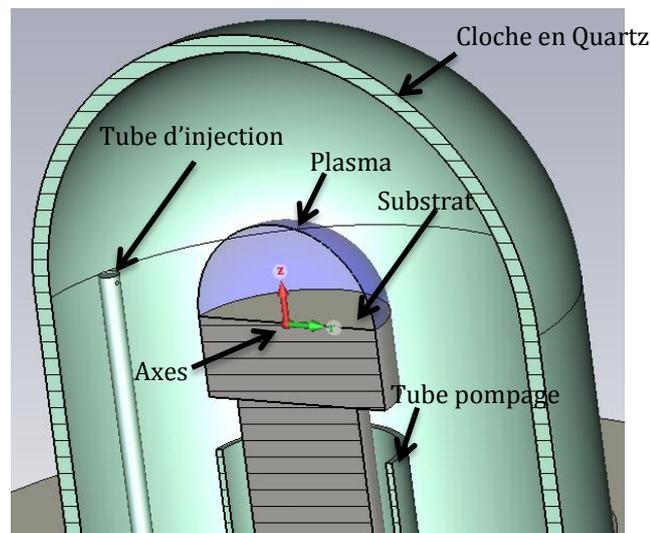


Figure 5: Schématisation 3D de la position de l'injecteur par rapport au substrat.

3.1.1. Maillage

Une étape clé pour la modélisation en CFD est la création du maillage. Elle est bien connue pour avoir une influence non négligeable sur la précision des résultats. Un maillage fin avec une bonne qualité doit être réalisé en raison de l'existence de zones à très fort gradient de température de gaz. Pour pouvoir utiliser toutes les configurations possibles, nous avons utilisé cette fois-ci tout le volume sous la cloche. L'augmentation du volume de

calcul a sollicité une amélioration du maillage pour conserver des temps de calcul raisonnables.

La Figure 6 montre le domaine de calcul ainsi que son maillage. L'histogramme qui représente la répartition des cellules par rapport à leurs rapports de forme, montre une très bonne qualité du maillage (voir chapitre II). Un maillage non-structuré de 491 560 cellules a été adopté dans notre cas.

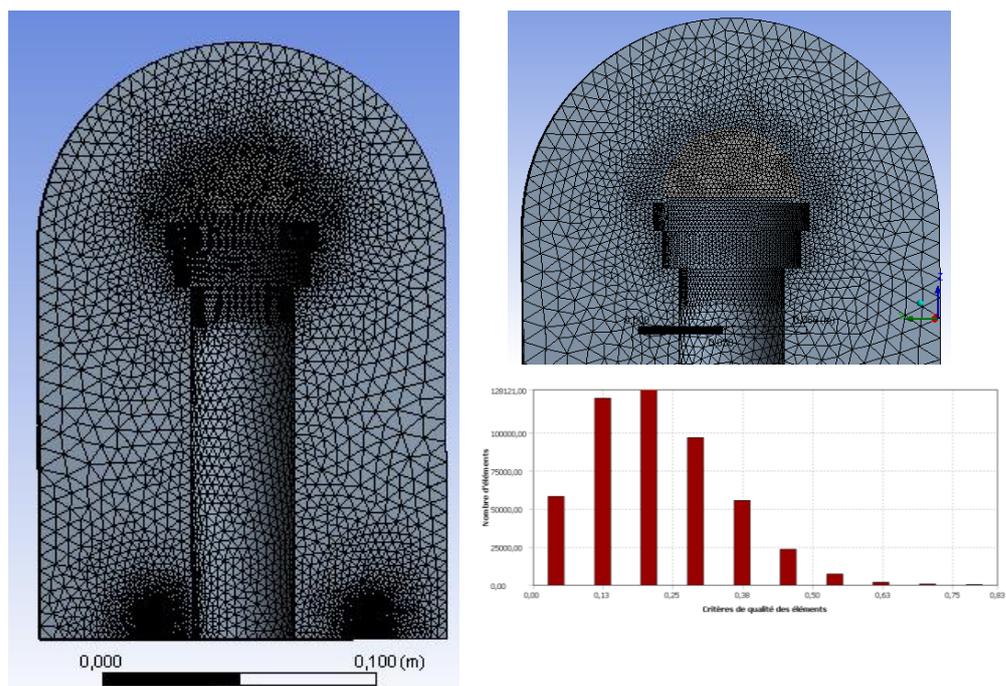


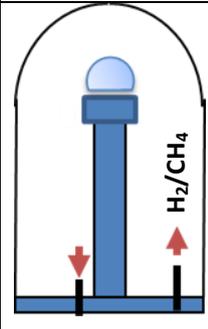
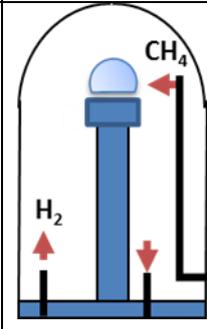
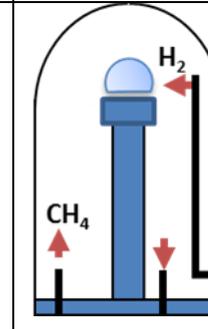
Figure 6: Maillage du domaine de calcul pour une injection standard ainsi que la qualité du maillage.

3.2. EFFET D'UNE INJECTION SEPARÉE ENTRE L'HYDROGÈNE ET LE METHANE

3.2.1. Introduction

Nous avons tenté d'analyser l'effet d'une injection séparée de l'hydrogène et du méthane sur la vitesse de croissance ainsi que sur la qualité cristalline des dépôts. Comme cela est schématisé dans le Tableau 6, trois configurations ont été simulées : (1) l'injection de l'hydrogène par injection directe vers le plasma à la hauteur du substrat de diamant et le méthane en bas du réacteur (voir « CONFIG4 » dans le Tableau 6). (2) En injectant le méthane à hauteur du substrat et le l'hydrogène en bas du réacteur (voir « CONFIG3 » dans Tableau 6). Ces deux configurations ont été comparées à une configuration dite standard (voir « CONFIG1 » dans Tableau 6).

Tableau 6: Schématisation des différentes configurations modélisées pour l'étude de l'injection séparée.

Nom de la configuration	CONFIG1	CONFIG3	CONFIG4
Schématisation			

Nous avons effectué une simulation de ces différentes configurations afin de prédire les meilleures conditions de dépôt du diamant.

Expérimentalement, plusieurs modifications ont été apportées sur le réacteur BJS150 afin de pouvoir réaliser ces expériences et les comparer avec les résultats de simulation.

3.2.2. Simulations fluide

Les simulations sont effectuées pour les conditions de pression de 200 hPa et une puissance de 3000W avec un débit total de 500 sccm (475 sccm pour l'hydrogène et 25 sccm pour le méthane), et une température de substrat de 1123 K.

Les simulations avec injection du méthane au niveau du substrat (configuration « CONFIG3 ») montrent que la vitesse du gaz au niveau du plasma, ainsi que la température du gaz restent sensiblement les mêmes par rapport à une injection standard (voir « CONFIG1 » dans la Figure 9). Nous remarquons cependant sur la Figure 7 une légère diminution de la densité d'hydrogène atomique due à une légère diminution de la température du gaz. Nous observons aussi une légère diminution de la densité du radical méthyle (voir Figure 7 et Figure 10). La densité de l'acétylène est aussi plus faible au centre du plasma et près du substrat par rapport à une configuration standard.

Sur la Figure 9, nous observons une grande augmentation de la vitesse du gaz avec la configuration « CONFIG4 ». Cette augmentation de la vitesse du gaz provoque une grande dysmétrie de la répartition spatiale de la température du gaz.

Sur la Figure 7, nous rapportons les valeurs de température du gaz (T_g) et de la densité des espèces H, CH_3 et CH_4 en fonction de l'axe r et à 20 mm du substrat ($z=20\text{mm}$). Nous observons une grande augmentation de la densité de CH_3 pour la configuration « CONFIG4 » du côté de l'injection par rapport à la configuration standard « CONFIG1 » (CH_3 passe de $4,61 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour « CONFIG1 » à $1,72 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ « CONFIG4 » à $r=-15\text{mm}$). Cette augmentation est une combinaison de deux facteurs. Le premier facteur est la diminution drastique de la température (T_g passe de 3100K pour « CONFIG1 » à 2850K « CONFIG4 » à $r=-15\text{mm}$). Le deuxième facteur est le transport convectif qui est plus important que le transport par diffusion entre l'injection et le centre du substrat pour la configuration « CONFIG4 » ($Pe_H \gg 1$ voir Tableau 18). Le transport par convection permet de transporter le méthane plus efficacement vers le plasma et conduit aussi à une diminution de la température du gaz. Ces deux paramètres ont ainsi permis la création d'une zone de température de gaz (autour de 1650 K) favorable à la création du radical méthyle en périphérie du plasma et en même temps enrichi en méthane précurseur de la formation du radical méthyle.

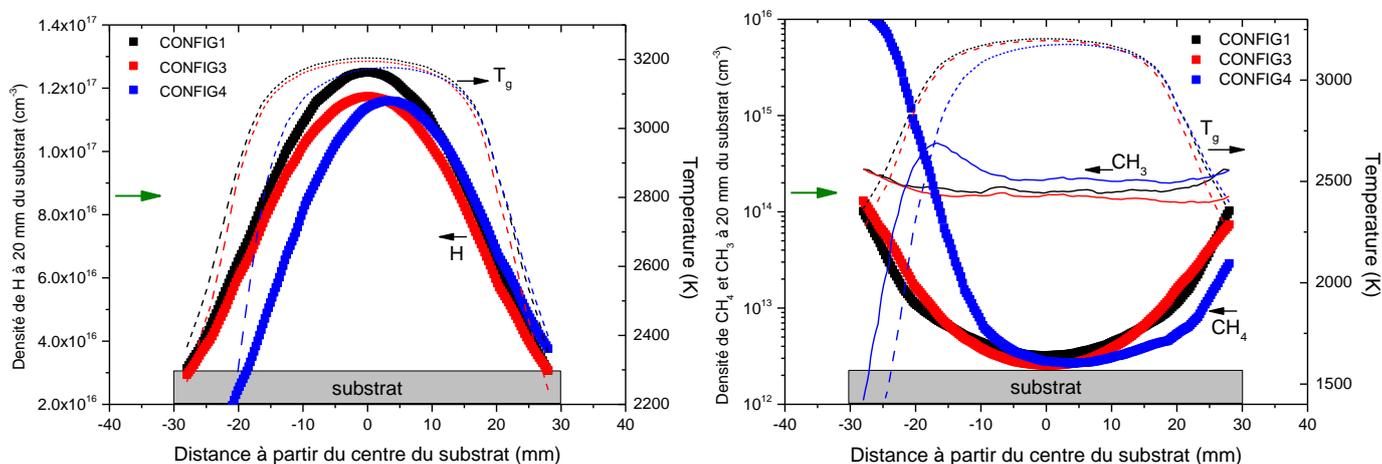


Figure 7: Température du gaz et densité de l'hydrogène atomique (à gauche) et densité du méthane et du radical méthyle (à droite) au cœur du plasma (20 mm du substrat) pour les configurations 1,3 et 4. La flèche verte représente la direction de l'injection H ou CH_4 .

Sur la Figure 8, nous rapportons la densité du radical CH_3 en fonction de l'axe r et à 0,5 mm du substrat ($z=0,5 \text{ mm}$). L'observation de la densité du radical méthyle près de la surface (voir Figure 8) confirme que la configuration « CONFIG4 » doit conduire à une

augmentation de la vitesse de croissance. Néanmoins cela reste relatif en raison du fait que dans la simulation nous ne prenons pas en compte le refroidissement de la surface du substrat qui est observé expérimentalement. On note cependant une forte dissymétrie des densités près du substrat.

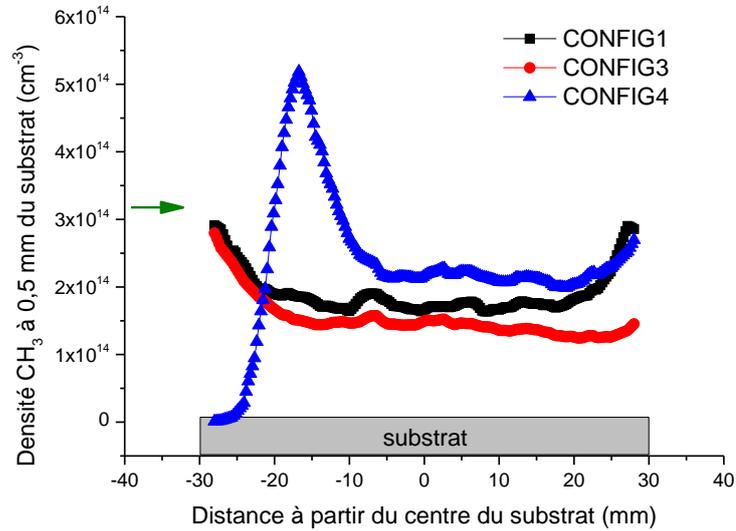
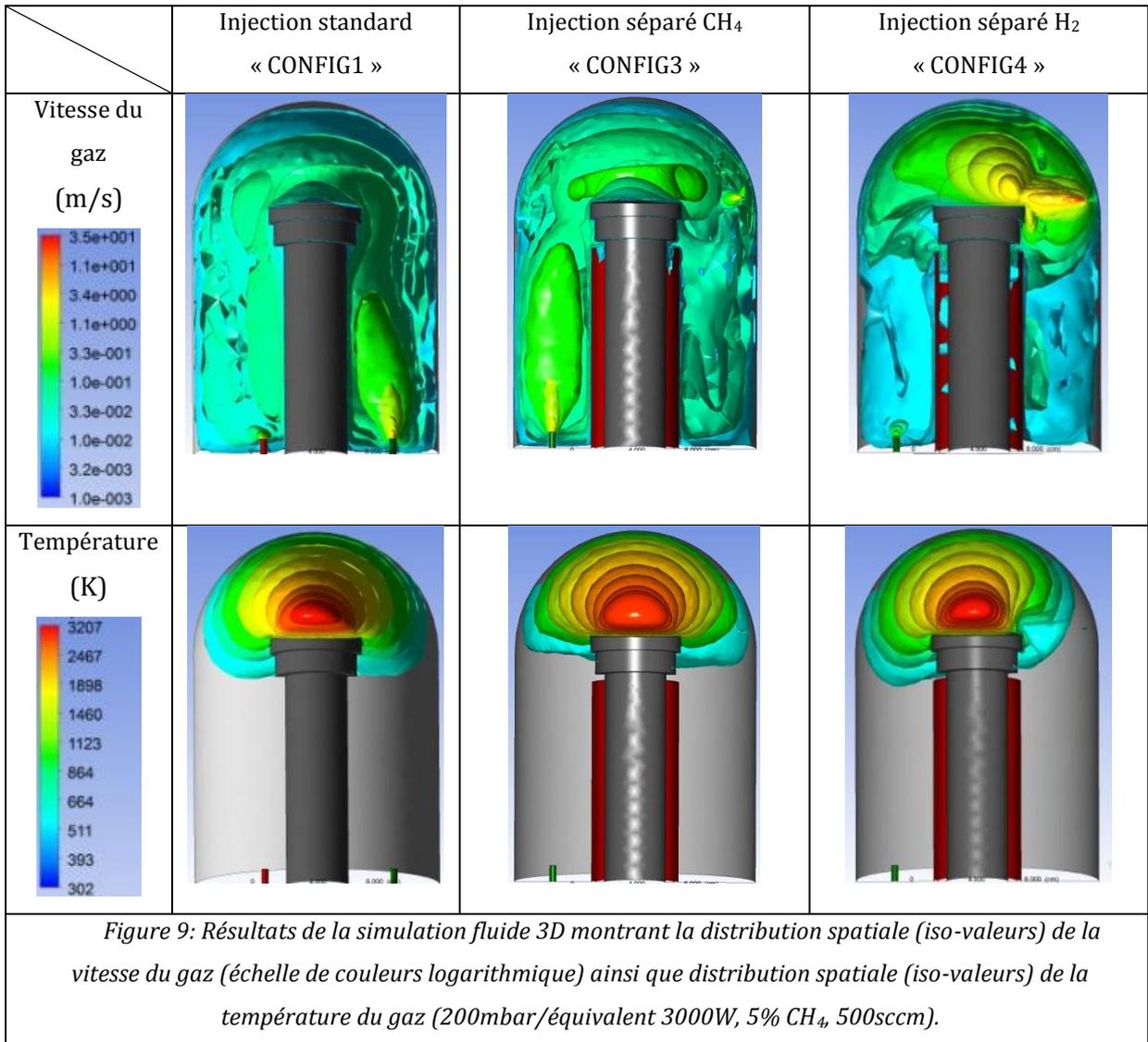


Figure 8: Densité du radical méthyle à 0,5 mm du substrat pour les configurations 1,3 et 4. La flèche verte représente la direction de l'injection CH_4 (CONFIG3) et H (CONFIG4).



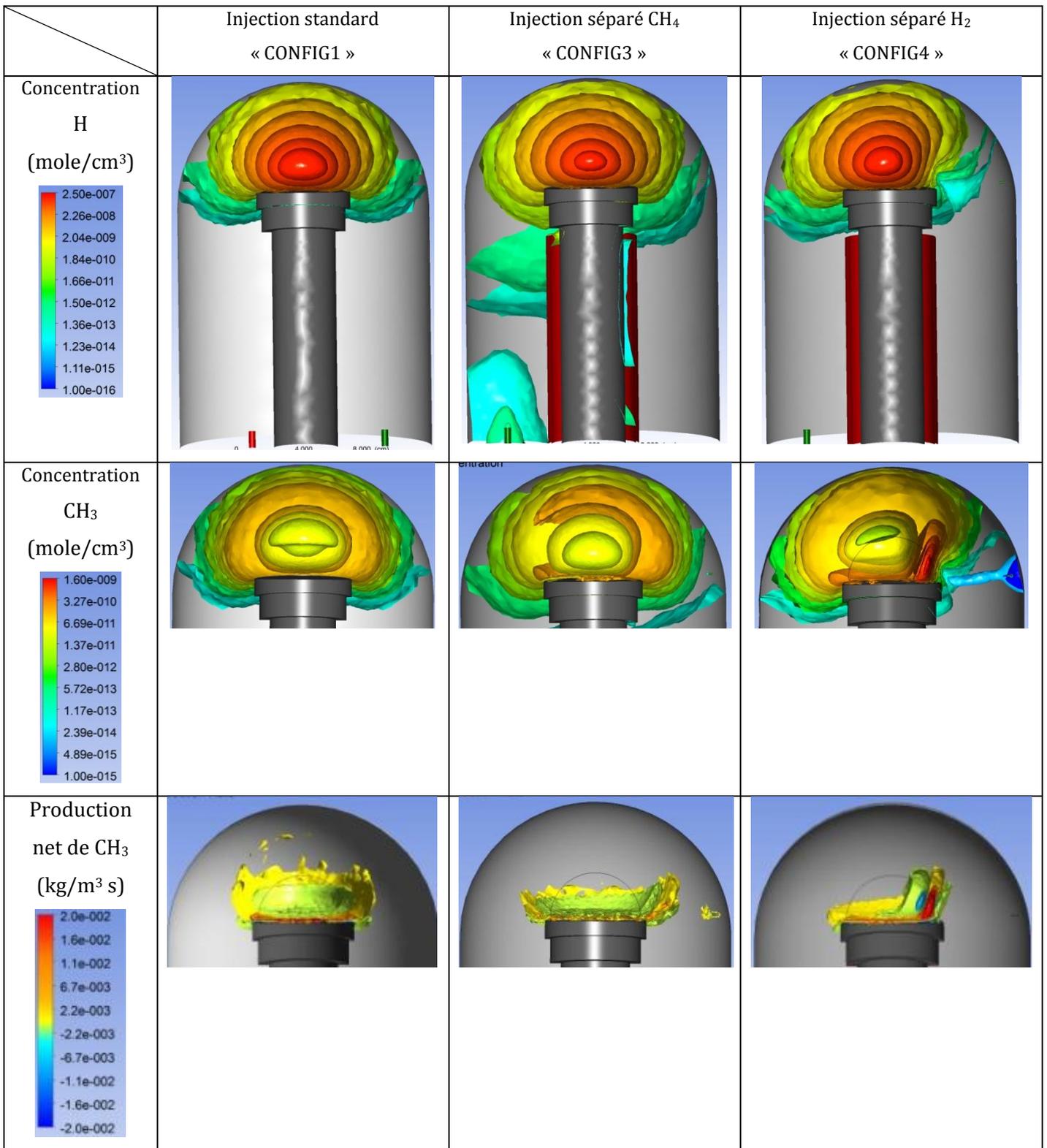
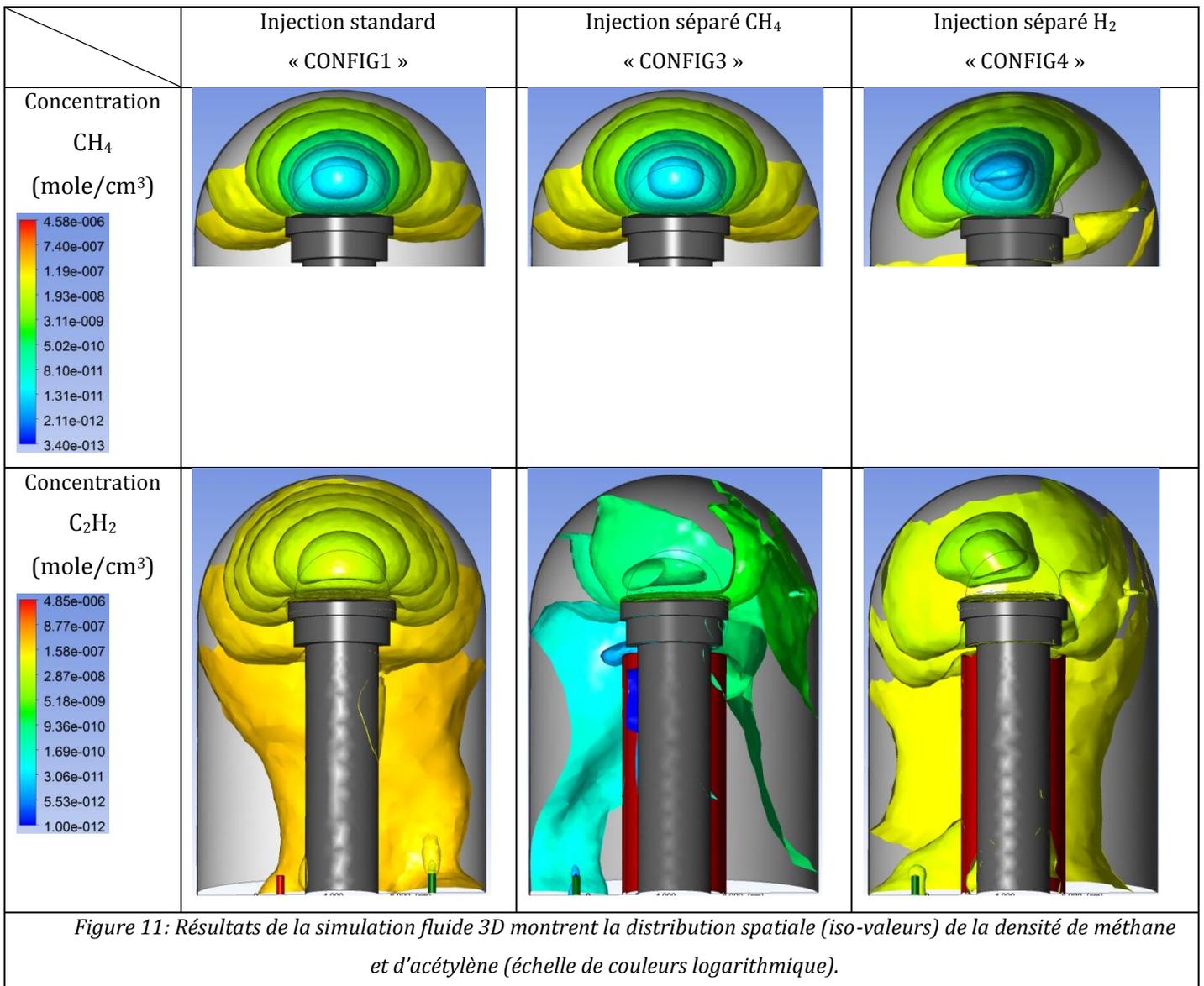


Figure 10: Résultats de la simulation fluide 3D montrent la distribution spatiale (iso-valeurs) de la densité et le taux de production/consommation du radical méthyle ainsi que la densité de l'hydrogène atomique (échelle de couleurs logarithmique) (200mbar/équivalent 3000W, 5% CH₄, 500sccm).



Dans ce chapitre, les vitesses de croissance de diamant sont estimées à l'aide de la loi établie par Goodwin [11] pour la croissance du diamant sur la face (100). Cette loi est valable pour les gammes de pression utilisées dans les réacteurs micro-onde et les réacteurs à filament chaud [4, 5] et pour la gamme de concentrations molaires en surface du radical méthyle (CH_3) variant entre 3×10^{-10} et $10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}$ (2×10^{14} et $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) et des concentrations molaires en surface d'hydrogène atomique (H) variant entre 10^{-11} et $10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$ (6×10^{12} et $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), elle s'exprime sous la forme :

$$V_{(\text{croissance})} = k_{(T_s)} \times \frac{[\text{CH}_3]_s [\text{H}]_s}{5 \cdot 10^{-9} + [\text{H}]_s} \quad 5.1$$

Avec

$[\text{CH}_3]_s$: Concentration molaire du radical méthyle à la surface du diamant (mol.cm^{-3}),

$[\text{H}]_s$: Concentration molaire de l'hydrogène atomique à la surface du diamant (mol.cm^{-3}),

$k_{(T_s)}$: Constante de réaction égale à $1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une température de substrat égale à 1200 K et à 1.35×10^{11} à 1100 K.

3.2.3. Résultats expérimentaux

3.2.3.1. Conditions de travail

Les expériences ont été conduites dans les conditions suivantes:

- Couple puissance micro-ondes/pression : 200 mbar/3 kW ;
- Débit total gazeux : 500 sccm ;
- Température du substrat maintenue à 870°C ;
- Teneur initiale en méthane 5% ;
- Injecteur de 4mm de diamètre pour CONFIG1 et CONFIG2 et de 1mm de diamètre au niveau du substrat pour CONFIG3 et CONFIG4 ;
- Temps de croissance : 5heures.

Tableau 7: Schématisation des différentes configurations expérimentales pour l'étude de l'injection séparée en H₂ et CH₄.

Nom de la configuration	CONFIG1	CONFIG2	CONFIG3	CONFIG4
Schématisation				

3.2.3.2. Vitesse de croissance

Les valeurs des vitesses de croissance mesurées sont reportées sur la Figure 12. Nous pouvons constater que la configuration avec une injection directe du méthane au niveau du substrat « CONFIG3 » multiplie la vitesse de dépôt par 1,5 par rapport à la configuration standard. Par contre une injection de l'hydrogène au niveau du substrat « CONFIG4 » divise la vitesse de dépôt par un facteur 1,6 par rapport à la configuration standard « CONFIG1 ».

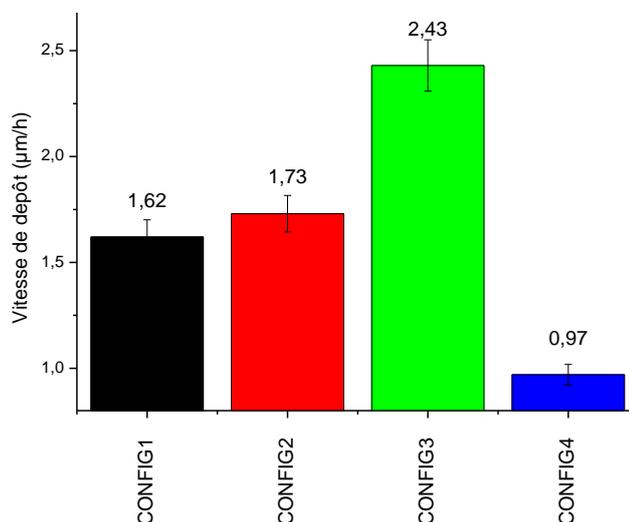


Figure 12: Evolution des vitesses de croissance expérimentales des différentes configurations schématisées dans le Tableau 7.

3.2.3.3. Analyse de la microstructure

Les images au microscope laser (voir Tableau 8) montrent que la morphologie de surface ne change pas pour les trois premières configurations, mais la taille des grains diminue pour la « CONFIG 4 ». Cette diminution est attribuée à la plus faible épaisseur de la couche. Pour cette « CONFIG4 », le film de diamant obtenu sur substrat de silicium est représenté sur la Figure 14. On remarque clairement que le dépôt n'est pas homogène avec l'apparition d'un contraste différent dans la zone qui a été exposée directement à l'injecteur H₂. Nous avons aussi remarqué à l'œil nu une différence de la couleur du substrat due à une non homogénéité de la température du substrat conduisant à terme à une non homogénéité de l'épaisseur.

Le spectre Raman présenté sur la Figure 13 montre une diminution de la qualité des dépôts (apparition de phases graphitiques) plus importante pour la « CONFIG3 » que celle pour la « CONFIG4 ».

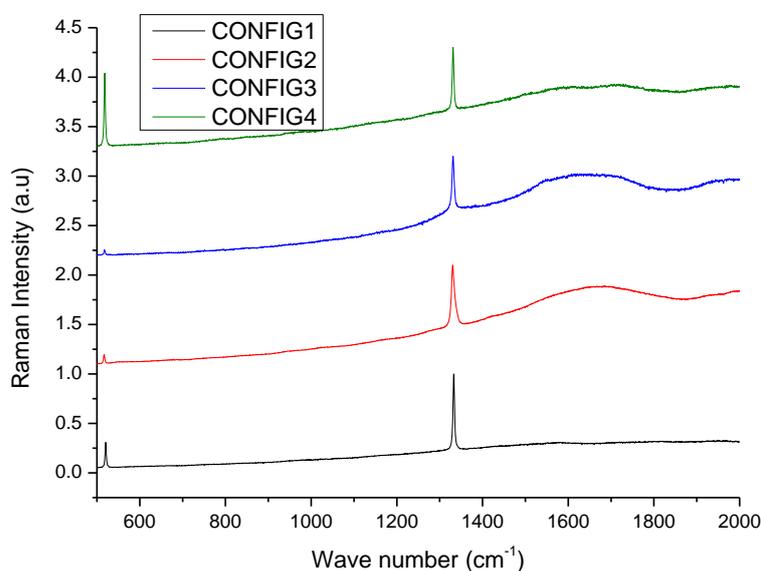


Figure 13: Spectres Raman des films de diamant polycristallin en fonction des différentes configurations : standard et injection séparée.

Tableau 8: Image au microscope Laser de croissance de diamant polycristallin en fonction de différentes configurations.

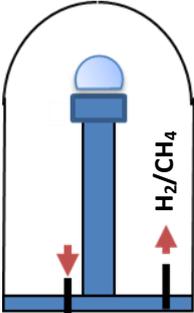
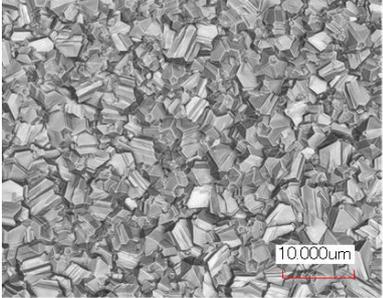
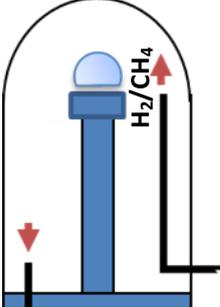
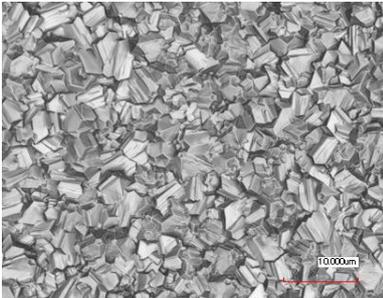
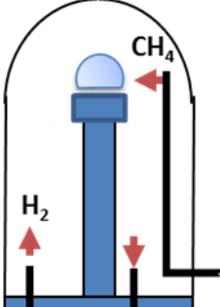
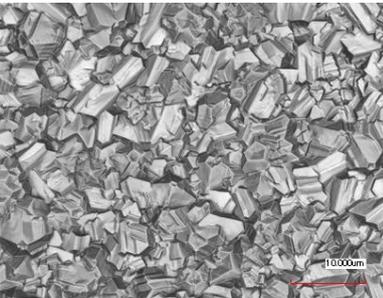
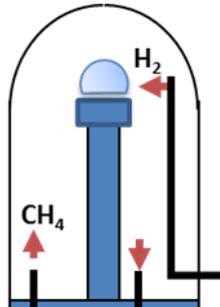
Conditions de synthèse	Microscopie laser (150X)	Vitesse de croissance ($\mu\text{m}/\text{h}$) et épaisseur totale (μm)
<p>CONFIG1 (configuration standard)</p> 		<p>1,62 8,10</p>
<p>CONFIG2</p> 		<p>1,73 8,65</p>
<p>CONFIG3</p> 		<p>2,43 12,15</p>
<p>CONFIG4</p> 		<p>0,97 4,85</p>



Figure 14: Image du substrat de dépôt de la configuration "CONFIG4".

3.2.4. Conclusion

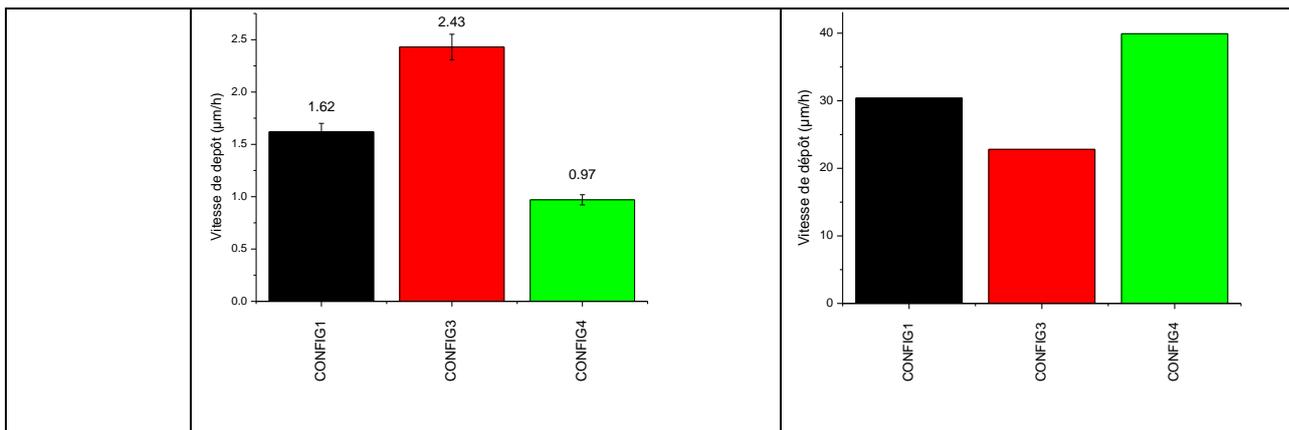
Cette partie de l'étude nous a permis de distinguer les effets du refroidissement et de l'enrichissement en méthane au niveau du substrat par une injection latérale (injection « plasma »). Un grand refroidissement au niveau du substrat induit à la formation d'une zone de température favorable à la production du radical méthyle (voir « CONFIG4 » dans Figure 10). Les prédictions faites à l'aide des simulations montrent une augmentation de la vitesse de dépôt due à une augmentation de la densité de CH_3 près de la surface (voir Tableau 9). Cependant expérimentalement une diminution de la vitesse de croissance est observée (voir Figure 12). Cette diminution est attribuée au refroidissement du substrat du côté injecteur qui est observée expérimentalement. Les résultats de l'analyse Raman montrent en outre une diminution de la pureté en phase diamant. Rappelons que l'injection radiale a aussi tendance à provoquer une diminution de la température du gaz conduisant à une diminution de la densité d'hydrogène.

Expérimentalement nous avons relevé une diminution locale de la température du substrat du côté de l'injection ce qui provoque la non-homogénéité du dépôt de diamant sur la surface du substrat de silicium et une diminution de la vitesse de dépôt (diminution de la fraction de sites ouverts voir Figure 7 chapitre I). Lors de nos expériences, nous avons dû descendre le porte substrat pour augmenter et maintenir la température du substrat égale à 870°C au milieu du substrat. Ce changement a eu pour conséquence que l'injection de H_2 s'est trouvée finalement à un niveau légèrement plus haut que celui du substrat (l'injection de H_2 se situait presque au niveau du centre du plasma). Ceci a forcément provoqué un refroidissement au cœur du plasma.

Les simulations ne montrent pas d'augmentation de la vitesse de dépôt dans le cas d'une injection du méthane à hauteur du substrat en « CONFIG3 » contrairement aux résultats expérimentaux qui montrent une augmentation conséquente (50%) de la vitesse de dépôt (voir Tableau 9). D'abord il faut noter que le calcul de la configuration « CONFIG3 » présente de grande difficulté en termes de convergence ce qui peut influencer la validité des résultats obtenus. D'autre part, lors des expériences, la température du substrat était plus haute que celle de la configuration standard ce qui nous a obligé encore une fois à changer la position du substrat afin de maintenir une température de 870°C. Ces difficultés et différences entre l'expérience et les simulations ont influencé les résultats obtenus.

Tableau 9: Comparaison entre la vitesse de dépôt estimé numériquement et celle expérimentale.

Nom de la configuration	CONFIG1	CONFIG3	CONFIG4																
Schématisation																			
	Densité moyenne de H à la surface du substrat		Densité moyenne de CH ₃ à la surface du substrat																
	<table border="1"> <caption>Densité moyenne de H à la surface du substrat (cm⁻³)</caption> <thead> <tr> <th>Configuration</th> <th>Densité moyenne (cm⁻³)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CONFIG1</td> <td>~3.0 × 10¹⁶</td> </tr> <tr> <td>CONFIG3</td> <td>~2.6 × 10¹⁶</td> </tr> <tr> <td>CONFIG4</td> <td>~2.4 × 10¹⁶</td> </tr> </tbody> </table>		Configuration	Densité moyenne (cm ⁻³)	CONFIG1	~3.0 × 10 ¹⁶	CONFIG3	~2.6 × 10 ¹⁶	CONFIG4	~2.4 × 10 ¹⁶	<table border="1"> <caption>Densité moyenne de CH₃ à la surface du substrat (cm⁻³)</caption> <thead> <tr> <th>Configuration</th> <th>Densité moyenne (cm⁻³)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CONFIG1</td> <td>~1.5 × 10¹⁴</td> </tr> <tr> <td>CONFIG3</td> <td>~1.2 × 10¹⁴</td> </tr> <tr> <td>CONFIG4</td> <td>~2.0 × 10¹⁴</td> </tr> </tbody> </table>	Configuration	Densité moyenne (cm ⁻³)	CONFIG1	~1.5 × 10 ¹⁴	CONFIG3	~1.2 × 10 ¹⁴	CONFIG4	~2.0 × 10 ¹⁴
Configuration	Densité moyenne (cm ⁻³)																		
CONFIG1	~3.0 × 10 ¹⁶																		
CONFIG3	~2.6 × 10 ¹⁶																		
CONFIG4	~2.4 × 10 ¹⁶																		
Configuration	Densité moyenne (cm ⁻³)																		
CONFIG1	~1.5 × 10 ¹⁴																		
CONFIG3	~1.2 × 10 ¹⁴																		
CONFIG4	~2.0 × 10 ¹⁴																		
	Vitesse de croissance expérimentale		Vitesse de croissance moyenne issue de la simulation																



Cette première campagne d'expériences, bien qu'ayant conduit à des aléas, nous a permis de mettre en évidence l'influence exercée par l'écoulement sur la vitesse et sur la qualité cristalline des films de diamant (augmentation de la vitesse de croissance de 1,62 μm/h pour la configuration « CONFIG1 » à 2,43 μm/h pour la configuration « CONFIG 3 » avec le même débit tout en maintenant quasi-identique le spectre Raman donc la qualité).

La comparaison modèle expérience n'étant pas probante (compte tenu des aléas expérimentaux), la simulation ne constitue pas ici un outil prédictif suffisant, et nous nous reposons donc uniquement sur les résultats expérimentaux, pour interpréter les résultats.

D'après les résultats, une solution pour augmenter la densité du radical méthyle à la surface sans diminuer la température du substrat et sans souffler le plasma doit être trouvée. Pour cela nous préconisons de multiplier le nombre d'injecteurs au niveau du substrat afin de diminuer le débit par injecteur et permettre un apport efficace en méthane ainsi que la création d'une zone de température favorable à la création du radical méthyle sans souffler le plasma ou refroidir trop le substrat et le gaz.

Nous avons déduit des expériences réalisées que pour un trou d'injection de 1 mm le débit de gaz ne doit pas dépasser la valeur de 380 sccm par injecteur situé au niveau du substrat afin de ne pas souffler le plasma.

3.3. EFFET DE L'AUGMENTATION DU NOMBRE D'INJECTEURS

3.3.1. Introduction

L'injection directe au niveau du substrat induit une augmentation de la vitesse de dépôt, mais est limitée par le débit de gaz à injecter, en raison du risque de souffler le plasma au-delà de 350 sccm qui conduit à une baisse de la vitesse de dépôt. Pour cela nous avons proposé de diviser le débit total entrant sur plusieurs injecteurs avec une injection au niveau du substrat afin de diminuer la vitesse du gaz.

La mise en place de plusieurs injecteurs devrait permettre d'éviter de souffler le plasma et de maintenir la même température de gaz au cœur du plasma et en conséquence de maintenir la même densité d'hydrogène atomique.

Ces objectifs nous ont poussés à réaliser plusieurs modifications sur le réacteur. À cet effet, le cahier de charge de la mise en place de la multi-injection comprenait plusieurs exigences :

- Réaliser un système qui introduit le minimum de tubes en quartz dans le réacteur pour ne pas perturber le couplage de puissance micro-ondes et éviter le risque de pollution.
- Prise en compte des contraintes thermiques sur les injecteurs.
- Prise en compte des contraintes mécaniques de réalisation.
- Mise en place d'un système qui permet un changement facile du nombre d'injecteurs.
- Obtention d'une vitesse d'écoulement du gaz identique sur tous les injecteurs.

Nous avons réalisé plusieurs simulations « fluides » pour répondre aux exigences du cahier de charge.

La Figure 15 présente une comparaison entre deux configurations d'injection pour optimiser l'homogénéité de la vitesse du mélange gazeux sur tous les injecteurs. Le choix du circuit de canalisation des gaz doit par ailleurs prendre en compte les contraintes mécaniques de réalisation ainsi que les contraintes géométriques dues à un éventuel encombrement (prise en compte des autres pièces du réacteur).

La configuration (a) présente un circuit de gaz avec une première division du flux sur quatre puis sur les douze injecteurs par contre la configuration (b) le flux gazeux est directement divisé par douze.

La configuration (a) représentée sur la Figure 15 montre une meilleure homogénéité de la vitesse du gaz que la configuration (b). Dans la configuration (a) la vitesse maximale du gaz varie de 0.1 à 0.12 m/s et celle de la configuration (b) la vitesse maximale du gaz varie de 0.04 à 0.19 m/s entre les différents injecteurs.

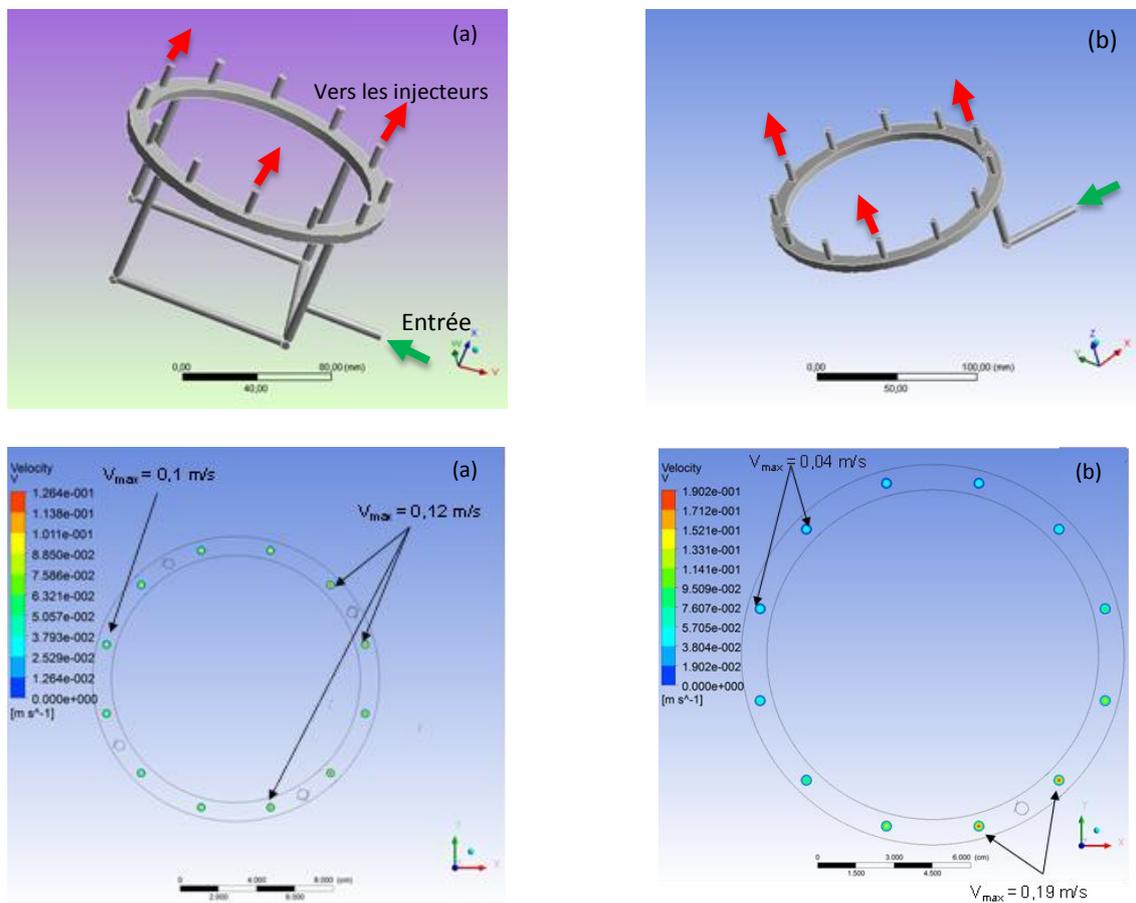


Figure 15: Etude d'amélioration de l'homogénéité de la vitesse du mélange gazeux sur les injecteurs.

Sur la Figure 16 sont présentées les modifications réalisées sur le plateau inférieur de l'enceinte réactionnelle du réacteur. Le plateau d'origine, comporte une seule bride contenant un seul trou pour le pompage et un autre pour le passage de la canne qui porte le substrat. Pour la réalisation du système d'injection, nous avons utilisé deux brides (voir

Figure 16) liées par des écrous, l'étanchéité du vide étant garantie par plusieurs joints toriques.

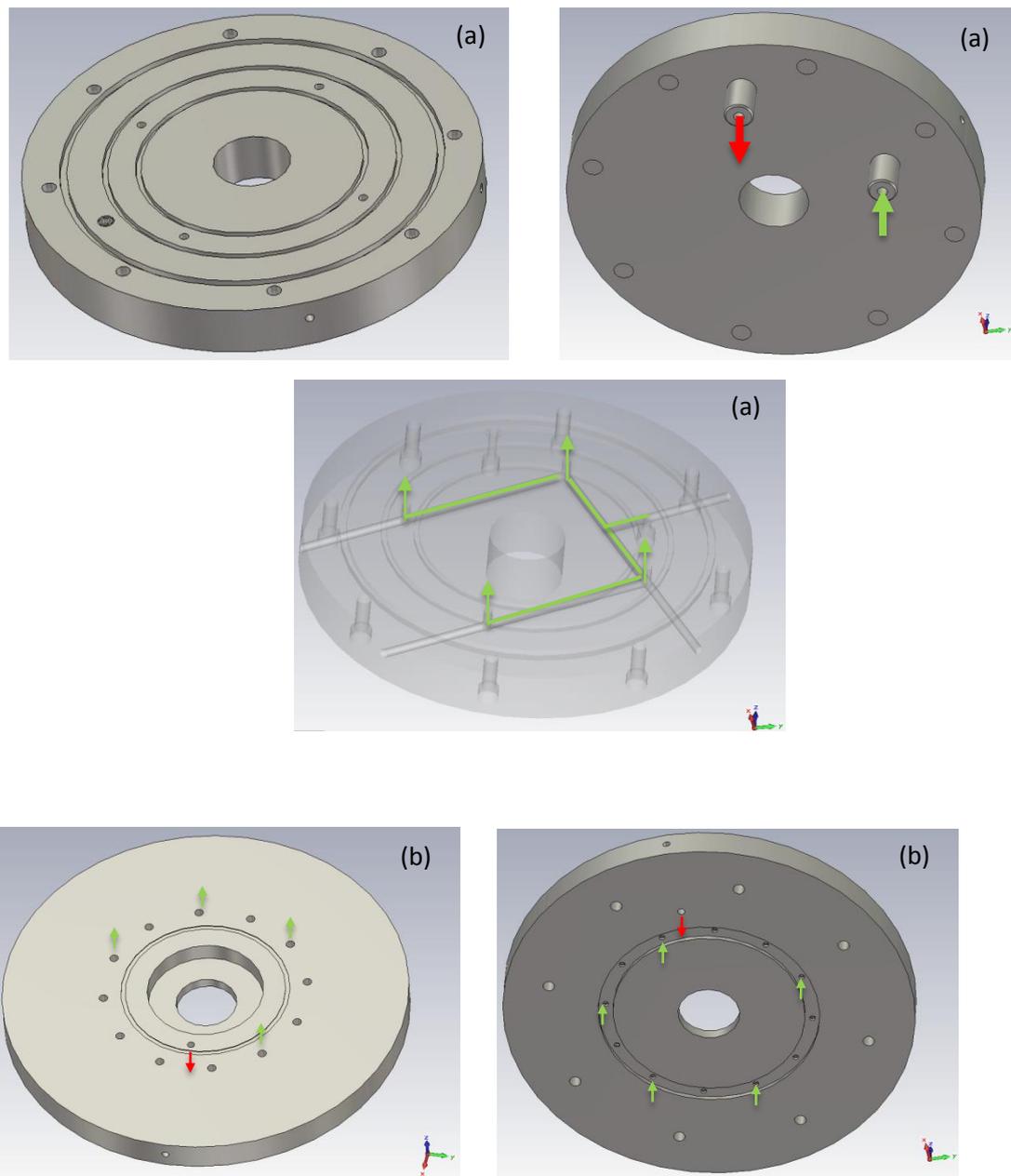


Figure 16: Présentation de la conception de la bride inférieure (a) et de la bride supérieure (b) pour la mise en place du système multi-injection.

Sur la Figure 17 sont représentées les vues d'ensemble avant et après modifications permettant la multi-injection.

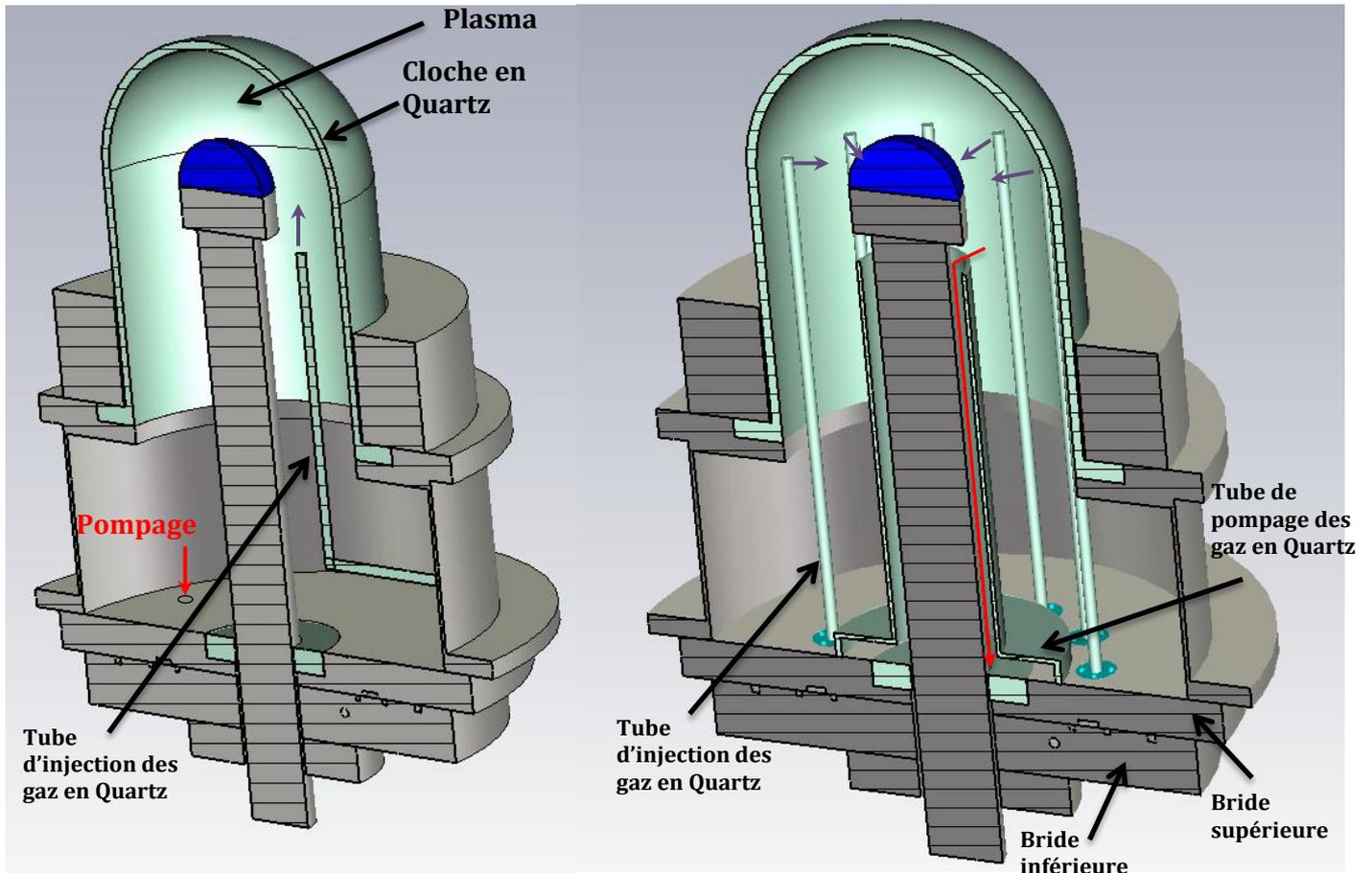


Figure 17: Comparaison entre l'ancien et le nouveau système d'injection et de pompage.

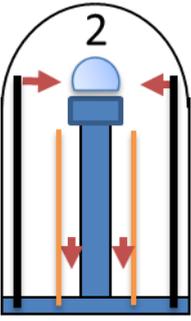
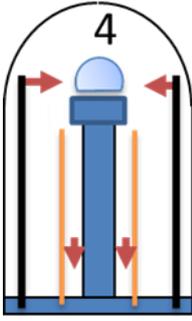
Il faut noter aussi les difficultés rencontrées pour la réalisation de ces nouvelles solutions : la conception mécanique avec les difficultés usinages, et les restrictions dans la conception du tube de pompage et d'injection pour ne pas perturber le couplage micro-ondes. Cette nouvelle configuration à susciter beaucoup d'intervention au niveau des lignes de gaz et des débitmètres ainsi que sur la partie automatisme. Au cours des expériences nous avons essayé de trouver les meilleures conditions afin d'avoir une température homogène et constante afin de reproduire les conditions limites mise en œuvre lors des simulations.

3.3.2. Simulations fluides

Les simulations sont réalisées pour des conditions de pression de 200 hPa et une puissance de 3000 W, avec un débit total de 500 sccm du mélange gazeux H_2/CH_4 (5% CH_4), et une température de substrat de 1123 K.

Dans le Tableau 10 sont présentés les schémas des configurations simulées pour les nouvelles solutions en multi-injection.

Tableau 10: Schématisation des différentes configurations simulées pour l'étude de l'effet de l'augmentation du nombre d'injecteurs.

Nom de la configuration	CONFIG7	CONFIG8
Schématisation		

Sur la Figure 20, nous remarquons une diminution de la vitesse du gaz due à la répartition du débit gazeux sur plusieurs injecteurs ce qui diminue l'influence de l'écoulement sur la température du gaz. Nous notons aussi une amélioration de l'homogénéité. De plus d'après la Figure 21, nous observons une augmentation de la production de CH_3 lors du passage de quatre à deux injecteurs. Ceci est attribué à une augmentation de la fenêtre de température favorable à la production du radical méthyle et aussi de l'augmentation du transport convectif qui permet d'enrichir cette zone en méthane. La densité du radical méthyle est plus importante à la périphérie du plasma pour la multi-injection par rapport à une configuration standard « CONFIG1 ». Sur la Figure 18 nous rapportons les valeurs de température du gaz (T_g) et des densités des espèces H et CH_3 en fonction de l'axe r et à 20 mm du substrat ($z=20\text{mm}$). Nous observons que CH_3 passe de $7,18 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ pour la « CONFIG1 » à $1,6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour la « CONFIG7 » à $r=\pm 25\text{mm}$ et T_g passe de 2500 K pour « CONFIG1 » à 2400 K pour la « CONFIG7 » à $r=\pm 25\text{mm}$.

La mise en place de plusieurs injecteurs permet aussi d'éviter de souffler le plasma et de maintenir la même température de gaz au cœur du plasma par rapport à une injection standard et donc de maintenir la même densité d'hydrogène atomique d'environ $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (voir Figure 18).

Globalement la densité d'acétylène est plus importante dans le cas de l'utilisation de deux injecteurs (Figure 22).

Suite aux constatations relevées sur l'augmentation de la densité du radical méthyle dans la pré-décharge on peut dire que la multi-injection devrait augmenter la vitesse de dépôt, et ce surtout dans le cas de la configuration à deux injecteurs car la vitesse du gaz est plus grande. En effet notre intention est de faire pénétrer la pré-décharge par les côtés de la décharge.

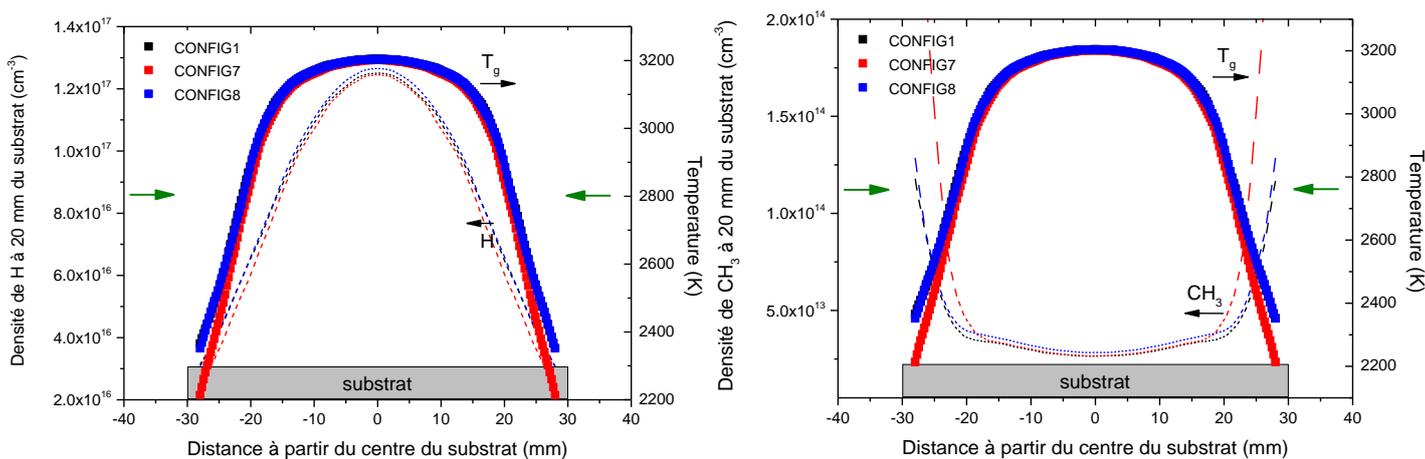


Figure 18: Température du gaz et densité de l'hydrogène atomique (à gauche) et densité du radical méthyle (à droite) au cœur du plasma (20 mm du substrat) pour les configurations 1,7 et 8. La flèche verte représente la direction de l'injection du mélange gazeux H_2/CH_4 .

L'observation la densité du radical méthyle près de la surface (voir Figure 19) confirme que la multi-injection permet de prédire une augmentation de la vitesse de dépôt.

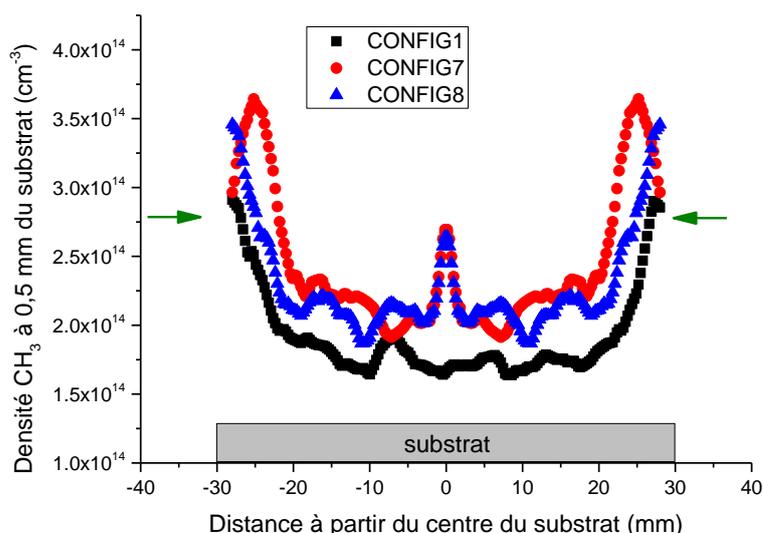
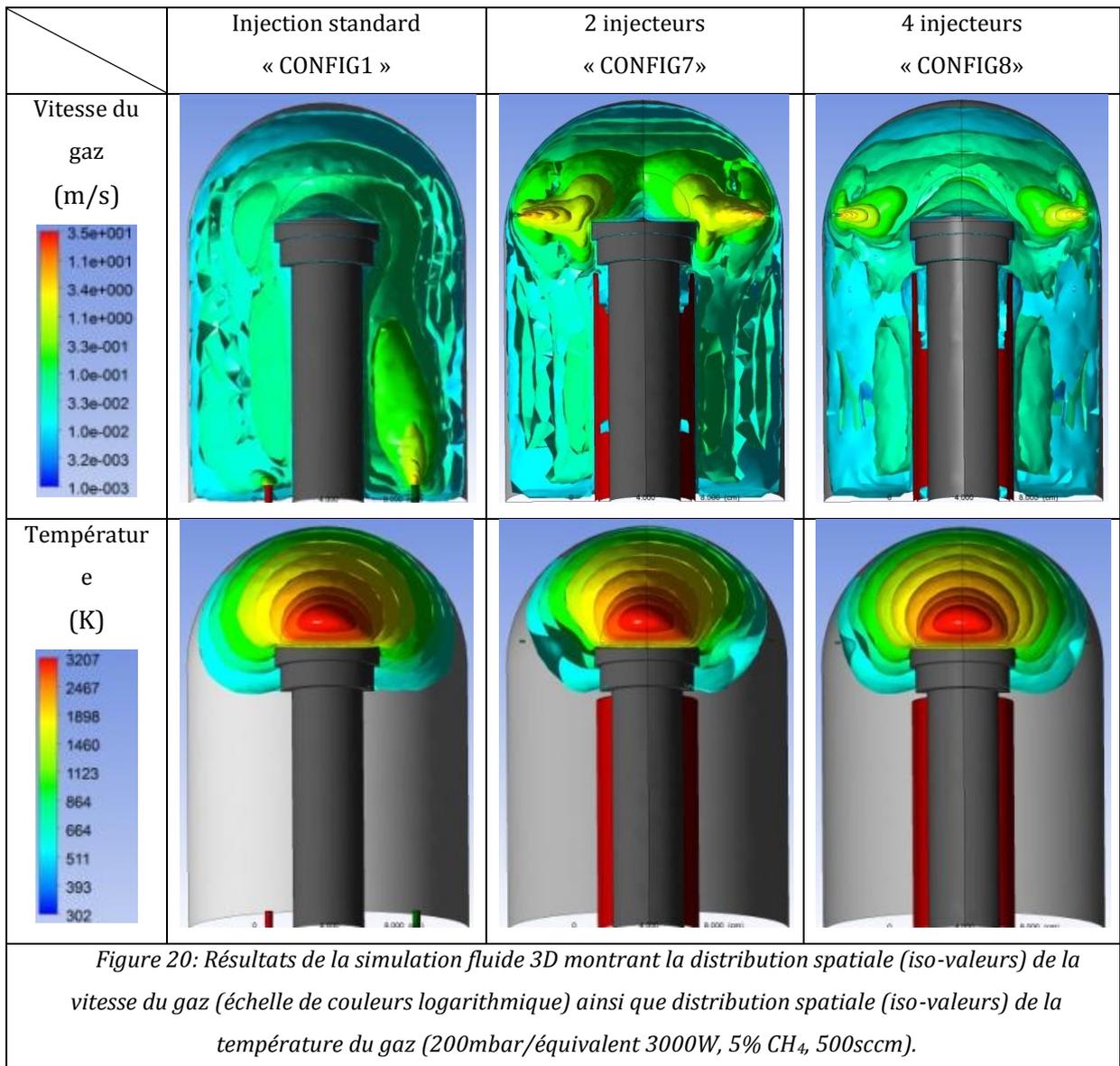
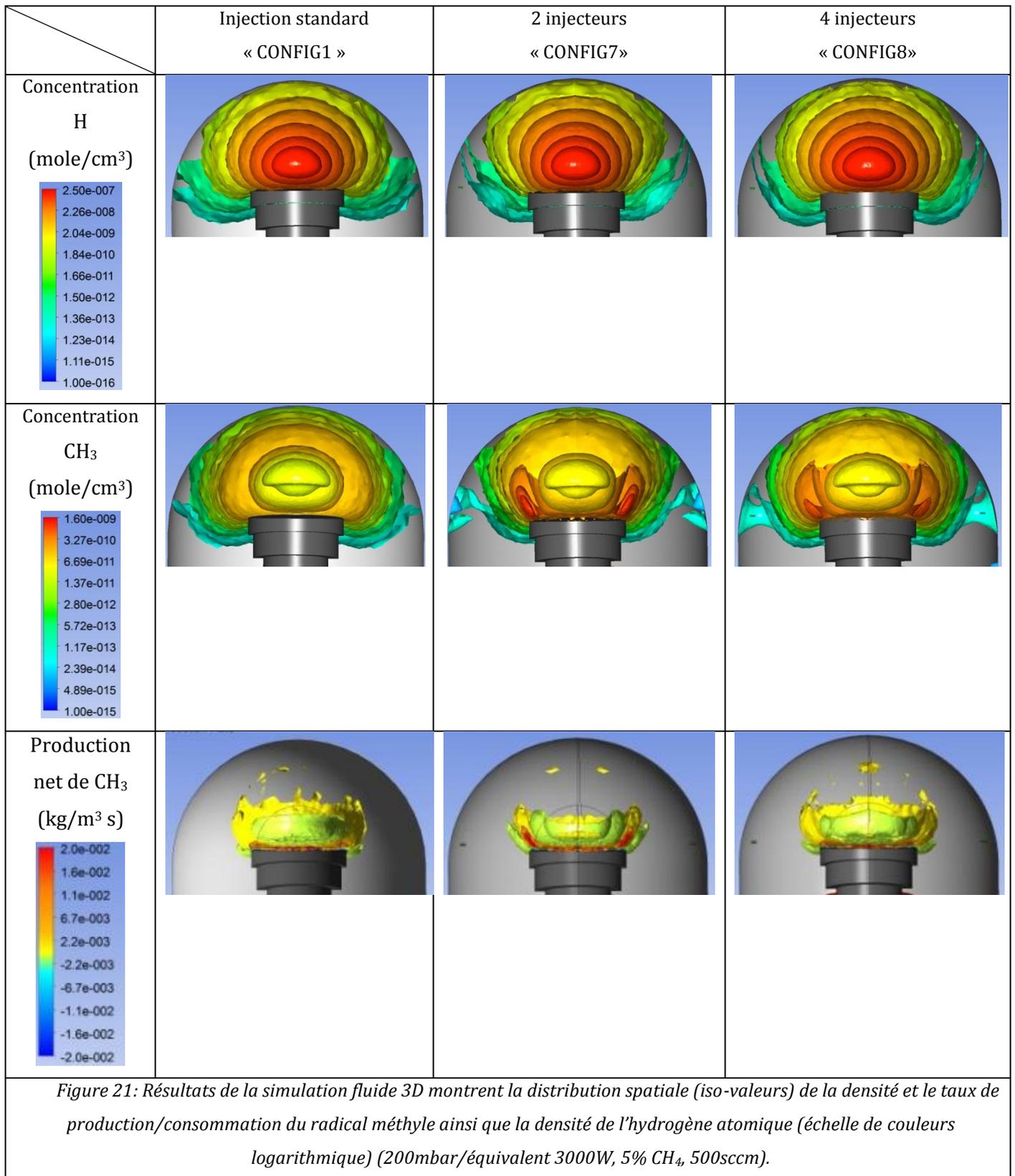
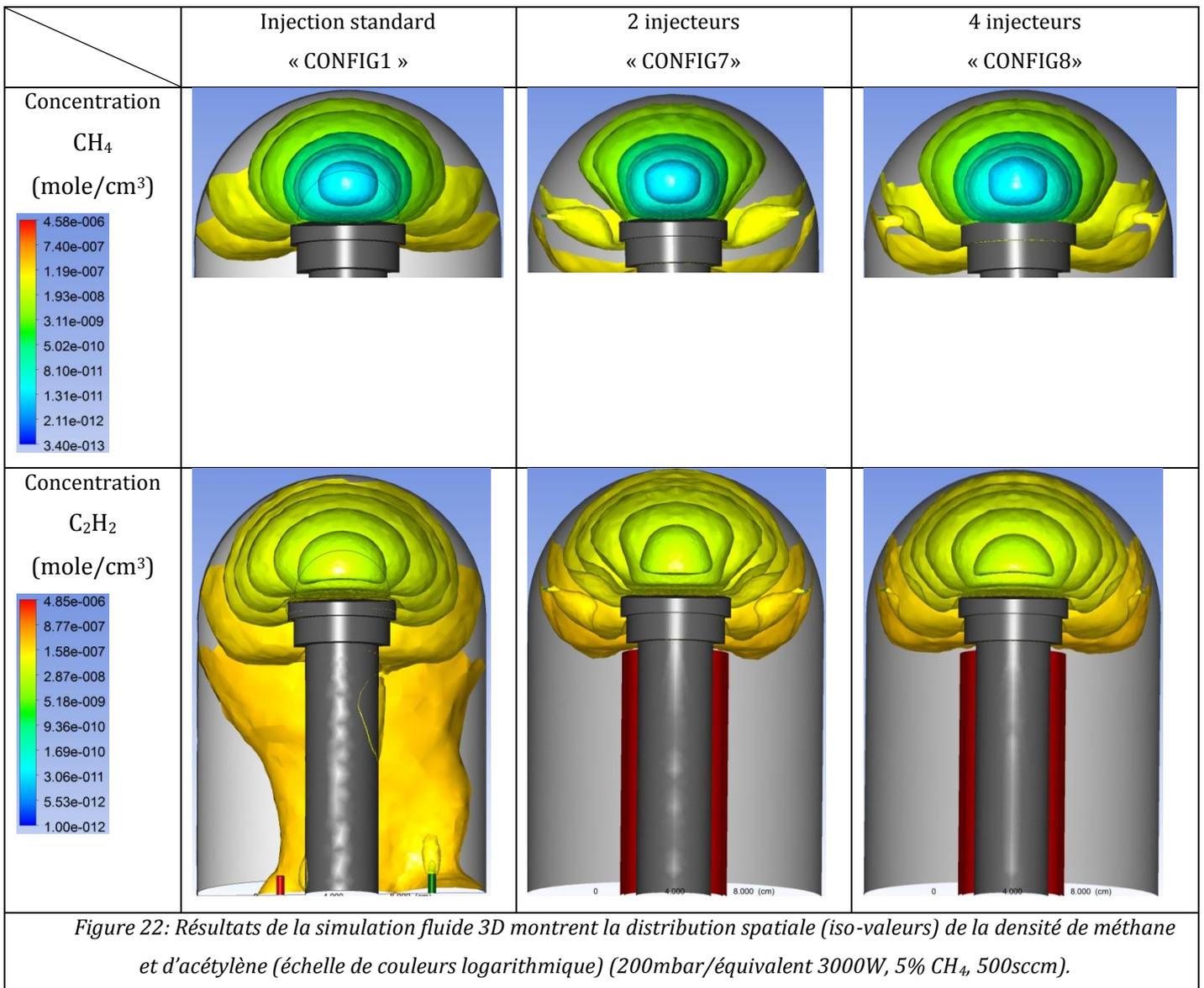


Figure 19: Densité du radical méthyle à 0,5 mm du substrat pour les configurations 1,7 et 8. La flèche verte représente la direction de l'injection du mélange gazeux H_2/CH_4 (CONFIG7 et 8).







3.3.3. Résultats expérimentaux

3.3.3.1. Conditions de travail

Les conditions opératoires appliquées lors de nos expériences sont les suivantes:

- Couple puissance micro-ondes/pression : 200mbar/3kW ;
- Débit total gazeux : 500 sccm ;
- Température du substrat maintenue à 870°C ;
- Injecteur avec une ouverture de 1 mm de diamètre ;
- Teneur initiale en méthane 5%.

Tableau 11: Schématisation des différentes configurations expérimentales pour l'étude de l'effet de l'augmentation du nombre d'injecteur.

Nom de la configuration	CONFIG5	CONFIG6	CONFIG7	CONFIG8
Schématisation				

3.3.3.2. Vitesse de croissance

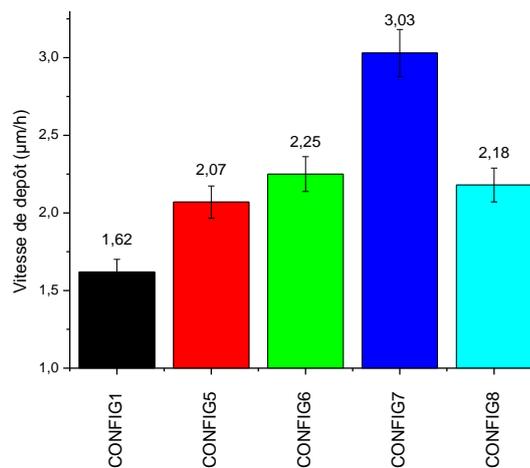


Figure 23: Evolution des vitesses de dépôt expérimentale des différentes configurations schématisées dans le Tableau 11.

Les vitesses de croissance avec les configurations 5 à 8 sont présentées sur la Figure 23. Clairement les résultats montrent que, avec quatre injecteurs au niveau du substrat, la vitesse de croissance est multipliée par un facteur 1,4 et avec deux injecteurs par un facteur 2 par rapport à une injection standard « CONFIG1 ».

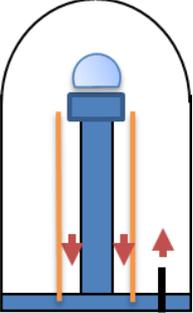
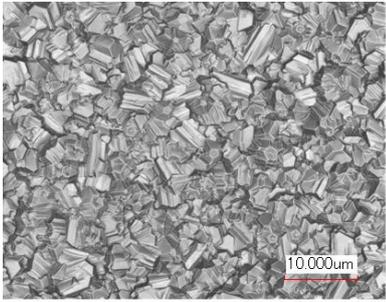
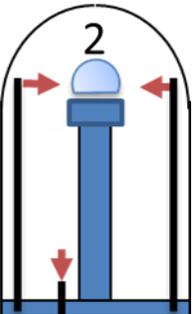
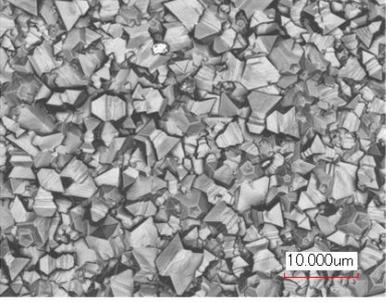
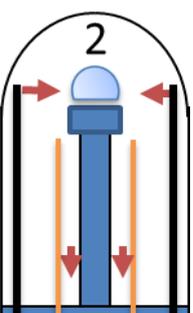
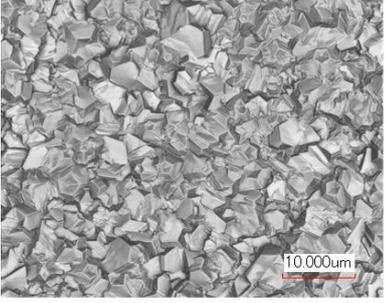
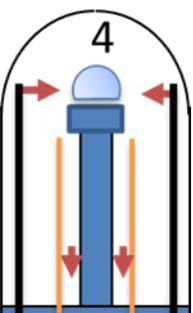
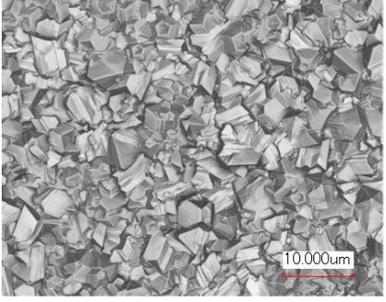
Les configurations 5 et 6 ont été étudiées afin de connaître l'influence de l'ajout du tube de pompage et des injecteurs séparément. L'utilisation du tube de pompage seul (sans tube d'injection) « CONFIG5 » permet d'augmenter la vitesse de croissance par un facteur 1,3 par rapport à une injection standard « CONFIG1 ». L'utilisation de deux injecteurs seulement (pas de tube de pompage) « CONFIG6 » permet d'augmenter la vitesse de croissance par un facteur 1,4 par rapport à une injection standard « CONFIG1 ».

3.3.3.3. Analyse de la microstructure

Les images au microscope laser (voir Tableau 12) montrent que la morphologie des films de diamant polycristallin n'est pas influencée par le changement de configuration d'injection et de pompage. En particulier il faut remarquer que l'augmentation de la vitesse de croissance n'a pas induit l'accroissement de la taille des grains. Ceci est attribué au fait que l'épaisseur des films est sensiblement la même.

Le spectre Raman des échantillons (Figure 24) met en évidence une légère diminution de la qualité cristalline pour les configurations 5 et 7.

Tableau 12: Image au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction de différentes configurations : multi-injection.

Conditions de synthèse	Microscopie laser (150X)	Vitesse de croissance [$\mu\text{m}/\text{h}$] et épaisseur totale [μm]
<p>CONFIG5</p> 		<p>2,20 11,00</p>
<p>CONFIG6</p> 		<p>2,25 11,25</p>
<p>CONFIG7</p> 		<p>3,03 15,15</p>
<p>CONFIG8</p> 		<p>2,18 10,90</p>

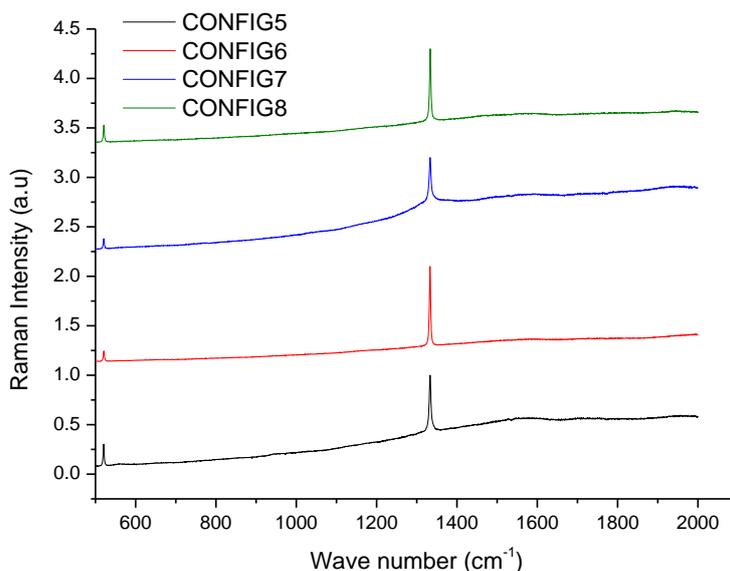


Figure 24: Spectres Raman des films de diamant polycristallin en fonction des différentes configurations : multi-injection.

3.3.4. Conclusion

Cette partie de travail nous a permis d'étudier les effets d'un système de multi-injection. Les constatations relevées à partir des expériences montrent que ce nouveau système permet, comme prévu dans la section précédente, d'éviter de souffler le plasma et de refroidir le substrat, tout en maintenant le même débit massique. Ce système a permis d'augmenter la densité du radical méthyle et de l'acétylène près de la surface dans les deux configurations avec quatre « CONFIG8 » et deux injecteurs « CONFIG7 » en maintenant celle de l'hydrogène atomique au même niveau (voir Tableau 13).

Ce nouveau système nous a permis d'augmenter les performances du réacteur (voir Figure 23) toute en maintenant les mêmes conditions de densité de puissance, de température de substrat et de pourcentage de méthane dans le mélange gazeux H_2/CH_4 .

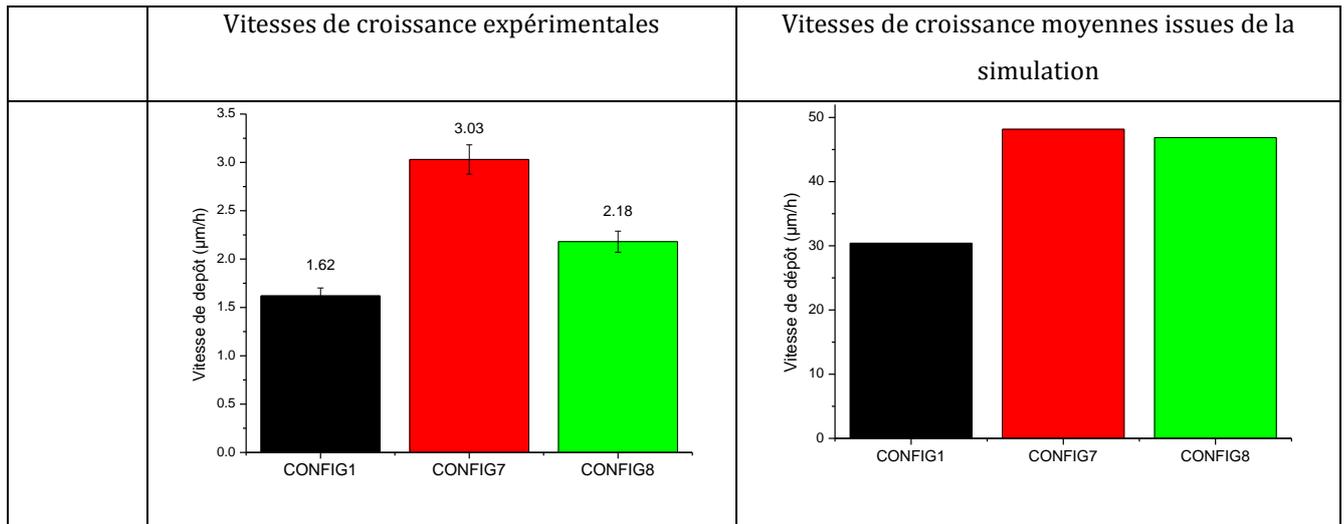
Le passage de deux « CONFIG7 » à quatre « CONFIG8 » injecteurs avec le même débit de gaz entrant, diminue la vitesse de dépôt de 3,03 à 2,18 $\mu\text{m}/\text{h}$. Ceci est dû à une diminution de la vitesse du gaz par injecteur (passage de 250 sccm par injecteur à 125 sccm) qui diminue le refroidissement du gaz (Figure 27) et restreint ainsi la fenêtre de température

(entre 1400 et 2200 K avec un maximum à 1650 K) favorable à la production du radical méthyle.

Les résultats de la simulation sont résumés dans le Tableau 13. Ils montrent que les estimations de vitesse de croissance à l'aide du modèle de Goodwin [11] suivent la même tendance que celle observée expérimentalement avec une augmentation de la vitesse de dépôt lors de l'utilisation de la multi-injection. Cependant, remarquons que les vitesses expérimentales sont 15 fois plus faibles que les vitesses calculées par la loi de Goodwin du fait que les vitesses expérimentales correspondent à des films de diamant polycristallin alors que les vitesses calculées correspondent à du diamant monocristallin (face (100)). Ces résultats sont cependant cohérents avec l'augmentation de la densité de CH_3 observée près de la surface (Tableau 13).

Tableau 13: Comparaison entre les vitesses de croissance estimées numériquement et les vitesses expérimentales.

Nom de la configuration	CONFIG1	CONFIG7	CONFIG8																
Schématisation																			
	Densité moyenne de H à la surface du substrat		Densité moyenne de CH_3 à la surface du substrat																
	<table border="1"> <caption>Densité moyenne de H à la surface du substrat</caption> <thead> <tr> <th>Configuration</th> <th>Densité moyenne de H (cm^{-3})</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CONFIG1</td> <td>~3.02x10¹⁶</td> </tr> <tr> <td>CONFIG7</td> <td>~3.05x10¹⁶</td> </tr> <tr> <td>CONFIG8</td> <td>~3.15x10¹⁶</td> </tr> </tbody> </table>		Configuration	Densité moyenne de H (cm^{-3})	CONFIG1	~3.02x10 ¹⁶	CONFIG7	~3.05x10 ¹⁶	CONFIG8	~3.15x10 ¹⁶	<table border="1"> <caption>Densité moyenne de CH3 à la surface du substrat</caption> <thead> <tr> <th>Configuration</th> <th>Densité moyenne de CH3 (cm^{-3})</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CONFIG1</td> <td>~1.5x10¹⁴</td> </tr> <tr> <td>CONFIG7</td> <td>~2.3x10¹⁴</td> </tr> <tr> <td>CONFIG8</td> <td>~2.2x10¹⁴</td> </tr> </tbody> </table>	Configuration	Densité moyenne de CH3 (cm^{-3})	CONFIG1	~1.5x10 ¹⁴	CONFIG7	~2.3x10 ¹⁴	CONFIG8	~2.2x10 ¹⁴
Configuration	Densité moyenne de H (cm^{-3})																		
CONFIG1	~3.02x10 ¹⁶																		
CONFIG7	~3.05x10 ¹⁶																		
CONFIG8	~3.15x10 ¹⁶																		
Configuration	Densité moyenne de CH3 (cm^{-3})																		
CONFIG1	~1.5x10 ¹⁴																		
CONFIG7	~2.3x10 ¹⁴																		
CONFIG8	~2.2x10 ¹⁴																		



Enfin, nous proposons maintenant d'augmenter le débit total du mélange gazeux H₂/CH₄ dans la configuration avec quatre injecteurs afin de maintenir la vitesse de gaz par injecteur élevée.

3.4. EFFET DE L'AUGMENTATION DU DEBIT EN CONFIGURATION MULTI-INJECTION

3.4.1. Introduction

Dans cette partie, nous étudions l'effet de l'augmentation du débit total du système à multi-injection. L'étude de l'impact de ce paramètre fait suite aux conclusions de la section précédente.

L'étude n'a pas été faite avec la configuration à deux injecteurs car l'utilisation d'un débit total ≥ 1000 sccm provoque le soufflage du plasma et le refroidissement du substrat.

La mise en place de ces expériences a nécessité une nouvelle fois l'introduction de plusieurs changements sur le réacteur (débitmètres et leur pilotage, système de régulation de la pression,...). Nous nous sommes limités à 2000 sccm total à cause des contraintes matérielles.

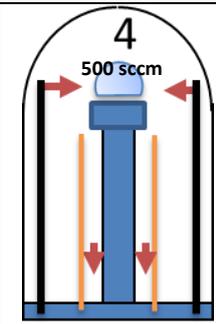
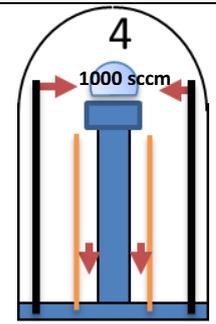
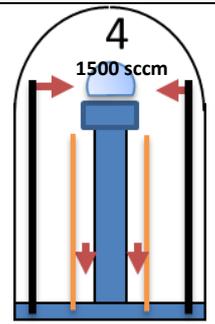
3.4.2. Simulations « fluides »

Les simulations ont été effectuées pour des conditions de pression de 200 hPa et puissance de 3000 W avec un débit total de 500, 1000 et 1500 sccm du mélange gazeux

H₂/CH₄ (5% CH₄) pour une configuration injection « plasma » avec quatre injecteurs, la température de substrat étant maintenue à 1123 K.

Le Tableau 14 présente les schémas des configurations simulées dans le cadre du développement de nouvelles solutions en multi-injection.

Tableau 14: Schématisation des différentes configurations modélisé pour l'étude de l'effet de l'augmentation du débit sur la multi-injection.

Nom configuration	CONFIG8	CONFIG9	CONFIG10
Schématisation			

Les résultats présentés sur la Figure 27 montrent, comme prévu, une augmentation de la vitesse du gaz due à l'augmentation du débit gazeux total. Ce résultat a pour conséquence une augmentation de la production de CH₃ (Figure 28) due à une augmentation de la fenêtre de température favorable à la production du radical méthyle dans la périphérie du plasma et près de l'interface plasma/surface et un plus grand enrichissement en méthane (Figure 29). La densité d'hydrogène atomique (Figure 28) reste constante. La densité d'acétylène est plus importante lors de l'augmentation du débit gazeux (Figure 28). Ces résultats devraient conduire à une augmentation de la vitesse de croissance.

Sur la Figure 25 nous rapportons les valeurs de température du gaz (T_g) et la densité des espèces H et CH₃ en fonction de l'axe r et à 20 mm du substrat ($z=20\text{mm}$). Nous observons que CH₃ passe de $7,22 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ pour la « CONFIG8 » à $3,1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour la « CONFIG10 » à $r=\pm 25\text{mm}$ et T_g passe de 2500 K pour la « CONFIG8 » à 2300 K pour la « CONFIG10 » à $r=\pm 25\text{mm}$.

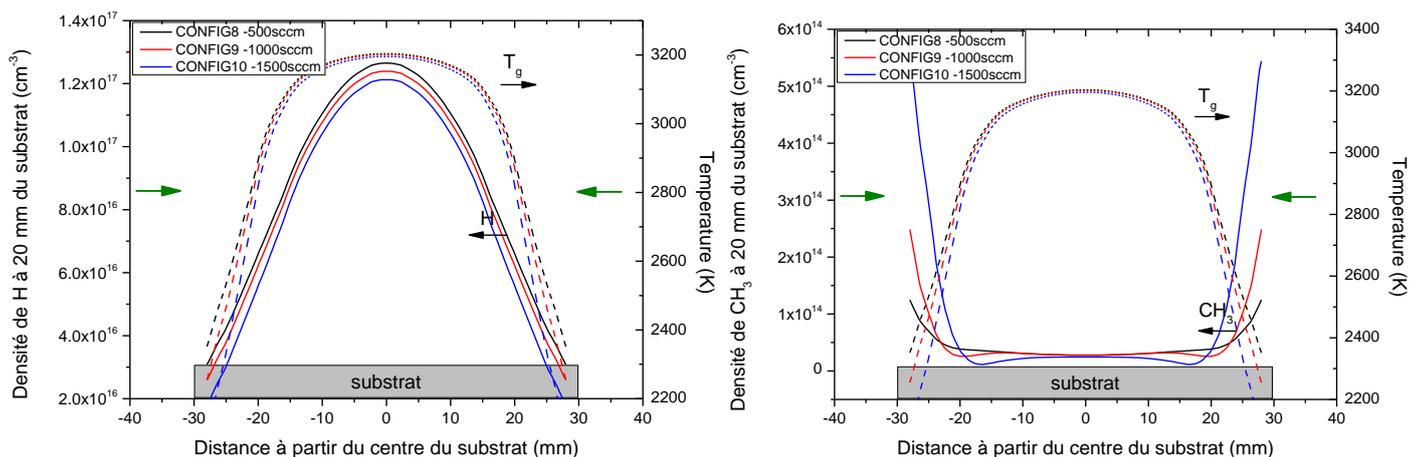


Figure 25: Température du gaz et densité de l'hydrogène atomique (à gauche) et densité du radical méthyle (à droite) au cœur du plasma (20 mm du substrat) pour les configurations 8; 9 et 10. La flèche verte représente la direction de l'injection du mélange gazeux H_2/CH_4 .

L'observation de la densité du radical méthyle près de la surface (voir Figure 26) confirme que l'augmentation du débit total dans la multi-injection permet de prédire une augmentation de la vitesse de croissance.

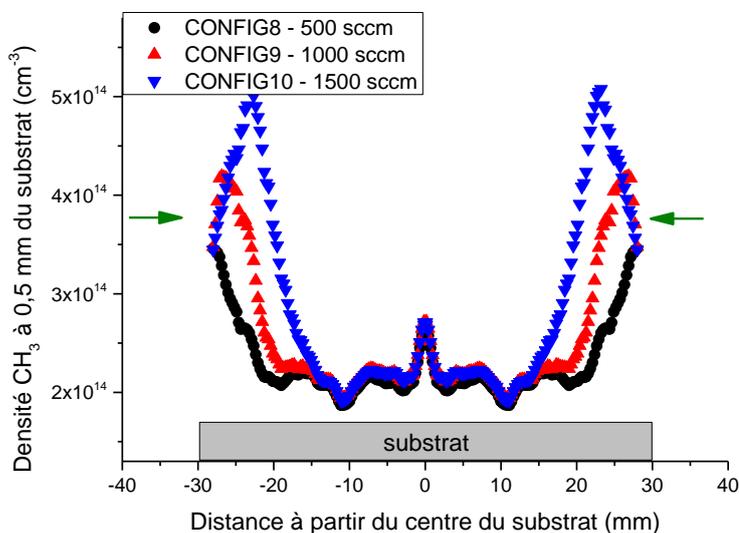
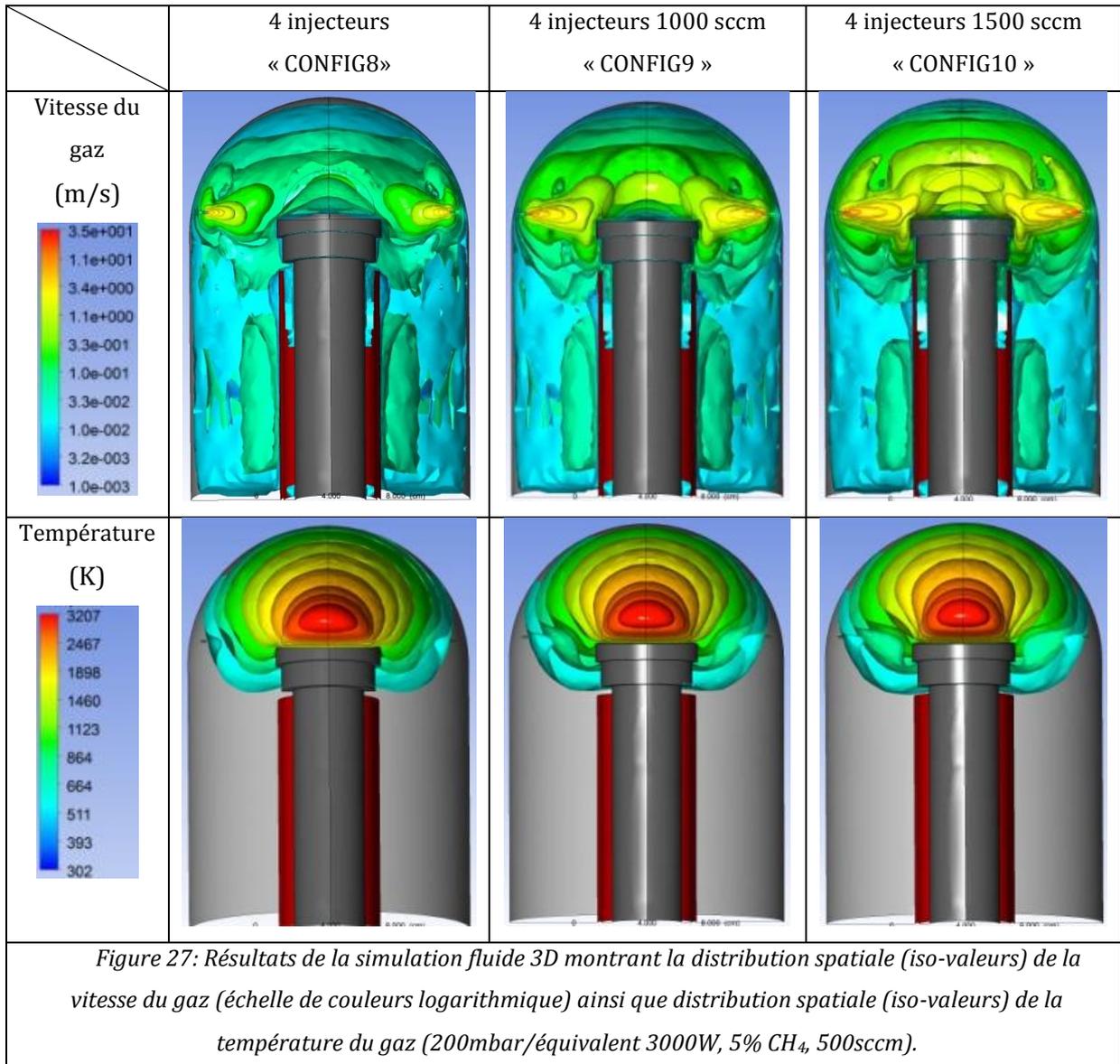
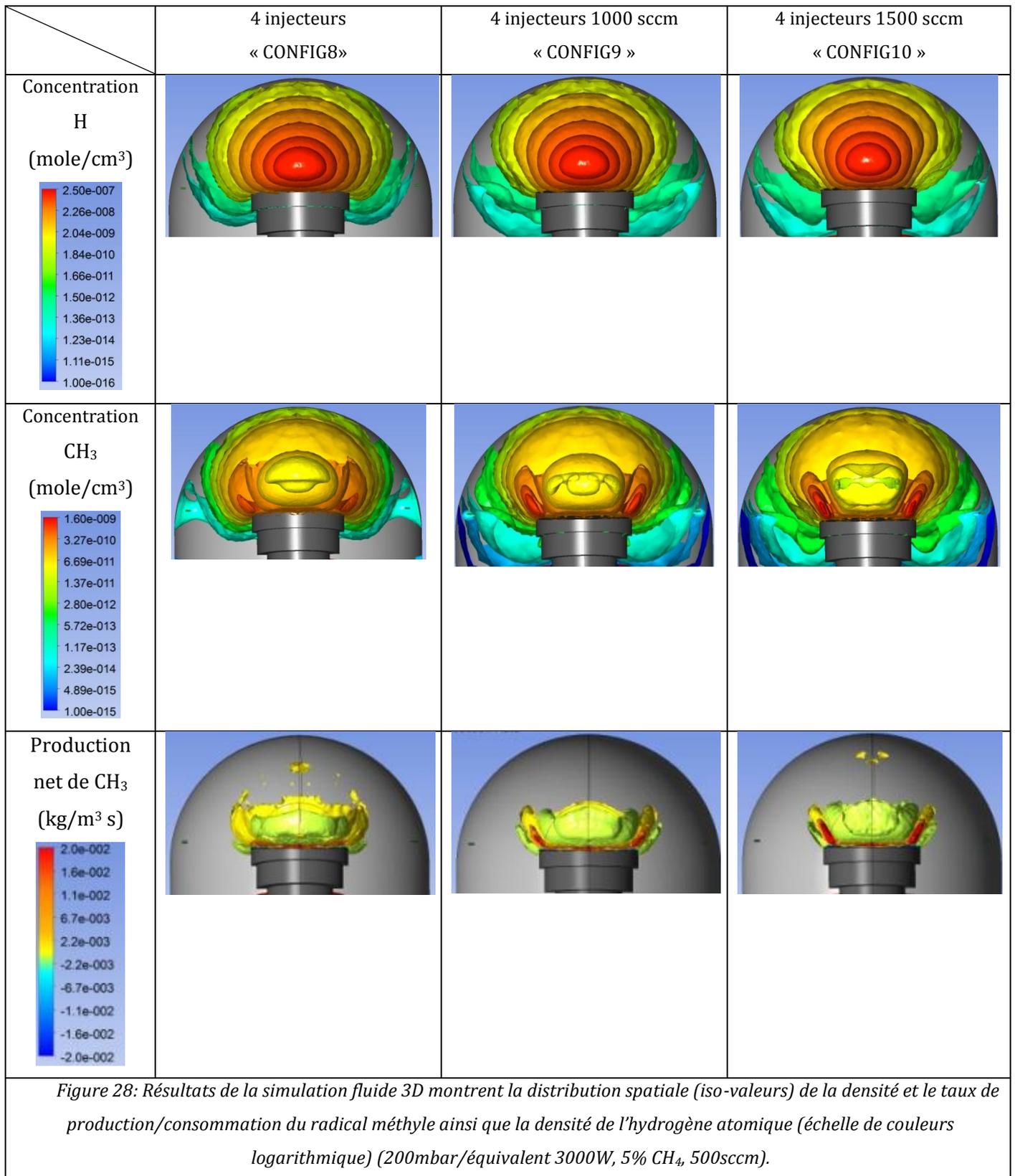
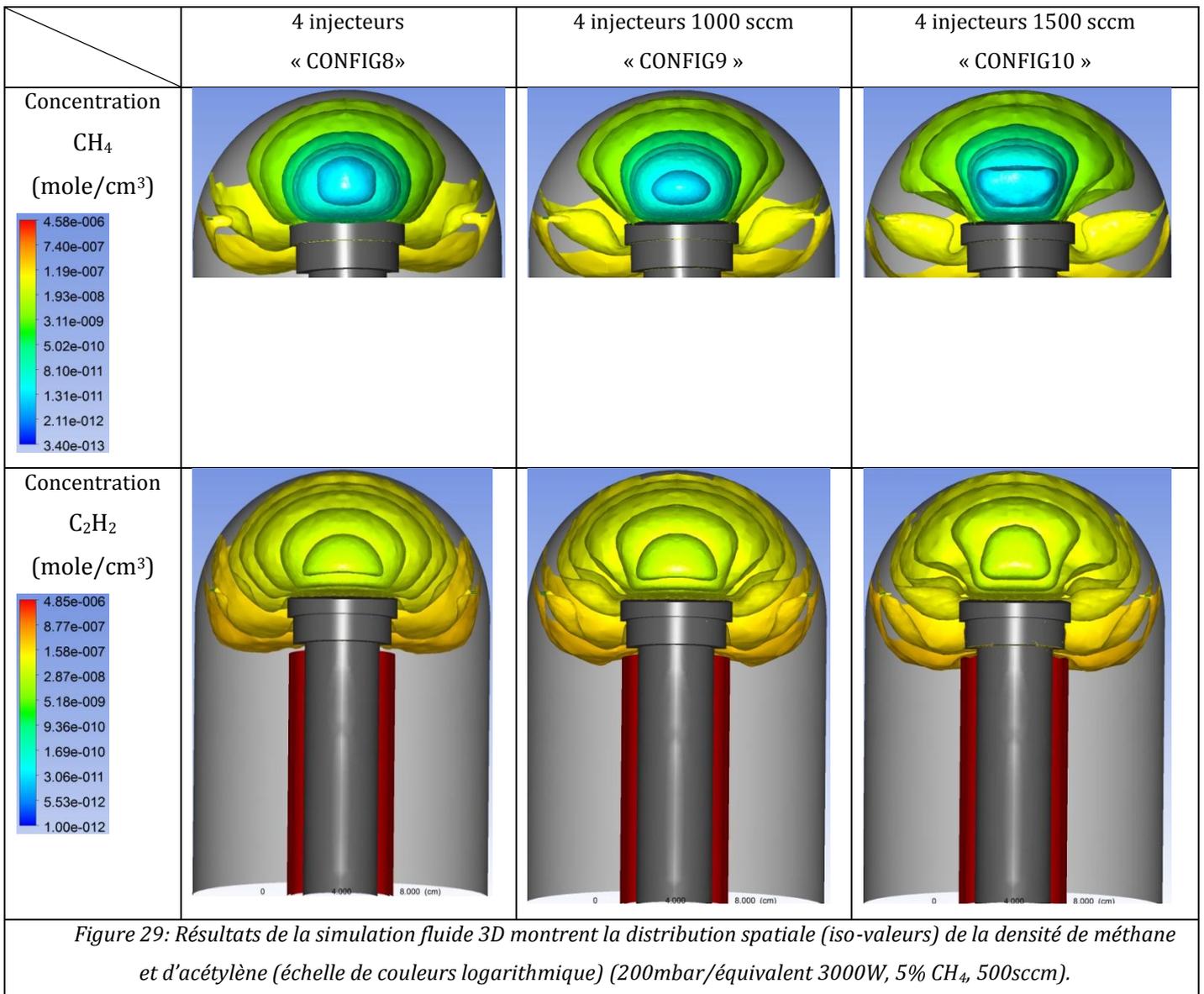


Figure 26: Densité du radical méthyle à 0,5 mm du substrat pour les configurations 1,7 et 8.







3.4.3. Résultats expérimentaux

3.4.3.1. Conditions de travail

Ces expériences ont été faites pour les conditions expérimentales suivantes:

- Couple puissance micro-ondes/pression : 200 mbar/3 kW ;
- Débit total gazeux : 1000, 1500 et 2000 sccm ;
- Injecteur avec une ouverture de 1 mm de diamètre ;
- Température du substrat maintenue à 870°C ;
- Teneur initiale en méthane 5%.

Tableau 15: Schématisation des différentes configurations pour l'étude de l'effet de l'augmentation du débit gazeux total dans la multi-injection.

Nom configuration	CONFIG8	CONFIG9	CONFIG10	CONFIG11
Schématisation	<p>Diagramme schématisant la configuration CONFIG8. Elle présente un réacteur en forme de cloche avec quatre injecteurs (rouges) disposés autour d'un substrat central (bleu). Le débit gazeux total est de 500 sccm. Des flèches rouges indiquent le flux de gaz vers le substrat.</p>	<p>Diagramme schématisant la configuration CONFIG9. Elle présente un réacteur en forme de cloche avec quatre injecteurs (rouges) disposés autour d'un substrat central (bleu). Le débit gazeux total est de 1000 sccm. Des flèches rouges indiquent le flux de gaz vers le substrat.</p>	<p>Diagramme schématisant la configuration CONFIG10. Elle présente un réacteur en forme de cloche avec quatre injecteurs (rouges) disposés autour d'un substrat central (bleu). Le débit gazeux total est de 1500 sccm. Des flèches rouges indiquent le flux de gaz vers le substrat.</p>	<p>Diagramme schématisant la configuration CONFIG11. Elle présente un réacteur en forme de cloche avec six injecteurs (rouges) disposés autour d'un substrat central (bleu). Le débit gazeux total est de 2000 sccm. Des flèches rouges indiquent le flux de gaz vers le substrat.</p>

3.4.3.2. Vitesse de croissance

Les résultats présentés sur la Figure 30 montrent que la configuration avec quatre injecteurs au niveau du substrat conduit avec un débit de 1000 sccm à une augmentation de la vitesse de croissance par un facteur de 2,5 et avec un débit de 1500 sccm à un accroissement de la vitesse par un facteur de 3 par rapport à une injection standard (1,62 $\mu\text{m}/\text{h}$).

Finalement, en utilisant une configuration comportant six injecteurs et 2000 sccm, la vitesse de croissance n'a pu être augmentée que par un facteur 2,8 par rapport à une injection standard. Ainsi, compte tenu de l'erreur expérimentale sur la vitesse de

croissance cette nouvelle configuration ne s'avère pas plus efficace que celle comportant quatre injecteurs avec un débit total de 1500 sccm.

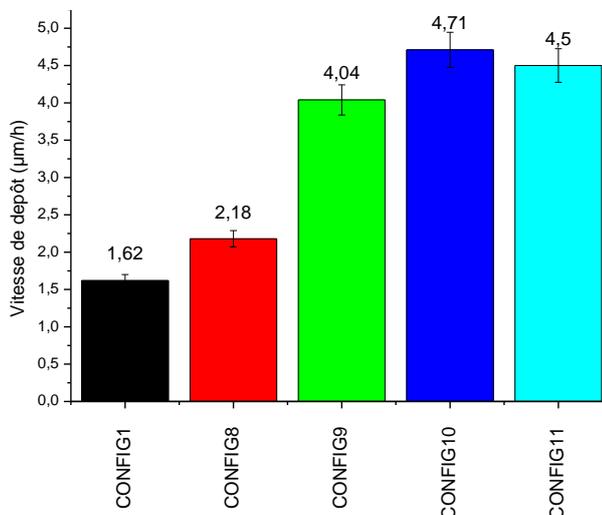


Figure 30: Evolution de la vitesse de croissance expérimentale des différentes configurations schématisées dans le Tableau 15.

3.4.3.3. Analyse de la microstructure

Les images au microscope laser (voir Tableau 16) montrent que l'augmentation du débit dans la multi-injection affecte peu la morphologie. En effet notons que l'élévation de la vitesse de dépôt n'a pas induit de variation de la taille des grains à partir de 1000 sccm, sauf pour la configuration 11, pour laquelle la morphologie laisse apparaître des cristaux plus fins alors que l'épaisseur est plus grande que pour la configuration 8 et 9.

Les spectres Raman reportées sur la Figure 31 montrent cependant cette fois une nette dégradation de la qualité cristalline des échantillons avec l'augmentation du débit du mélange gazeux H₂/CH₄.

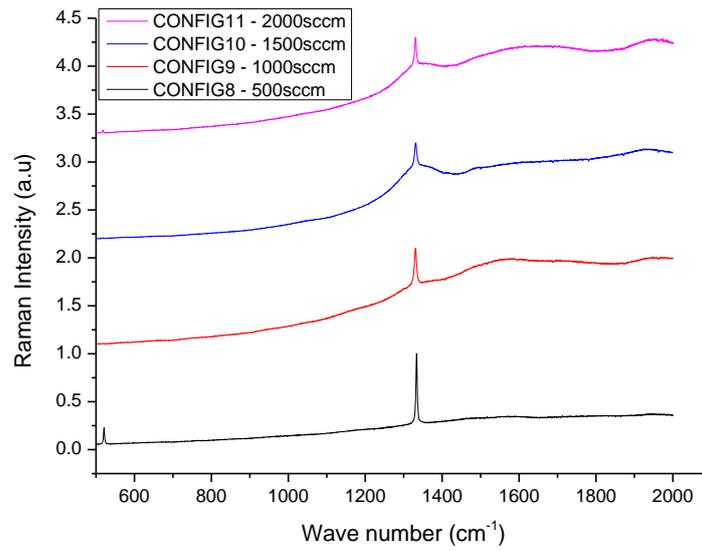
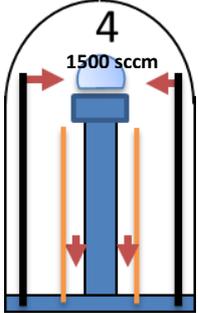
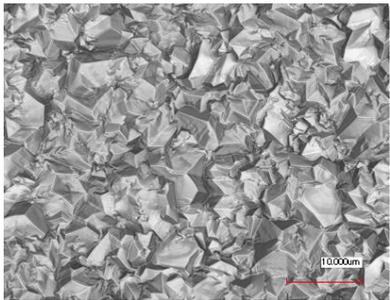
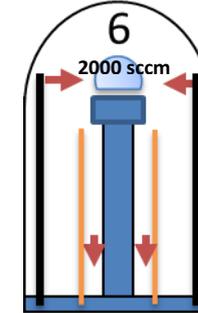
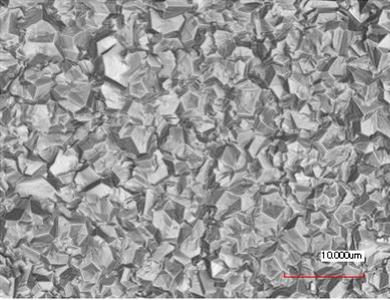


Figure 31: Spectres Raman des films de diamant polycristallin en fonction des différents débits en multi-injection.

Tableau 16: Image au microscope Laser de dépôt de diamant polycristallin en fonction de différent débit en multi-injection.

Conditions de synthèse	Microscopie laser (150X)	Vitesse de croissance ($\mu\text{m}/\text{h}$) et épaisseur totale (μm)
<p>CONFIG8</p>		<p>2,18</p> <p>10,90</p>
<p>CONFIG9</p>		<p>4,04</p> <p>20,20</p>

<p>CONFIG10</p> 		<p>4,71</p> <p>23,55</p>
<p>CONFIG11</p> 		<p>4,50</p> <p>22,50</p>

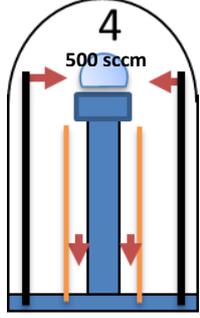
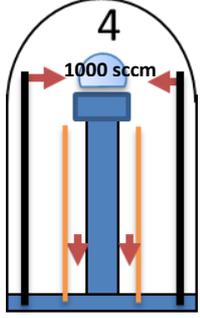
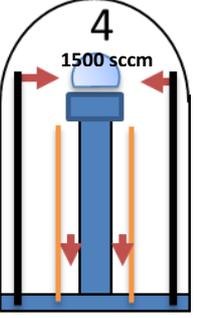
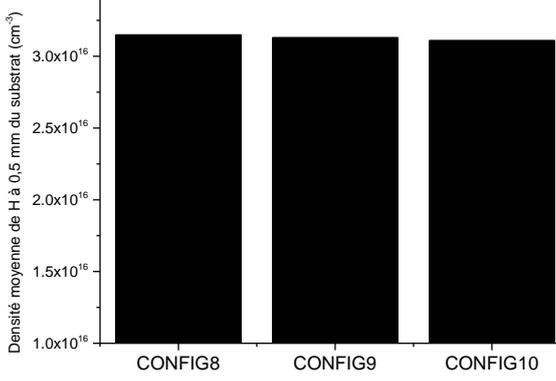
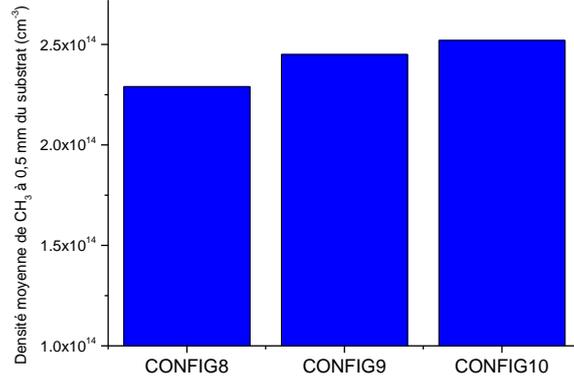
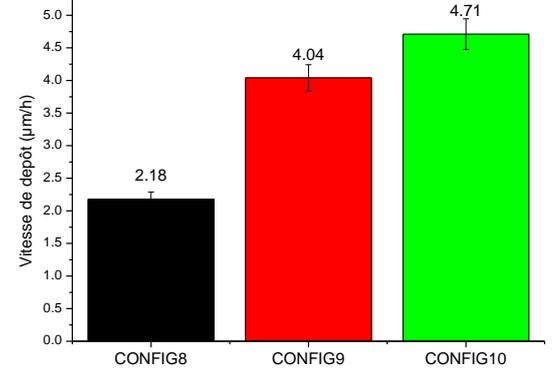
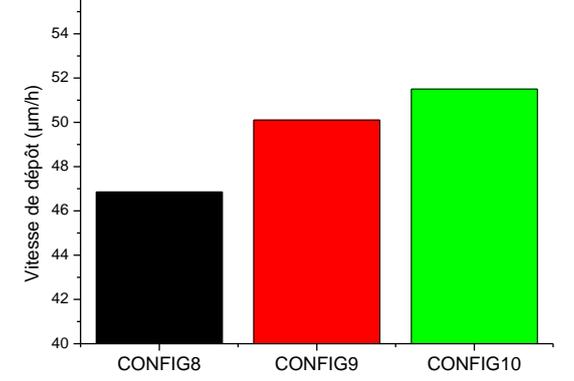
3.4.4. Conclusion

Cette dernière partie de l'étude nous a permis de mettre en évidence les effets de l'augmentation du débit sur le système de multi-injections. L'effet du débit est très important, il a permis une amélioration considérable de la vitesse de croissance (Figure 30), mais conduit à une certaine diminution de la qualité des films.

L'augmentation du débit gazeux total de 1500 (« CONFIG10 ») à 2000 sccm (« CONFIG11 ») n'augmente pas la vitesse de croissance avec le passage (obligatoire pour ne pas souffler le plasma) de quatre à six injecteurs (le débit par injecteur diminue alors de 375 à 333 sccm). Nous pouvons affirmer donc que l'effet du débit par injecteur est plus important que celui du débit total.

Les résultats de simulations résumés dans le Tableau 17, montrent que les estimations de vitesse de croissance à l'aide du modèle de Goodwin [11] suivent la même tendance que celle observée expérimentalement avec une augmentation de la vitesse de dépôt lors de l'augmentation du débit en la multi-injection. Nous observons une augmentation de la densité de CH_3 dans la pré-décharge ($r=30\text{mm}$) et près de la surface ($z=0,5\text{mm}$), alors que la densité de H reste constante (Tableau 17).

Tableau 17: Comparaison entre les vitesses de croissance estimées numériquement et celles déterminées expérimentalement.

Nom de la configuration	CONFIG8	CONFIG9	CONFIG10
Schématisation			
	Densité moyenne de H à la surface du substrat		Densité moyenne de CH ₃ à la surface du substrat
			
	Vitesses de croissance expérimentales		Vitesses de croissance moyenne issues des simulations
			

Nous pouvons donc attribuer l'augmentation de la vitesse de croissance à l'augmentation de la densité du radical méthyle à la surface du diamant. Le fait que CH_3 augmente à la surface alors que la densité de H en surface reste constante permet en outre d'expliquer la décroissance de la qualité des films de diamant.

3.5. ANALYSE GLOBALE

Ce chapitre avait pour objectif d'analyser les effets d'écoulement dans le réacteur et de proposer une ou des solutions pour améliorer le rendement du procédé.

Cette démarche semble apporter ses fruits car elle nous a permis pour les configurations 3 et de 5 à 11 d'augmenter la vitesse de croissance, mais on remarque dans certains cas une diminution de la qualité des films de diamant. Pour pallier ce problème, dans des conditions de forts flux de gaz, on peut envisager d'augmenter le couple pression/puissance pour accroître la densité d'hydrogène atomique et graver plus efficacement les phases non diamant et ainsi améliorer la qualité cristalline des films.

Une analyse des nombres adimensionnels dans le domaine compris entre le tube d'injection et le centre du substrat (la Figure 32 présente un exemple qui permet de situer la zone de calcul) nous permet d'appréhender les phénomènes qui dominent cette zone du réacteur. Nous avons partagé notre domaine de calcul des nombre adimensionnels en deux zones entre l'injection et le centre du substrat.

Aux nombres adimensionnels définis dans les chapitres II et III, ajoutons maintenant le nombre de Damköhler convectif défini par :

$$Da_c = \frac{k_{if}^*}{U L} \quad 5.2$$

Où :

D est le coefficient de diffusion (ce coefficient de diffusion est spécifié par rapport à l'espèce majoritaire qui est H_2) (cm^2/s).

L est la longueur caractéristique (cm) (voir Figure 32).

U vitesse de l'écoulement du gaz (cm/s).

k_{if}^* : constante de réaction standardisée dont l'unité en phase gazeuse est s^{-1} .

$$k_{if}^* = k_{if} G_i^g \quad 5.3$$

Avec :

k_{if} : constante de réaction i dans le sens direct.

$[G_i]$: concentration de l'espèce gazeuse impliquée dans la réaction i et présente dans notre domaine de calcul.

g : ordre de réaction.

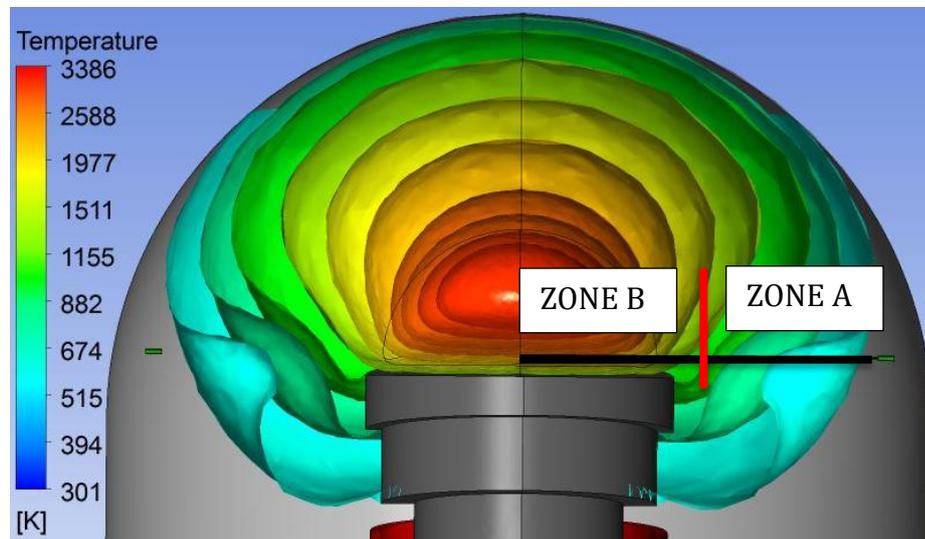


Figure 32: Distribution spatiale de T_g issue de la simulation 3D pour la configuration « CONFIG7 ». Le trait en noir représente le domaine de calcul des nombres adimensionnels.

Le Tableau 18 et le Tableau 19 résume les nombres adimensionnels obtenus pour les différentes configurations avec, comme valeurs des propriétés physiques (température, densité, viscosité dynamique, vitesse...) utilisées, des moyennes géométriques effectuées sur le domaine de calcul.

Premièrement les nombres de Mach « Ma » et Reynolds « Re » ont été calculée à la sortie de notre tube d'injection. La critique valeur du Reynolds critique de passage d'un régime laminaire à un régime turbulent est d'environ 300 [12].

Le nombre de Mach « Ma » qui nous renseigne sur la compressibilité a été calculé au niveau de l'injection. Les très faibles valeurs du nombre de Mach ($< 0,01$ voir Figure 33) nous indiquent que notre gaz est incompressible.

Le nombre de Reynolds « Re » qui nous renseignent sur le régime d'écoulement est inférieure à la limite de turbulence (< 300) pour un Jet sauf pour la configuration « CONFIG4 » qui est en d'une valeur de 330. Donc nous pouvons considérer que l'écoulement dans nos configurations.

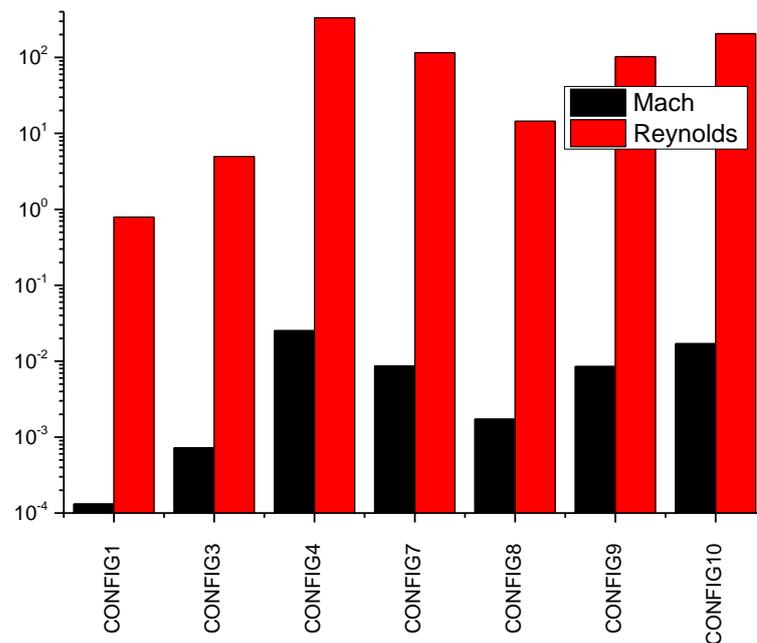


Figure 33: estimation des nombres de Mach et Reynolds en niveau de l'injection.

Nombres adimensionnels dans la ZONE A :

Le nombre adimensionnel « Gr/Re^2 » nous renseigne sur la nature du régime de convection qui domine le domaine de calcul. D'après les résultats présentés dans le Tableau 18, nous pouvons affirmer que les configurations « CONFIG1 » et « CONFIG3 » se situent dans un régime de convection naturelle et les autres (multi-injection) sont dans un régime de convection forcée dans la zone A. Nous pouvons donc conclure que la multi-injection permet le passage d'un régime de convection naturelle vers un régime de convection forcée près du substrat. Ainsi l'importance de l'écoulement dans le réacteur est augmentée.

Le nombre de Grashof est l'analogie du nombre de Reynolds, pour la convection naturelle [13]. Il correspond au rapport des forces d'Archimède sur les forces visqueuses. Le nombre de Grashof faible dans les configurations « CONFIG1 » et « CONFIG3 » nous indiquent que la convection naturelle ne provoque pas de turbulence.

Le nombre de Rayleigh « Ra » est l'équivalent du nombre de Peclet thermique en présence d'un régime de convection naturelle. Nous observons des valeurs faibles de Ra dans le Tableau 18. Si nous considérons que la zone A est limitée par deux plaques verticales, nous pouvons en déduire que le transfert s'opère essentiellement par conduction dans la configuration standard.

Le nombre de Peclet thermique « Pe_t », en présence d'un régime de convection forcée, permet d'estimer l'importance du transfert par convection par rapport au transfert par conduction. Nous observons dans le Tableau 18 que Pe_t est supérieur à l'unité dans les configurations en multi-injection ce qui signifie que le transfert par convection est plus important que le transfert par conduction. Nous remarquons aussi que cette influence s'accroît avec l'augmentation du débit gazeux injecté ($Pe_t \approx 60$ pour « CONFIG 9 » avec 1000 sccm et $Pe_t \approx 120$ pour « CONFIG 10 » avec 1500 sccm). Nous pouvons conclure que la multi-injection permet d'augmenter le transfert par convection dans la zone A. nous remarquons bien sur nos différents résultats de simulation que le champ de température est influencé lors de l'utilisation de la multi-injection par rapport à une injection standard dans la zone A.

Les nombres de Peclet massiques pour l'hydrogène atomique « Pe_H » et pour le radical méthyle « Pe_{CH_3} » permettent de mesurer l'importance du transfert par convection par rapport au transfert par diffusion. Nous observons dans le Tableau 18 que la valeur de Pe_H est supérieure à l'unité pour les configurations en multi-injection ce qui signifie que la répartition spatiale de l'hydrogène atomique est influencée par la convection forcée dans la zone A. Nous remarquons aussi que cette influence s'accroît avec l'augmentation du débit gazeux injecté ($Pe_H \approx 30$ pour « CONFIG 9 » avec 1000 sccm et $Pe_H \approx 70$ pour « CONFIG 10 » avec 1500 sccm). Pe_{CH_3} est aussi supérieur à l'unité pour toutes les configurations en multi-injection ce qui signifie que la répartition spatiale du radical méthyle est influencée par la convection forcée dans la zone A. Nous remarquons aussi que cette influence s'accroît avec l'augmentation du débit gazeux injecté ($Pe_{CH_3} \approx 90$ pour

« CONFIG 9 » avec 1000 sccm et $Pe_{CH_3} \approx 200$ pour « CONFIG 10 » avec 1500 sccm). Le régime de transfert par convection forcée permet de déplacer les espèces clés (H et CH_3) pour le dépôt de diamant crée dans la zone A vers la zone B (substrat de diamant).

Enfin les nombres adimensionnels de Damköhler diffusif « Da » et convectif « Da_c » permettent de mesurer l'influence de la cinétique chimique par rapport au transport par diffusion ou par convection. Nous observons dans le Tableau 18 que les valeurs de Da diffusif pour la réactions et $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ sont supérieures à l'unité ce qui signifie que le temps de réaction est inférieur au temps de diffusion. Cependant la valeur de Da convectif n'est supérieure à l'unité que pour la configuration standard ce qui signifie que le temps de réaction est supérieure au temps de convection dans la multi-injection. Nous concluons donc que la convection forcée dans la multi-injection permet de ne pas consommer CH_3 dans la zone A pour la multi-injection.

Nombres adimensionnels dans la ZONE B :

Les valeurs de « Gr/Re^2 » sont reportées dans le Tableau 19. Nous observons l'existence de trois catégories :

- convection forcée pour les configurations 4 et 10
- convection mixte pour les configurations 7 et 9
- convection naturelle pour les configurations 1,3 et 8

Le changement du régime de convection dans la zone B est dû à la diminution de la vitesse du gaz qui provoque le passage pour certaines configurations d'un régime de convection forcée vers celui de la convection naturelle.

Le nombre de Grashof faible dans les configurations 1, 3, 7, 8, 9 nous indique que la convection naturelle ne provoque pas de turbulence.

Nous observons des valeurs faibles de Ra dans le Tableau 19 pour les configurations 1, 3, 7, 8, 9, donc nous pouvons dire que le transfert s'opère essentiellement par conduction dans la zone B.

Nous observons dans le Tableau 19 que Pe_t n'est supérieur à l'unité que pour les configurations 4 et 10 ce qui signifie qu'en général le transfert par conduction est plus important que le transfert par convection dans la zone B. nous remarquons que le transfert par conduction est exacerbé lors du passage de la zone A vers zone B en particulier pour les configurations en multi-injection 7, 8 et 9.

Nous observons dans le Tableau 19 que la valeur de Pe_H n'est supérieure à l'unité que pour la configuration 4. Pour cette configuration, la répartition spatiale de l'hydrogène atomique est influencée par la convection forcée dans la zone B. La convection forcée n'a donc aucune influence sur la répartition spatiale de H dans la zone B pour la majorité des configurations, contrairement à ce que a été observé dans la zone A. Pe_{CH_3} n'est, par ailleurs, supérieur à l'unité que pour les configurations 4 et 10 ce qui signifie que, pour ces configurations, la répartition spatiale du radical méthyle est influencée par la convection forcée dans la zone B. Rappelons que, pour ces configurations, le débit par injecteurs était supérieur à 375 sccm. On peut considérer cette valeur de débit comme la valeur minimum pour que la convection forcée ait de l'influence sur la répartition spatiale du radical méthyle dans la zone B.

Enfin, les valeurs des nombres adimensionnels de Damköhler diffusif « Da » et convectif « Da_c » (voir Tableau 19) pour la réaction $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ indique que le temps de réaction devient faible ce qui augmentera la consommation de CH_3 dans la zone B par rapport à la zone A.

Tableau 18 : valeurs des nombres adimensionnels dans la ZONE A.

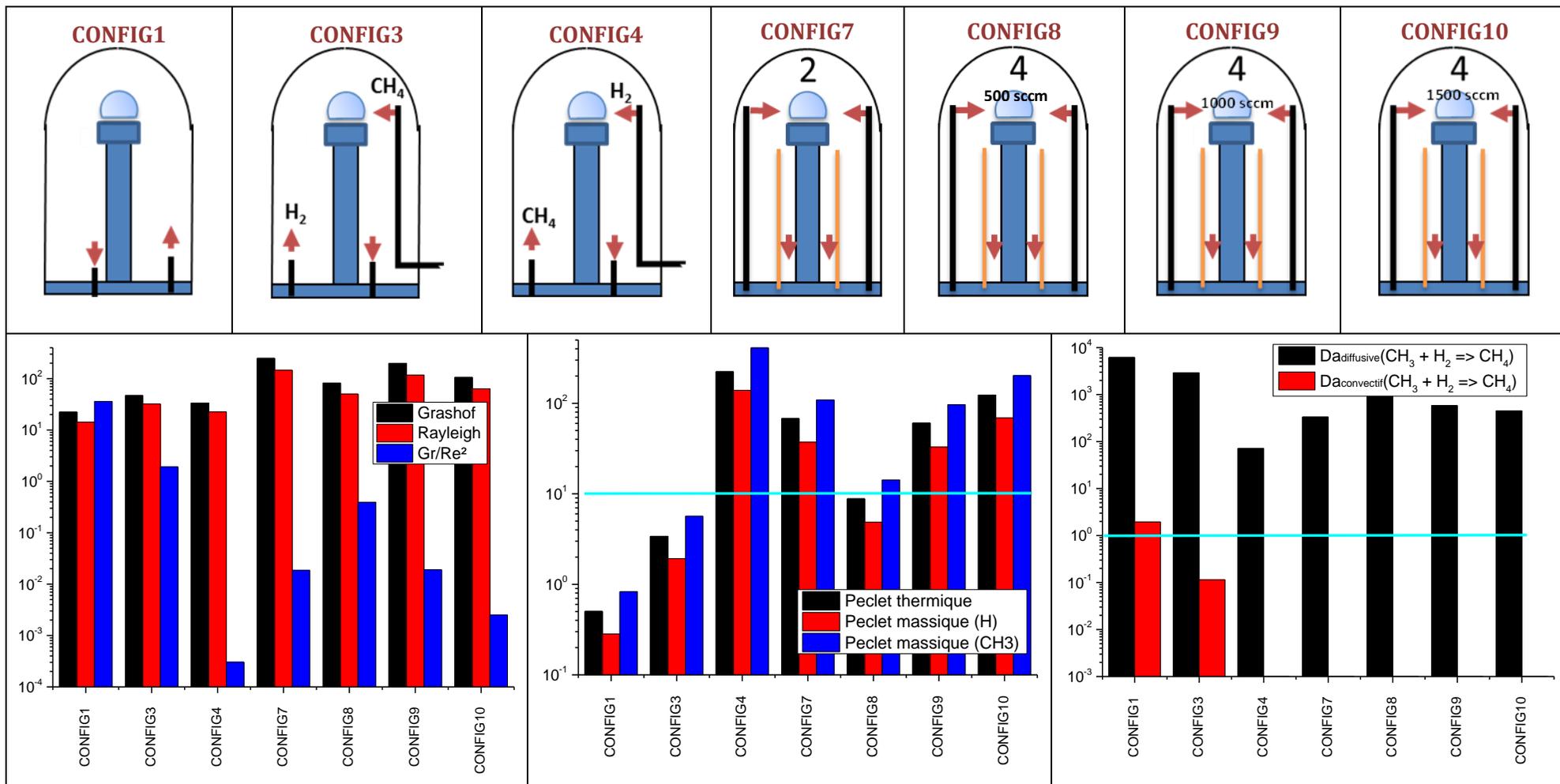
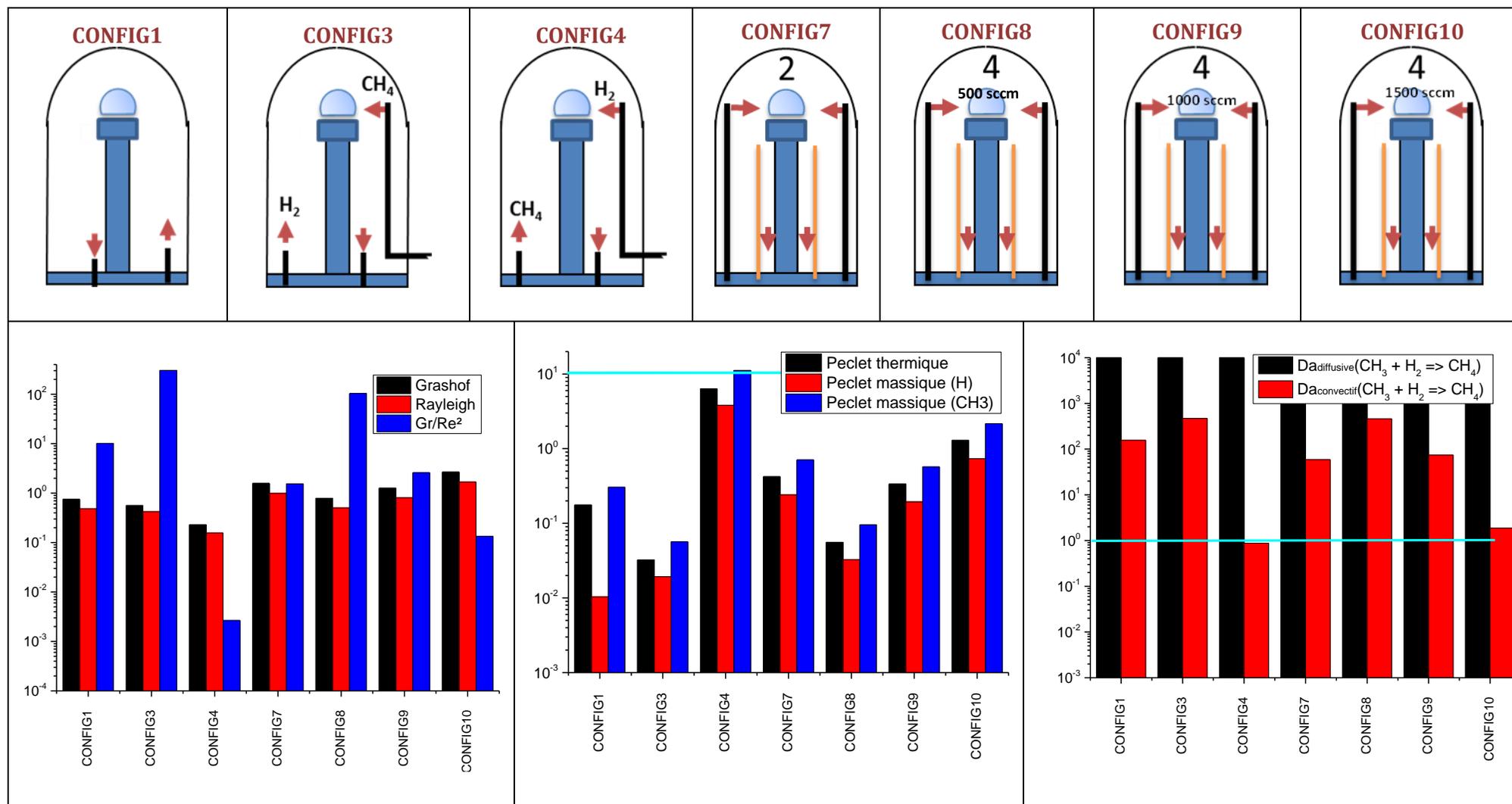


Tableau 19: valeurs des nombres adimensionnels dans la ZONE B.



4. Conclusion

Dans le chapitre précédent nous avons étudié, à haute densité de puissance, l'impact de certains paramètres dans le réacteur BJS150. Nous avons confirmé les résultats obtenus précédemment au LSPM [6, 7, 14-17] pour le dépôt de diamant monocristallin cette fois-ci dans le cadre de la croissance de films de diamant polycristallin. À haute densité de puissance, la qualité du dépôt et la vitesse de croissance sont augmentées par rapport aux basses densités de puissance en raison de la forte production d'hydrogène atomique, et du radical méthyle.

Nous avons réalisé des simulations « fluides » 2D qui nous ont permis d'avoir une meilleure compréhension des zones de production des espèces qui nous intéressent. Les résultats sont assez satisfaisants et reproduisent très correctement la tendance des résultats issus des modèles plasma 2D auto-cohérent en milieu H_2 ou 1D en milieu H_2/CH_4 et ceux des expériences.

Du fait de l'asymétrie du système d'injection et du pompage dans le réacteur étudié, nous avons entrepris des simulations en trois dimensions. Les premiers résultats montrent qu'une injection directe vers le plasma au niveau du substrat permet d'accroître le rôle de l'écoulement dans le processus de dépôt de diamant. A partir de ce résultat nous avons essayé de comprendre à quels phénomènes est liée l'augmentation de la vitesse de croissance.

Pour cela nous avons mis en place un système de multi-injection selon un cahier des charges comprenant un ensemble d'exigences, le but de étant d'augmenter les performances du procédé.

La Figure 34 présente le résumé de l'étude faite pour accroître la vitesse de croissance du diamant CVD. L'axe des (x) représente le refroidissement du gaz près du substrat qui est proportionnel au débit total du mélange gazeux H_2/CH_4 sur chaque injecteur. L'axe des (y) représente l'enrichissement en méthane qui est proportionnel au débit du méthane sur chaque injecteur. Cette schématisation montre l'importance de garder un débit total H_2/CH_4 élevé (mais ne dépassant cependant pas 380 sccm par injecteur de 1 mm de diamètre à 200 mbar) pour augmenter l'enrichissement en radical méthyle (voir Figure 35). Les deux configurations encadrées dans la Figure 34 montrent

que l'augmentation du débit total dans l'enceinte du réacteur tout en maintenant un même débit total par injecteur (une configuration avec deux injecteurs et un débit total de 500 sccm donne le même débit par injecteur que pour une configuration avec quatre injecteurs et 1000 sccm de débit total), favorise l'augmentation de la vitesse de croissance.

La multi-injection favorise le passage d'un régime de convection naturelle à un régime de convection forcée près du substrat. L'écoulement présente donc un rôle plus important par rapport à la diffusion car il influence le champ de température et les distributions d'espèces (voir Tableau 18), ce qui nous permet de créer des zones de températures favorables à la production du radical méthyle tous en les enrichissent en méthane.

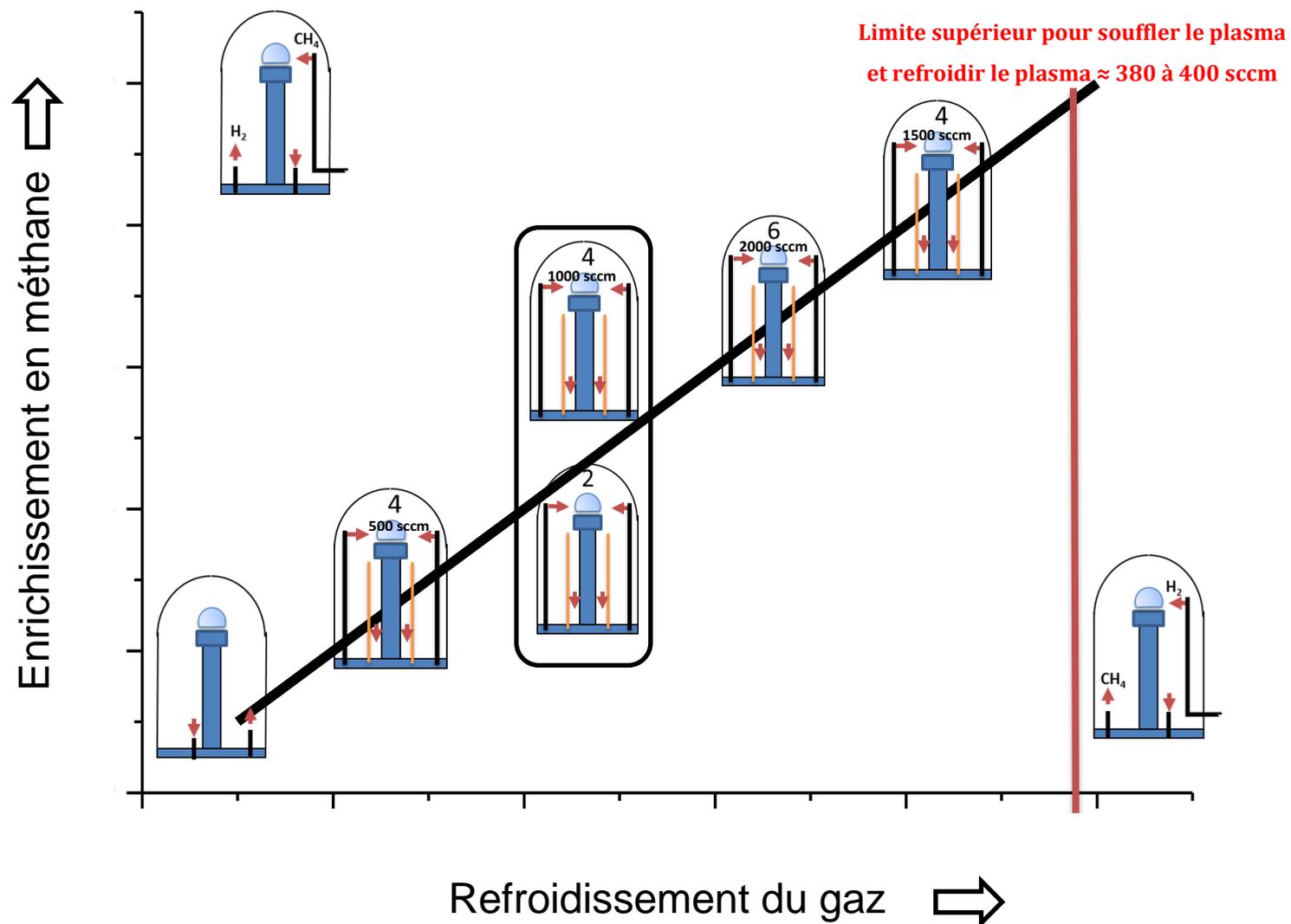


Figure 34: Schématisation de l'étude d'optimisation du procédé de diamant CVD assisté par plasma micro-onde dans le réacteur BJS150.

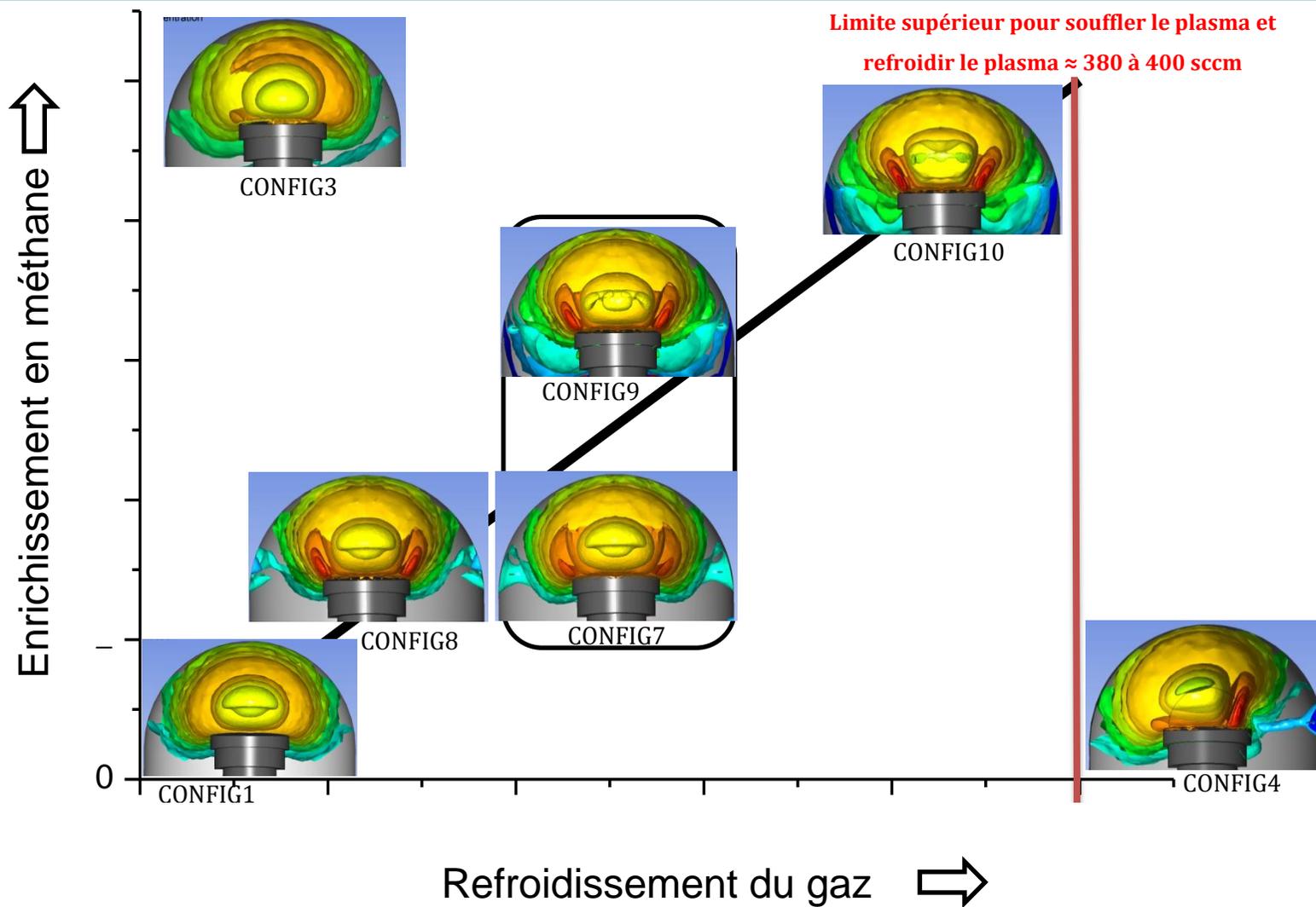


Figure 35: Schématisation de l'évolution de la densité de CH_3 en fonction des différentes configurations lors de l'optimisation du procédé de diamant CVD assisté par plasma micro-onde dans le réacteur BJS150.



1. Hassouni, K., T.A. Grotjohn, and A. Gicquel, *Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor* Journal of Applied Physics, 1999. **86**(1): p. 134-151.
2. Bundy, F.P., et al., *MAN-MADE DIAMONDS*. Nature, 1955. **176**(4471): p. 51-55.
3. Hassouni, K., F. Silva, and A. Gicquel, *Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(15): p. 153001.
4. Derjaguin, B.V. and D.B. Fedoseev, *SYNTHESIS OF DIAMOND AT LOW-PRESSURE*. Scientific American, 1975. **233**(5): p. 102-109.
5. Belmonte, M., et al., *Wear resistant CVD diamond tools for turning of sintered hardmetals*. Diamond and Related Materials, 2003. **12**(3-7): p. 738-743.
6. Silva, F., et al., *High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth*. Diamond and Related Materials, 2009. **18**(5-8): p. 682-697.
7. Derkaoui, N., *Étude des plasmas de dépôt de diamant et de diamant dopé au bore par MPACVD pour des applications en électronique de puissance*, 2012, PARIS XIII: Villetaneuse. p. 250.
8. Gicquel, A., et al., *Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD*, in *Comprehensive Hard Materials* 2013.
9. Lombardi, G., et al., *Modeling of microwave discharges of H₂ admixed with CH₄ for diamond deposition*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(5): p. 053303-12.
10. Issaoui, R., *Elaboration de films épais de diamant monocristallin dopé au bore par MPACVD pour la réalisation de substrats de diamant p+*, 2011, PARIS IIIIX: Villetaneuse.
11. Goodwin, D.G., *Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(11): p. 6888-6894.
12. Mattingly, G.E. and C.C. Chang, *Unstable waves on an axisymmetric jet column*. Journal of Fluid Mechanics, 1974: p. 541-560.
13. Çengel, Y.A.T., R. H. , ed. *"Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences "*. 2003, McGraw-Hill.
14. Brinza, O., et al., *Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime*. physica status solidi (a), 2008. **205**(9): p. 2114-2120.
15. Tallaire, A., *Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance*, 2005, Paris 13.
16. Tallaire, A., et al., *Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films*. physica status solidi (a), 2005. **202**(11): p. 2059-2065.
17. Silva, F., *Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde*, in *LIMHP-CNRS1998*, Paris XIII: Paris.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail avait d'une part pour but d'estimer, dans des réacteurs à plasma microonde fonctionnant sous forte densité de puissance et relativement faible débit, l'effet de la convection naturelle sur les caractéristiques du plasma (T_g , densités de H et des espèces carbonées) et sur les grandeurs clés pour la croissance de diamant (densités de surface de H et CH_3). Il avait d'autre part pour objectif d'étudier des effets de convection forcée sur les densités des espèces clés (H et CH_3) à la surface du diamant et donc sur la croissance du diamant.

Compte tenu de la difficulté de développer un code de calcul capable de décrire la complexité du système, c'est à dire capable de coupler les équations de Maxwell, les bilans d'énergie et de matière (équations de continuité ou de population selon les espèces) et les équations de transport en plasma de mélange hydrogène – méthane, nous avons opté pour la description du plasma par un terme source de chaleur. Ce terme source représentée par une demi-sphère simule les profils de température du gaz obtenus par ailleurs à partir du modèle 2D auto-cohérent fonctionnant en hydrogène pur, développé au LSPM précédemment, ou encore du modèle 1D fonctionnant en milieu hydrogène – méthane ou encore de l'expérience.

Cette approche s'appuie sur le fait qu'il avait été démontré précédemment au LSPM que les mécanismes de dissociation de d'hydrogène moléculaire est uniquement thermique dès que le couple pression puissance dépasse (50 mbar, 1000 W), c'est-à-dire dès que la température du gaz dépasse 2600 K. Sachant que les espèces carbonées sont en équilibre partiel avec l'hydrogène atomique, une avons fait l'approximation que le plasma se résumait à une demi-sphère de gaz porté à haute température au-dessus du porte-substrat. Cette simplification a conduit à s'affranchir de l'équation d'énergie des électrons et à négliger toutes les espèces chargées du plasma, et finalement à résoudre un système d'équations pour un milieu gazeux neutre.

Nous avons validé cette approche en comparant les profils 2D de température de gaz et de densité d'hydrogène atomique obtenus à partir du modèle 2D auto-cohérent et à partir de ce nouveau modèle en hydrogène pur. Ce modèle prend en compte la thermique, l'hydrodynamique et la cinétique chimique fondée sur les collisions lourds-

lourds et sa résolution s'effectue dans l'environnement du logiciel ANSYS FLUENT. Afin de diminuer les temps de calcul, nous avons progressivement réduit le schéma cinétique en comparant systématiquement les résultats obtenus, en milieu hydrogène – méthane, d'une part à partir de ce nouveau modèle et d'autre part à partir du modèle 1D développé précédemment au LSPM. Des comparaisons expérience – modèle ont ainsi permis de valider notre approche. Nous avons finalement démontré qu'un schéma cinétique prenant en compte 15 espèces et 43 réactions en phase gazeuse et une cinétique de surface de croissance de diamant (100) comprenant 8 espèces et 19 réactions permet de décrire simplement et de façon réaliste le système. Outre les profils en 2D de la densité d'hydrogène atomique et de la température du gaz, le modèle thermique « fluide » 2D H₂/CH₄ nous apporte la répartition spatiale des densités des espèces hydrocarbonées, de la vitesse et de la structure de l'écoulement dans le réacteur.

A l'aide du modèle thermique « fluide », nous avons pu étudier (chapitre 3) l'influence de deux paramètres qui sont le couple pression/puissance et la température du substrat.

- Les résultats ont montré que les phénomènes comme les effets de thermo-diffusion et la multidiffusion ne peuvent pas être négligés à haute densité de puissance pour décrire la distribution des espèces lourdes au sein du plasma. Cependant, ces phénomènes affectent peu les densités de H et CH₃ calculées dans la couche limite à l'interface plasma/surface.
- Une très bonne cohérence entre nos résultats (densité des espèces, température du gaz) et ceux issus du code 1D plasma H₂/CH₄ et des mesures expérimentales effectuées par OES et TALIF au LSPM a été démontrée.

La caractérisation du réacteur BJS150 pouvant fonctionner à haute densité de puissance (200 mbar/3500 W) a été réalisée (Chapitre 4) à travers une étude paramétrique expérimentale (couple pression/puissance, température de substrat, débit d'entrée,...), dans une logique de continuité des travaux réalisés précédemment au LSPM à faible (< 15 W/cm³) et moyenne densité de puissance (<46 W/cm³) dans des réacteurs de type « bell jar ».

Cette étude a fait ressortir que l'impact des variables du procédé sur les vitesses de croissance des films de diamant polycristallin mesurées et calculées, bien que les vitesses de croissance mesurées soient 10 fois plus faibles que celles calculées à l'aide du schéma de surface décrit par Harris et al. Cette différence provient du fait que le modèle de Harris et al ne prend en compte que la croissance d'un seul plan cristallin, le plan (100). Pour définitivement valider le modèle, nous avons comparé les résultats issus du modèle avec ceux obtenus très récemment au LSPM pour des monocristaux orientés (100) dans le cadre de la thèse de N. Derkaoui. Les résultats montrent un excellent accord à la fois pour les valeurs absolues que pour les variations.

Du fait de l'asymétrie du système d'injection et du pompage dans le réacteur étudié, nous avons entrepris (chapitre 5) des simulations en trois dimensions afin d'appréhender pleinement les effets dimensionnels (géométrie, injection et pompage ...) sur la croissance du diamant CVD. L'étude a reposé à la fois sur l'expérience et sur la modélisation / simulation.

Les toutes premières simulations d'une injection radiale directe vers le plasma au niveau du substrat ont révélé le rôle de l'écoulement sur la vitesse de croissance du diamant, puis une étude paramétrique a été menée pour tenter d'identifier les phénomènes responsables de cette augmentation de vitesse de croissance. En particulier, en nous reposant sur les travaux précédents du LSPM, notre but était d'identifier si l'effet provenait de l'enrichissement en méthane à l'interface plasma / surface, ou bien du refroidissement du gaz au niveau de cette interface provoqué par l'apport de gaz froid. Pour cela nous avons injecté radialement séparément soit l'hydrogène moléculaire, soit le méthane au niveau du substrat. Les résultats du calcul semblent démontrer que le refroidissement joue un rôle plus important que l'enrichissement en méthane, cependant cela n'a pas été confirmé par l'expérience. Ceci s'explique par le fait que les deux phénomènes sont liés et ne peuvent pas être dissociés.

Sur la base de ces résultats et afin de jouer sur les deux actions simultanément mais sans souffler le plasma comme cela a été observé expérimentalement à fort débit, nous avons mis en place un système de multi-injection. Les résultats montrent une vitesse de croissance doublée par rapport aux conditions standards dans le cas de l'usage de deux injecteurs avec le même débit (500 sccm) que celui de la configuration standard. Suite à

ce bon résultat nous avons augmenté le débit total du gaz entrant à 1000 sccm puis 1500 sccm tout en augmentant le nombre d'injecteurs. L'augmentation du débit total entrant a induit une augmentation de la vitesse de croissance mais cependant accompagnée d'une détérioration de la qualité des films de diamant.

En conclusion, ce travail a permis, dans un premiers temps, de montrer la possibilité de s'affranchir de l'utilisation d'un modèle auto-cohérent en 2D ou 3D H_2/CH_4 incluant l'hydrodynamique dans des plasmas hors-équilibre fonctionnant à haute densité de puissance pour développer de nouvelles solutions pour améliorer le procédé. Cette proposition est vraie à la condition de connaître les profils de températures de gaz soit à partir d'un modèle plasma 1D H_2/CH_4 , soit à partir de mesures expérimentales et à la condition que les débits mis en jeu reste raisonnables. En effet, la modélisation de systèmes fonctionnant dans des conditions très énergétiques et de fortes vitesses de gaz (et des couches limites très fines) nécessitera la prise en compte de la complexité des phénomènes.

Dans un deuxième temps, nous avons démontré que la convection forcée peut jouer un rôle dans des systèmes de dépôt de diamant fonctionnant à moyenne pression, jusqu'à présent contrôlés par le processus de diffusion. Un système de multi-injection offre la possibilité de créer des zones de températures favorables à la production du radical méthyle tout en l'enrichissant en méthane. Ainsi, le transport des espèces vers le substrat permet ainsi d'augmenter la densité des espèces clés (H et CH_3) pour la croissance du diamant près du substrat de diamant et donc les vitesses de croissance.

Comme ouverture à ce travail de thèse, nous proposons des améliorations à mettre en œuvre, notamment :

- Une augmentation du couple pression puissance au-delà de 200 mbar/3000W en utilisant le système de multi-injection afin d'améliorer la qualité des films qui baisse avec l'augmentation du débit total. L'augmentation de la densité de puissance induit en effet une augmentation de la densité d'atomes d'hydrogène à la surface, atomes aptes à graver les phases non diamant.
- Une augmentation de la teneur en méthane peut être envisagée mais à condition d'accroître la densité de puissance pour éviter la formation des

suies constatée en présence de 8% de méthane avec la configuration à deux injecteurs.

- La mise en place d'injecteurs de diamètre inférieur à 1mm afin d'augmenter la vitesse du gaz entrant pour créer de façon plus efficace des zones de température favorables à la création de CH_3 près de l'interface plasma/surface. Dans le même but, nous pouvons penser à intégrer le système d'injection directement sur le port-substrat. Ces modifications devraient permettre de travailler avec un débit total plus faible tout en maintenant le même rendement. En effet, la vitesse du gaz par injecteur est un paramètre majeur dans le mécanisme d'enrichissement en méthane et de la création de zones favorables à la production de CH_3 .

Concernant le modèle 3D, nous proposons aussi des améliorations :

- Amélioration du raffinement du maillage près du substrat ;
- Prise en compte de la turbulence lors des calculs en multi-injection.

Annexe

1. Schéma cinétique de surface

Le tableau regroupe les réactions chimiques simulant la croissance du diamant selon la direction (100)

Réactions	$A(cm, sec, K, mole)$	n	$E (cal/mole)$
$C_6HH + H \rightleftharpoons C_6HR + H_2$	1.3E+14	0.0	7300.
$C_6HH + H \rightleftharpoons C_6RH + H_2$	1.3E+14	0.0	7300.
$C_6HM + H \rightleftharpoons C_6RM + H_2$	1.3E+14	0.0	7300.
$C_6HM + H \rightleftharpoons C_6HMR + H_2$	2.8E+07	2.0	7700.0
$C_6HR + H \rightleftharpoons C_6HH$	1.0E+13	0.0	0.0
$C_6RH + H \rightleftharpoons C_6HH$	1.0E+13	0.0	0.0
$C_6RM + H \rightleftharpoons C_6HM$	1.0E+13	0.0	0.0
$C_6HMR + H \rightleftharpoons C_6HM$	1.0E+13	0.0	0.0
$C_6HMR \rightleftharpoons C_6RM$	1.0E+08	0.0	0.0
$C_6HR \rightleftharpoons C_6RH$	1.0E+08	0.0	0.0
$C_6HR + CH_3 \rightleftharpoons C_6HM$	5.0E+12	0.0	0.0
$C_6RR + CH_3 \rightleftharpoons C_6RM$	5.0E+12	0.0	0.0
$C_6HMR + H \rightleftharpoons C_6HR + CH_3$	3.0E+13	0.0	0.0
$C_6HMR + H \rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$	1.3E+14	0.0	7300.0
$C_6RM + H \rightleftharpoons C_6HH + DMD + H_2$	2.8E+07	2.0	7700.0
$C_6HR + H \rightleftharpoons C_6RR + H_2$	1.3E+14	0.0	7300.0
$C_6RH + H \rightleftharpoons C_6RR + H_2$	4.5E+06	2.0	5000.0
$C_6RR + H \rightleftharpoons C_6HR$	1.0E+13	0.0	0.0
$C_6RR + H \rightleftharpoons C_6RH$	1.0E+13	0.0	0.0

2. Coefficients de transport : conductivité thermique et diffusion

Le calcul des coefficients de transport repose sur la théorie classique dite de Chapman-Enskog, abondamment discutée dans les ouvrages de référence de Hirschfelder et de Bird. Les coefficients de diffusion et de conductivité thermique dépendent des intégrales de collision universelles.

2.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique est calculée à l'aide de loi de mélange reposant sur la théorie cinétique.

La loi de mélange est définie par

$$k = \sum_i \frac{X_i k_i}{\sum_j X_j \phi_{ij}}$$

Avec

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{w,j}}{M_{w,i}} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_{w,i}}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}$$

Avec k_i , X_i , μ_i et $M_{w,i}$ respectivement la conductivité thermique, fraction molaire, viscosité et la masse molaire de l'espèce i .

La conductivité thermique de l'espèce i se calcule à l'aide de la théorie cinétique des gaz :

$$k_i = \frac{15}{4} \frac{R}{M_w} \mu_i \left[\frac{4}{15} \frac{c_p M_w}{R} + \frac{1}{3} \right]$$

Avec

R : constante universel des gazes parfait,

Cp : capacité calorifique à pression constante.

μ_i la viscosité de l'espèce i calculé à l'aide de la théorie cinétique des gaz parfait :

$$\mu_j = 2.67 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{M_w T}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$$

Avec

T : la température du gaz

σ : Diamètre de Léonard-Jones

Ω_μ : Intégrale de collision avec $\Omega_\mu = \Omega_\mu(T^*)$

$$\Omega_\mu = \frac{T}{(\varepsilon/k_B)}$$

ε/k_B : Potentiel de Léonard-Jones

2.2. Coefficient de diffusion des espèces

Nous utilisons une formule modifiée de l'équation de Chapman-Enskog pour le calcul des coefficients de diffusion binaire :

$$D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{w,j}} \right) \right]^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D}$$

Avec

P : pression,

Ω_D : Intégrale de collision de diffusion, permettant de mesurer les interactions de la molécule dans le système,

Ω_D Est en fonction de T_D^*

$$T_D^* = \frac{T}{(\varepsilon/k_B)_{ij}}$$

Avec

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

$$(\varepsilon/k_B)_{ij} = \sqrt{(\varepsilon/k_B)_i(\varepsilon/k_B)_j}$$

Le tableau suivant résume les paramètres de Lennard-Jones des espèces de notre mélange gazeux :

Espèces	Potentiel L-J	Diamètre L-J
C	71.400	3.298
C ₂	97.530	3.621
C ₂ H	265.300	3.721
C ₂ H ₂	265.300	3.721
C ₂ H ₃	265.300	3.721
C ₂ H ₄	238.400	3.496
C ₂ H ₅	247.500	4.350
C ₂ H ₆	247.500	4.350
CH	80.000	2.750
CH ₂	144.000	3.800
CH ₂ *	144.000	3.800
CH ₃	144.000	3.800
CH ₄	141.400	3.746
H	145.000	2.050
H ₂	38.000	2.920

Résumé

Dans la modélisation des plasmas utilisés pour la croissance de diamant fonctionnant à pressions modérées et faibles débits de gaz, les effets hydrodynamiques ne sont pas pris en compte. En effet, dans ces conditions, le transport des espèces réactives dans ces réacteurs est contrôlé par la diffusion. Cependant, à forte densité de puissance (haute pression et puissance micro-ondes) et pour des débits supérieurs à 500 sccm, les vitesses de croissance dépendent du débit du gaz ainsi que de la configuration d'injection et de pompage. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé un modèle numérique 2D (axisymétrique) et 3D pour décrire l'écoulement hydrodynamique dans les réacteurs PECVD diamant. En raison de la grande complexité d'une modélisation complète du plasma, nous avons fortement simplifié la description du plasma d'une part en utilisant un terme source thermique mimant la distribution spatiale du gaz au sein du plasma, et d'autre part en réduisant le schéma de cinétique chimique. Une comparaison entre les résultats issus de ce code et ceux provenant des modèles plasmas préexistant au LSPM ainsi que les résultats expérimentaux a permis de valider cette approche. Le modèle conduit à une bonne représentation des processus thermochimiques se déroulant dans le plasma. Sur cette base, nous avons étudié de nouvelles configurations d'injection et de pompage à l'aide de simulations 3D et de l'expérience. Certaines configurations se sont révélées adéquates pour accroître la rentabilité du procédé de dépôt de diamant.

Mots clés

Modélisation hydrodynamique, dépôt de diamant CVD, haute densité de puissance micro-onde, ingénierie des réacteurs à plasma, optimisation de procédé.

Abstract

In moderate pressure/low flow-rate diamond deposition plasma modeling, hydrodynamics effects are not taken into account. As a matter of fact, under these conditions, transport of the reactive species is mainly controlled by diffusion. However, when working at very high power density (high pressure and microwave power) and flow rates higher than 500 sccm, growth rate has been seen to be a function of the gas inlet and outlet set-up. In the context of this PhD, we have developed both a 2D axi-symmetrical and a full 3D models able to describe the hydrodynamic flow in PECVD (Enhanced Chemical Vapor Deposition) diamond reactors. Due to the complexity for developing a complete plasma model, we have strongly simplified the plasma description. On the one hand, a thermal source term able to simulate the plasma gas temperature spatial distribution has been defined, and on the other hand, the chemical kinetics scheme has been somewhat reduced. Comparisons between the results obtained by this new model with those provided by LSPM's existing plasma models and the experimental results allowed us to validate our approach. The model correctly reproduces the thermochemical processes behavior. On this basis, new configurations for the gas inlet and outlet set-up using 3D simulations were conducted. Some were seen to be relevant for improving the diamond deposition process.

Key words

Hydrodynamic modelling, CVD diamond growth, high power microwave plasma, plasma reactor engineering, process optimization