

UNIVERSITÉ PARIS XIII  
Institut Galilée

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS XIII  
SORBONNE PARIS CITÉ**

*Discipline : Génie des Procédés*

Présentée et soutenue publiquement par

**Rania SALEM**

le 18 mai 2015

*Sujet :*

**Modélisation des plasmas micro-ondes utilisés pour le  
dépôt de diamant intrinsèque ou dopé au bore**

Directrice de thèse: Alix Gicquel

Co-encadrante: Catherine Rond

**JURY**

M. Antoine Rousseau	Rapporteur
M. Michel Pons	Rapporteur
M. Pascal Brault	Examineur
M. Michel Amiet	Examineur
M. Khaled Hassouni	Examineur
Mme Alix Gicquel	Examineur
Mme Catherine Rond	Examineur

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux  
LSPM-CNRS, UPR 3407, Villetaneuse



# Table de matière

<b>Introduction générale</b> .....	- 1 -
<b>Chapitre I : Généralités et Etat de l'art</b> .....	- 5 -
I. Introduction.....	- 6 -
II. Le Diamant : Propriétés, Applications et Synthèse.....	- 7 -
II.1. Propriétés du diamant .....	- 7 -
II.2. Synthèse du diamant .....	- 8 -
II.3. Le dopage du diamant.....	- 10 -
II.4. Applications du diamant .....	- 12 -
III. Réacteurs de dépôt .....	- 14 -
III.1. Réacteur à filament chaud .....	- 14 -
III.2. Réacteur MWCVD .....	- 15 -
III.3. Réacteur plasma arc jet.....	- 17 -
III.4. Réacteur à torche oxyacétylène .....	- 18 -
IV. Historique sur la modélisation des plasmas de dépôt de diamant.....	- 19 -
IV.1. Etudes réalisées hors du laboratoire .....	- 19 -
IV.2. Modélisations réalisées au laboratoire .....	- 23 -
IV.2.1. Approche 0D : Modèle quasi homogène .....	- 24 -
IV.2.2. Modèle 2D auto-cohérent .....	- 27 -
IV.2.3. Modèle 1D .....	- 28 -
IV.2.4. Modèle 2D Fluent .....	- 30 -
V. Description du système étudié .....	- 32 -
V.1. Présentation du réacteur métallique.....	- 32 -
V.2. Caractéristiques physiques et chimiques des plasmas H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	- 33 -
V.3. Validation des modèles.....	- 35 -
V.4. Processus de surface .....	- 39 -
V.5. Limitations expérimentales.....	- 41 -
VI. Conclusion .....	- 42 -
Références bibliographiques .....	- 43 -
<b>Chapitre II : Outils et moyens d'étude</b> .....	- 56 -
I. Introduction.....	- 57 -

II. Description du réacteur métallique .....	58 -
III. Modélisation 1D plasma du réacteur métallique.....	60 -
III.1. Schéma cinétique du modèle H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	60 -
III.2. Système d'équations .....	61 -
III.3. Hypothèses.....	61 -
III.4. Equations de conservation .....	63 -
III.4.1. Équation de continuité des espèces .....	63 -
III.4.2. Équation de l'énergie des électrons .....	65 -
III.4.3. Équation d'énergie totale .....	66 -
III.5. Termes sources chimiques.....	66 -
III.6. Termes de Diffusion .....	69 -
III.6.1. Flux et Coefficients de diffusion des espèces neutres.....	69 -
III.6.2. Flux et Coefficients de diffusion des espèces chargées .....	70 -
III.7. Termes de conduction.....	71 -
III.8. Termes sources d'échange d'énergie.....	72 -
III.8.1. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de vibration des espèces moléculaires (Q <sub>e-v</sub> ).....	72 -
III.8.2. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes (Q <sub>e-t</sub> ) .....	72 -
III.8.3. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique (Q <sub>e-x</sub> ).....	73 -
III.9. Propriétés thermiques .....	73 -
III.10. Conditions aux limites .....	74 -
III.10.1. Terme de consommation en surface .....	74 -
III.10.2. Coefficient de recombinaison aux parois.....	76 -
III.10.3. Terme de perte énergétique sur les surfaces .....	77 -
III.10.4. Terme de puissance micro-onde .....	78 -
IV. Simulation numérique de l'écoulement dans le réacteur métallique .....	80 -
IV.1. Equation de conservation de masse .....	80 -
IV.2. Equation de conservation de quantité de mouvement .....	80 -
IV.3. Equation de conservation des espèces .....	81 -
IV.4. Equation de conservation de l'énergie .....	82 -
IV.5. Conditions aux limites.....	83 -
IV.6. Le logiciel FLUENT : un outil de résolution du modèle .....	84 -

IV.6.1. La méthode des volumes finis .....	- 85 -
IV.6.2 Maillage .....	- 86 -
IV.6.3. Convergence .....	- 87 -
V. Diagnostics des plasmas de dépôt de diamant.....	- 88 -
V. 1. Spectroscopie optique d'émission (OES) .....	- 88 -
V. 2. Spectroscopie d'absorption IR par diodes lasers accordables en longueur d'onde (TDLAS).....	- 94 -
VI. Conclusion .....	- 98 -
Références bibliographique.....	- 99 -
<b>Chapitre III : Description de la phase gazeuse en milieu H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.....</b>	<b>105</b>
I. Introduction.....	- 106 -
II. Comparaison Modèle 1D / expériences en milieu H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	- 107 -
II.1. Résultats issus du modèle 1D radial .....	- 107 -
II.2. Estimation de la température de gaz .....	- 112 -
II.3. Etude à basse densité de puissance .....	- 114 -
II.4. Etude à haute densité de puissance .....	- 119 -
II.5. Conclusion .....	- 123 -
III. Mise en place du modèle fluide 2D sur la base du logiciel Fluent.....	- 125 -
III.1.Géométrie .....	- 125 -
III.2. Maillage .....	- 126 -
III.3. Conditions aux limites .....	- 127 -
III.4. Choix des modèles.....	- 128 -
III.4.1. Modèle hydrodynamique .....	- 128 -
III.4.2. Modèle réactionnel.....	- 128 -
III.5. Terme source et densité de puissance.....	- 129 -
III.6. Schémas réactionnels.....	- 131 -
III.7.1. Modèle cinétique 60R issu du code 1D .....	- 131 -
III.6.2. Modèle cinétique 43R issu de CHEMKIN .....	- 132 -
III.6.3. Réactions de surface.....	- 132 -
IV. Comparaison modèle 1D plasma - modèle 2D avec le même schéma cinétique (60R) -	135
IV.1. Température de gaz .....	- 135 -
IV.2. Profils des espèces hydrogénées et hydrocarbonées .....	- 138 -
IV.3. Profils des espèces C <sub>2</sub> Hy .....	- 141 -

IV.4. Validation expérimentale du modèle 2D (60 réactions).....	- 143 -
IV.5. Conclusion.....	- 145 -
V. Comparaison modèle 2D avec schéma cinétique 60R (60 réactions) et CHEMKIN (43 réactions).....	- 147 -
V.1. Température de gaz.....	- 147 -
V.2. Profils des espèces hydrogénées et hydrocarbonées.....	- 149 -
V.3. Profils des espèces C <sub>2</sub> Hy.....	- 151 -
V.4. Validation expérimentale du modèle 2D (43R).....	- 153 -
V.5. Conclusion.....	- 154 -
VI. Conclusion.....	- 156 -
Référence Bibliographique.....	- 159 -
<b>Chapitre IV : Modélisation des plasmas micro-onde H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> utilisés pour le dépôt de diamant</b> .....	- 161 -
I. Introduction.....	- 162 -
I. Description physique du modèle.....	- 164 -
I.1. Les espèces borées.....	- 164 -
I.2. Coefficients thermodynamiques.....	- 165 -
I.3. Propriétés de transport.....	- 167 -
II. Description chimique du modèle.....	- 168 -
II.1. Modèle H <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	- 168 -
II.1.1. Réactions de dissociation par abstraction de H.....	- 168 -
II.1.2. Réactions de dissociation par décomposition des espèces borées.....	- 169 -
II.2. Modèle H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	- 171 -
II.3. Réactions en surface.....	- 171 -
III. Etude des plasmas H <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	- 173 -
III.1. Etude préliminaire à l'équilibre chimique.....	- 173 -
III.1.1. Description de CEA – calcul à l'équilibre.....	- 173 -
III.1.3. Comparaison CEA – Schéma 42R.....	- 175 -
III.1.4. Etablissement du schéma cinétique.....	- 177 -
III.2. Simulation du plasma de dépôt de diamant dopé au bore.....	- 180 -
III.2.1. Effet du transport.....	- 180 -
III.2.2. Validation expérimentale du modèle numérique.....	- 181 -
III.2.2.1. Dissociation du diborane.....	- 182 -
III.2.2.1.a. Effet de la densité de puissance.....	- 182 -

III.2.2.1.b. Effet de la pression .....	- 185 -
III.2.2.1.c. Effet de la puissance micro-onde .....	- 186 -
III.2.2.1.d. Effet de la teneur en diborane .....	- 188 -
III.2.2.2. Présence du bore atomique .....	- 190 -
III.2.2.2.a. Effet de la densité de puissance .....	- 190 -
III.2.2.2.b. Effet de la pression .....	- 191 -
III.2.2.2.c. Effet de la puissance micro-onde .....	- 192 -
III.2.2.2.d. Effet de la teneur en diborane .....	- 194 -
III.3. Conclusion .....	- 195 -
IV. Etude des plasmas $H_2/CH_4/B_2H_6$ .....	- 197 -
V. Caractérisation axiale des plasmas $H_2/CH_4/B_2H_6$ .....	- 202 -
V.1. Introduction.....	- 202 -
V.2. Description spatiale de la décharge .....	- 203 -
V.2.1. Température de gaz .....	- 204 -
V.2.2. Les espèces hydrogénées et hydrocarbonées .....	- 205 -
V.2.3. Les espèces borées .....	- 208 -
V.3. Cinétique chimique des espèces borées .....	- 211 -
V.3.1 Analyse dans le plasma à 2 cm .....	- 212 -
V.3.2 Analyse dans le plasma à 11 cm .....	- 213 -
V.3.3. Bilans réactionnels des espèces borées à l'état stationnaire .....	- 214 -
V.3.1.1. $B_2H_6$ .....	- 214 -
V.3.1.2. $B_2H_5$ .....	215
V.3.1.3. $B_2H_4$ .....	- 215 -
V.3.1.4. B .....	216
V.3.1.5. BH .....	- 217 -
V.3.1. 6. $BH_2$ .....	- 217 -
V.3.1. 7. $BH_3$ .....	218
V.4. Influence des paramètres de la décharge .....	- 219 -
V.4.1. Influence de la densité de puissance dans le plasma.....	- 219 -
V.4.1.1. Influence de la densité de puissance sur la température de gaz .....	- 219 -
V.4.1.2. Influence de la densité de puissance sur les densités des espèces borées .....	- 220 -
V.4.2. Influence de la teneur en méthane dans le plasma .....	- 225 -
V.4.2.1. Influence de la teneur en méthane sur la température de gaz.....	- 226 -
V.4.2.2. Influence de la teneur en méthane sur les densités des espèces borées....	- 226 -

VI. Etude des phénomènes de surface/Dopage .....	- 228 -
VI.1. Influence de l'ajout de B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> à proximité du substrat .....	- 228 -
VI.2 Influence de la densité de puissance à proximité du substrat.....	- 231 -
VI.3. Influence de la teneur en méthane à proximité du substrat .....	- 233 -
VI.4. Etude paramétrique du coefficient de recombinaison à la surface .....	- 234 -
VII. Etude de l'influence de deux espèces plus lourdes.....	- 237 -
VII. Etude du modèle fluide 2D en milieu H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	- 241 -
VIII. Conclusion.....	- 246 -
Références bibliographiques .....	- 250 -
<b>Conclusion générale</b> .....	- 252 -
<b>ANNEXES</b> .....	- 261 -
ANNEXE I .....	- 262 -
ANNEXEII.....	- 266 -
ANNEXE III-1 .....	- 268 -
ANNEXE III-2 .....	- 271 -
ANNEXE III-3 .....	- 272 -
ANNEXE III-4 .....	- 277 -
ANNEXE III-5 .....	- 281 -

# Nomenclature

Symbole Latin	Description	Unité
$A_{in}$	Surface droite du canal d'injection	$m.s^{-1}$
$c$	Célérité de la lumière dans le vide $\approx 3 \cdot 10^8$	$m.s^{-1}$
$c_i$	Concentration molaire de l'espèce $i$	$mol.m^{-3}$
$C_p$	Capacité calorifique	
$C_{p,i}$	Chaleur spécifique à pression constante de l'espèce $i$	
$D_i$	Coefficient de diffusion de l'espèce $i$	$Kg.m^1.s^{-1}$
$D_{iM}$	Coefficient de diffusion dans un mélange	$Kg.m^1.s^{-1}$
$D_{ij}$	Coefficients de diffusion binaire	$m^2.s^{-1}$
$DPMW(z)$	Apport énergétique par la puissance micro-onde injectée dans la décharge	$W.m^{-3}$
$D_{T,i}$	Coefficient de diffusion thermique	
$e^-$	Charge de l'électron = $-1.602 \cdot 10^{-19}$	C
$E_a$	Energie d'activation	K
$E_{amb}$	Champ électrique ambipolaire	
$\tilde{E}_e$	Énergie du niveau électronique $e$ d'une espèce	J
$E_v$	Energies vibrationnelles des niveaux $i(v)$	J
$F_z$	Flux de transport	$Kg.m^{-2}.s^{-1}$
$\Delta G_k^0$	Enthalpies libres	
$h$	Constante de Planck = $6.62 \cdot 10^{-34}$	J.s
$h_e$	Enthalpie massique totale des électrons	$J.kg^{-1}$
$\Delta h_i$	Enthalpie massique de la réaction de surface de l'espèce $s$	$J.kg^{-1}$
$\Delta H_k^0$	Enthalpien	
$I$	Intensité d'une raie	$W.m^{-3}$
$J_i$	Densité du flux de diffusion	$Kg.m^{-2}.s^{-1}$
$k$	Conductivité thermique	
$k_b$	Constante des réactions indirectes	$s^{-1}$ $m^3.s^{-1}.mol^{-1}$ $m^6.s^{-1}.mol^{-2}$
$k_B$	Constante de Boltzmann = $1.38 \cdot 10^{-23}$	$J.K^{-1}$
$K_C$	Constante d'équilibre	$s^{-1}$ $m^3.s^{-1}.mol^{-1}$

		$\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$
$k_f$	Constante des réactions directes	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$
$\kappa_{ni}^0$	Coefficient d'absorption au centre de la raie	
$k_{v-w}$	Constante du processus $i(v) + e^- \rightarrow i(w) + e^-$	
$k_0$	Constante de réaction à pression nulle	$\text{s}^{-1}$ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$
$k_\infty$	Constante de réaction à pression infinie	$\text{s}^{-1}$ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$
$L$	Longueur d'absorption moyenne	
$m_i$	Masse de l'espèce $i$	kg
$M_i$	Masse molaire de l'espèce $i$	$\text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$N$	Densité du gaz	
$n_i$	Densité de l'espèce $i$	$\text{cm}^{-3}$
$N_0$	Densité de population totale	
$p$	Pression	mbar
$P$	Puissance	W
$P_e$	Nombre de Peclet	
$Q$	Source d'énergie volumétrique	
$Q_{e-v}$	Terme source lié aux transferts électron-vibration	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$
$Q_{e-t}$	Terme source lié aux transferts électron-translation	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$
$Q_{e-x}$	Terme source lié aux transferts électron-chimie	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$
$r$	Coordonnées radiale de la géométrie	m
$Re$	Nombre de Reynolds	
$R_h$	Taux de production locale d'enthalpie	
$r_i$	Taux de réaction de surface	$\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$R_i$	Taux net de la production par unité de volume de l'espèce $i$	$\text{s}^{-1}$
$S$	Surface de substrat	$\text{m}^2$
$\Delta S_k^0$	Entropie	
$S_p$	Terme de perte sur les parois latérale du domaine d'étude	$\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$
$\Delta_{surface}(n_i)$	Variation de l'espèce dans la phase gazeuse due à la réaction de surface	mol
$T_e$	Température des électrons	K

$T_g$	Température de gaz	K
$\vec{U}$	Champ de vitesse	
$V$	Volume de plasma	$m^3$
$v_i^*$	Vitesse d'agitation thermique de l'espèce à la surface du substrat	$m.s^{-1}$
$v'_{ij}$	Coefficients stœchiométriques de l'espèce $i$ dans les membres de droite d'une réaction $j$	
$v_0$	Nombre d'onde au centre de la raie	
$\Delta v_D$	Largeur Doppler en à mi-hauteur	$cm^{-1}$
$W_i$	Terme source chimique	$Kg.m^{-3}.s^{-1}$
$x_i$	Fraction molaire de l'espèce $i$	
$Y_i$	Fraction massique de l'espèce $i$	
$z$	Coordonnées axiale de la géométrie	m

<b>Symbole Grec</b>	<b>Description</b>	<b>Unité</b>
$\alpha_{R-e}$	Coefficient stœchiométrique de l'électron dans la réaction $R$	
$\alpha$	Coefficient d'accommodation qui représente la part d'énergie transférée par une particule après une collision avec la surface	
$\beta_{k-i}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce $k$ dans la réaction de recombinaison de l'espèce $i$	
$\gamma_i$	Coefficient macroscopique de recombinaison de l'espèce $i$ à la surface	
$\delta_m$	Epaisseur de la couche limite de diffusion	m
$\delta_T$	Epaisseur de la couche limite thermique	m
$\varepsilon_{ij}$	Energie potentielle	
$\Omega_{ij}$	Intégrale de collision des espèces $i$ et $j$	
$\lambda_e$	Conductivité thermique des électrons	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\mu$	Coefficient de viscosité dynamique du fluide	
$\nu$	Fréquence du photon émis	s <sup>-1</sup>
$\rho$	Masse volumique	Kg.m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Section efficace	
$\sigma_{ij}$	Diamètre de collision binaire	
$\bar{\tau}$	Tenseur des contraintes visqueuses	

---

# **Introduction générale**

---

Le diamant possède des propriétés physiques remarquables ce qui le rend très attractif pour de nombreux domaines industriels, mais son utilisation pratique a été limitée en raison de sa rareté et de son coût élevé. De plus les diamants naturels présentent de nombreux défauts cristallins et des impuretés ce qui limite leurs performances. Avec le développement des techniques de dépôt de films de diamant, et notamment par chimie en phase vapeur (CVD), il est maintenant possible de mieux contrôler les caractéristiques du matériau et ainsi d'exploiter ces propriétés à travers des applications nombreuses et variées. L'évolution des besoins (augmentation de la surface de dépôt et des vitesses de croissance, amélioration de la qualité des cristaux, dopage,...) appelle une optimisation des procédés de dépôt. Ceci implique un approfondissement de la compréhension des mécanismes physiques et chimiques se déroulant au sein des réacteurs. C'est dans ce sens que l'activité de recherche portant sur la synthèse de diamant a débuté au laboratoire LSPM en 1990. Les travaux ont porté tant sur l'étude de la croissance et l'amélioration des couches de diamant mono-, nano- et polycristallin que sur la caractérisation du procédé plasma à l'origine du dépôt. Pour mieux comprendre les mécanismes se déroulant au sein des plasmas et à l'interface plasma/surface, de nombreux travaux expérimentaux ainsi que de modélisation ont été réalisés pour décrire la phase plasma. En effet le couplage entre les mesures, qui permettent de caractériser la phase gazeuse, et les calculs est indispensable pour comprendre et optimiser le fonctionnement du réacteur mais également pour valider les modèles physiques et chimiques proposés.

Ce travail de thèse fait donc suite à l'ensemble de ces travaux et se concentre en particulier sur l'étude numérique de la phase plasma dans des conditions opératoires permettant d'élaborer du diamant monocristallin de très bonne qualité et à haute vitesse de croissance. Les simulations réalisées ont mis en jeu des modèles physiques et chimiques différents qui seront confrontés systématiquement à des résultats expérimentaux obtenus parallèlement à cette thèse. Ce manuscrit a pour objectif d'établir des modèles de cinétique chimique et d'appréhender les limitations de modèles physiques nécessaires à l'étude des plasmas  $H_2/CH_4$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$  fonctionnant à haute densité de puissance (haute pression/ haute puissance). Il est articulé autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique. Tout d'abord, nous positionnons le sujet de thèse en rappelant les propriétés du diamant, les notions de dopage et une partie des applications potentielles qui en découlent. Une deuxième partie est consacrée à l'état de l'art de la modélisation des plasmas de dépôt de diamant. Un historique de l'évolution des modèles

physico-chimiques décrivant les plasmas sera présenté. Enfin nous présentons le système étudié, les principales caractéristiques physico-chimique des plasmas  $H_2/CH_4$  et nous mettons en évidence les limitations expérimentales observés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents outils, aussi bien numériques qu'expérimentaux, utilisés au cours de ce travail. En premier lieu, nous détaillons le principe du modèle de plasma 1D qui aboutit à la description de la décharge en termes d'équations de bilans des espèces chimiques, d'énergie des électrons et de l'énergie totale. Dans un deuxième temps, nous présentons les notions fondamentales de la CFD, les équations de Navier-Stokes permettant de modéliser l'écoulement ainsi que l'étape de discrétisation nécessaire pour résoudre ce système d'équations. Enfin nous introduisons les différentes méthodes de diagnostics des plasmas qui permettent d'accéder à des mesures de densités d'espèces en vue de valider les modèles, en particulier la TDLAS pour laquelle des campagnes de mesures ont été menées au LSPM en partenariat avec l'équipe du Pr Jurgen Röpcke, de l'INP Greiswald.

Dans le troisième chapitre est présentée une comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux en plasma  $H_2/CH_4$ . Dans un premier temps, cette étude concerne les simulations obtenues avec le modèle 1D radial développé au laboratoire et les mesures intégrées par TDLAS des fractions molaires des espèces  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ . Dans cette analyse nous proposons une étude à basse densité de puissance puis à haute densité de puissance. Dans un deuxième temps, nous proposons une étude hydrodynamique du réacteur métallique à plasma de dépôt de diamant, en utilisant le code ANSYS Fluent 14.0 ce qui permet une description 2D de la géométrie du réacteur et également de prendre en compte l'écoulement du gaz à l'intérieur du réacteur. Nous présentons en premier lieu une comparaison entre le modèle 1D et le modèle 2D 60R, en utilisant la même chimie des lourds (seuls les processus collisionnels lourds/ lourds jouent un rôle dans la cinétique réactionnelle à haute densité de puissance). Ensuite nous modifions le modèle cinétique 60R par un modèle réduit utilisé lors de la thèse de Amine Mesbahi (schéma 43R sans processus électroniques) et nous comparons les résultats obtenus avec ces deux modèles (2D 60R et 2D 43R). L'ensemble de ces résultats sont alors confrontés aux mesures TDLAS donnant une valeur moyenne des fractions molaires des espèces carbonées.

Le quatrième chapitre est dédié à une étude numérique décrivant la chimie des plasmas en milieux  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$  fonctionnant dans des conditions adaptées pour le dépôt de

diamant dopé au bore. Nous présentons dans ce chapitre une description thermodynamique et physique des espèces borées prises en compte dans le modèle cinétique. L'étude des plasmas  $H_2/B_2H_6$  constitue la première partie de ce travail. Nous proposons de tester la cohérence d'un schéma cinétique composé de 42 réactions (permettant de considérer une chimie hors équilibre), retenues dans la première partie de ce chapitre, à l'aide d'un calcul à l'équilibre thermodynamique en utilisant le code CEA produit par la NASA. Nous comparons les résultats du modèle 1D radial à des mesures de la fraction molaire de bore atomique par OES ainsi que des mesures de densités de diborane par TDLAS pour différentes conditions expérimentales. Puis nous mettons en évidence l'influence de l'ajout de méthane dans le mélange plasmagène  $H_2/B_2H_6$  qui traduit la complexité des mécanismes réactionnels intervenant dans ces mélanges. Dans la deuxième grande partie de ce chapitre nous nous intéressons à l'interface plasma/ surface pour mieux comprendre le phénomène de dopage qui est un processus de surface. Une étude est dédiée à la distribution axiale des espèces borée, du substrat de diamant jusqu'au hublot positionné en haut du réacteur à l'aide d'un modèle 1D axial. Ainsi, nous présentons les densités des espèces borées à proximité de la surface (1 mm de la surface) et nous les confrontons aux résultats expérimentaux de croissance pour identifier l'espèce responsable de dopage. Enfin, nous proposons une étude préliminaire des mélanges  $H_2/CH_4/B_2H_6$  à l'aide d'un modèle fluide 2D (sous Fluent). Nous avons effectué une comparaison entre les résultats des mesures réalisées sur le bore atomique par OES et sur le diborane par TDLAS et ceux obtenus avec le modèle 2D fluide en mélanges  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$  (1%  $CH_4$ ).

Enfin, dans la conclusion finale, est résumé l'ensemble des principaux résultats obtenus à travers ce travail de thèse et quelques perspectives sont données.

---

# **Chapitre I : Généralités et Etat de l'art**

---

## I. Introduction

Le diamant est souvent décrit comme étant le matériau du 21<sup>ème</sup> siècle tant ses propriétés répondent aux enjeux technologiques et énergétiques actuels (May 2000). Ce chapitre constitue le chapitre bibliographique de cette thèse. La première partie est consacrée à la présentation des caractéristiques, des principales propriétés du diamant intrinsèque et des spécificités du diamant dopé ( $n$  ou  $p$ ), ainsi que des principales applications industrielles actuelles. Dans un deuxième temps, nous développons les différentes méthodes d'élaboration du diamant synthétique, et particulièrement celles fondées sur le dépôt en phase gazeuse (CVD).

Puis, nous présentons l'histoire des différents codes de calcul mis au point pour simuler le comportement de la phase plasma au sein de réacteurs de dépôt de diamant. Les différents modèles cinétiques ont pour but la description de la composition chimique. Ils reposent sur les schémas cinétiques issus du domaine de la combustion. Des géométries variées ont été employées permettant une approche simplifiée (0D). Une reproduction fidèle des réacteurs (2D-3D) prenant en compte les phénomènes physico-chimique en milieu fluide au sein des réacteurs a été réalisée. Enfin des travaux spécifiques sur le dépôt d'énergie dans la cavité par résolution des équations de Maxwell Boltzmann ont complété les simulations.

Enfin, nous présentons le système étudié dans le cadre de cette thèse, à savoir le réacteur métallique conçu et développé au LSPM en 1994, ainsi que les principales caractéristiques physiques et chimiques des plasmas  $H_2/CH_4$  mises en évidence. Des études préliminaires menées au LSPM pour la caractérisation de la phase plasma en milieu  $H_2/CH_4/B_2H_6$  sont également présentées. En tout dernier lieu, nous mettons en évidence les limitations expérimentales observées et l'intérêt d'études plus approfondies sur les mécanismes chimiques au sein des réacteurs CVD.

## II. Le Diamant : Propriétés, Applications et Synthèse

Le diamant représente l'axe central de notre travail, c'est pourquoi nous présentons spécifiquement ses propriétés et ses applications dans ce paragraphe.

Le diamant est une forme allotropique du carbone qui est définie comme étant métastable, c'est-à-dire que ce matériau est stable chimiquement mais pas thermodynamiquement. En effet c'est la forme graphite du carbone qui est le composé stable d'un point de vue thermodynamique (May 2000) dans les conditions normales de pression et de température.

### II.1. Propriétés du diamant

Un cristal de type « diamant » est une forme dérivée du cristal cubique à faces centrées (Figure I. 1). Sa structure est constituée d'atomes situés aux coins du cube et au centre de chacune des faces, avec en plus quatre des huit sites tétraédriques occupés par un atome de carbone. Chaque atome est finalement lié à quatre atomes de carbone de façon tétraédrique par des liaisons covalentes  $sp^3$  très fortes lui donnant une structure extrêmement rigide (McQuarrine 1937).

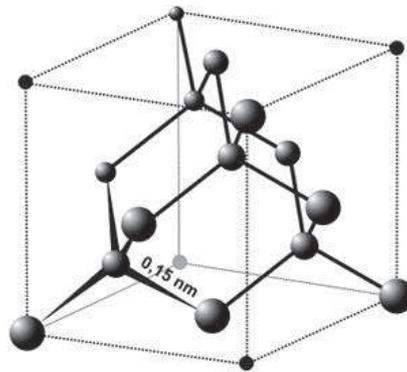


Figure I. 1: Maille élémentaire du diamant (McQuarrine 1937)

Cette structure apporte au diamant une dureté extrême, c'est le matériau naturel le plus dur, il est noté 10 sur l'échelle de Mohs (échelle de 1 à 10) (Descours 1893). Il a par ailleurs une très forte conductivité thermique ( $20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) (Plamann 1994) qui est 5 fois supérieure à celle du cuivre.

Le diamant est un semi-conducteur à large bande interdite ( $5,4 \text{ eV}$  à  $300 \text{ K}$ ) (Madelung 1996). Il est alors électriquement isolant, mais il peut être dopé et devenir semi-conducteur de type  $p$

(May 2000), et même conducteur lorsqu'il est lourdement dopé au bore. Dopé au phosphore, il peut acquérir les propriétés semi-conductrices de type *n* (Pinault 2007).

Le Tableau I. 1 présente quelques caractéristiques électroniques du diamant.

Propriétés	Valeur	Unité
Densité	2.8-3,51	g.cm <sup>-3</sup>
Module d'Young 0-800 °C	820-900 (Seino 1992)	GPa
Dureté Knoop	10 000	Kg.mm <sup>2</sup>
Coefficient de friction	0.03	s. u.
Vitesse de propagation du son	1,8.10 <sup>4</sup>	m.s <sup>-1</sup>
Résistance mécanique en tension	>1,2	GPa
Coefficient d'expansion thermique entre 400 et 1200K	1,5 - 4,8.10 <sup>-6</sup> (Field 1992)	K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 25 °C	24 (Pierson 1993)	W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Température de fusion	4000	°C
Indice de réfraction optique à 546 nm	2,42 (Field 1992)	s. u.
Constante diélectrique à 300K	20-40 (Field 1992)	V.cm <sup>-1</sup>
Transparence	225-500 à 2500	nm
Largeur de bande interdite	5,47 (Clark 1992)	eV
Champ de claquage	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	V.cm <sup>-1</sup>
Résistivité	10 <sup>13</sup> -10 <sup>16</sup>	Ω. cm
Mobilité des électrons (sans dopage) à 300K	1350-1500	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Mobilité des trous	3200 (Isberg 2002)	cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Champs de claquage	2.10 <sup>7</sup>	V/cm
Capacité calorifique	6.12	J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>

Tableau I. 1: Propriétés du diamant CVD (Wade 2005), (Issaoui 2011)

## II.2. Synthèse du diamant

Malgré les propriétés remarquables listées plus haut, le coût et la rareté des diamants naturels ont longtemps rendu difficile l'exploitation industrielle de ce matériau. De plus les diamants naturels présentent de nombreux défauts et impuretés cristallins ce qui limite leurs applications dans l'industrie. Cependant les propriétés énoncées précédemment ont encouragé le développement de différentes techniques permettant d'élaborer des couches de diamant synthétique de haute qualité intrinsèque.

Dans un premier temps, la formation du diamant naturel a inspiré le procédé de croissance HPHT (*high temperature high pressure*) qui reproduit les conditions de pression et

température extrêmes (10000 bar, 2000 K) des couches géologiques profondes (Field 1992). Ce procédé a permis de produire à grande échelle du diamant pour des applications liées à sa résistance mécanique. Cependant la qualité et la taille des couches réalisées limitaient les domaines d'applications, notamment celles touchant l'électronique.

Pour améliorer la nature des couches déposées, la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *chemical vapor deposition*) a été appliquée au diamant. Les premières études sur les dépôts de diamant par CVD ont été réalisées dans les années 60 (Eversole 1958), (Spitsyn 1956). C'est seulement dans les années 80 que le sujet d'étude a réellement pris de l'ampleur grâce aux travaux de Spitsyn et Derjaguin (Spitsyn 1981), (Spitsyn 1988), (Spitsyn 1990a), (Spitsyn 1990b). Les expériences étaient effectuées dans un milieu riche en hydrogène, à basse pression (10-100 mbar) et à des températures modérées (700-900 °C).

La technique CVD consiste à amener le carbone constitutif du diamant sous forme d'un gaz, en présence d'une grande quantité d'hydrogène dans un réacteur à basse pression. La phase gazeuse peut être activée de différentes manières : par un filament de tungstène chaud, une flamme oxyacétylène, une décharge électrique ou une source micro-onde (Gicquel 1996a), (Gicquel 1997), (Issaoui 2011).

Le principe fondamental du processus de croissance de diamant CVD repose sur la génération des espèces chimiques dans la phase gazeuse qui participent à la croissance du film (Figure I. 2). Dans cette chimie, les radicaux méthyles constituent les briques élémentaires permettant la construction de la structure carbonée cristalline. L'hydrogène atomique a pour rôle principal de graver les phases non-diamant qui se déposent dans des conditions où le graphite est la forme la plus stable de carbone (Anthony 1990), mais il sert aussi à saturer les liaisons pendantes des atomes de carbone du film en cours de croissance et à assurer une liaison sp<sup>3</sup> pour le carbone (Gicquel 1996a), (Gicquel 1997), (Gicquel 2001).

Les travaux réalisés au LSPM depuis les années 90 ont clairement montré qu'en procédé plasma la création d'hydrogène atomique s'effectue à haute température de gaz par dissociation thermique de l'hydrogène moléculaire (à partir de 2600 K) (Gicquel 1998), (Gicquel 2001), (Hassouni 1999b), (Hassouni 2010).

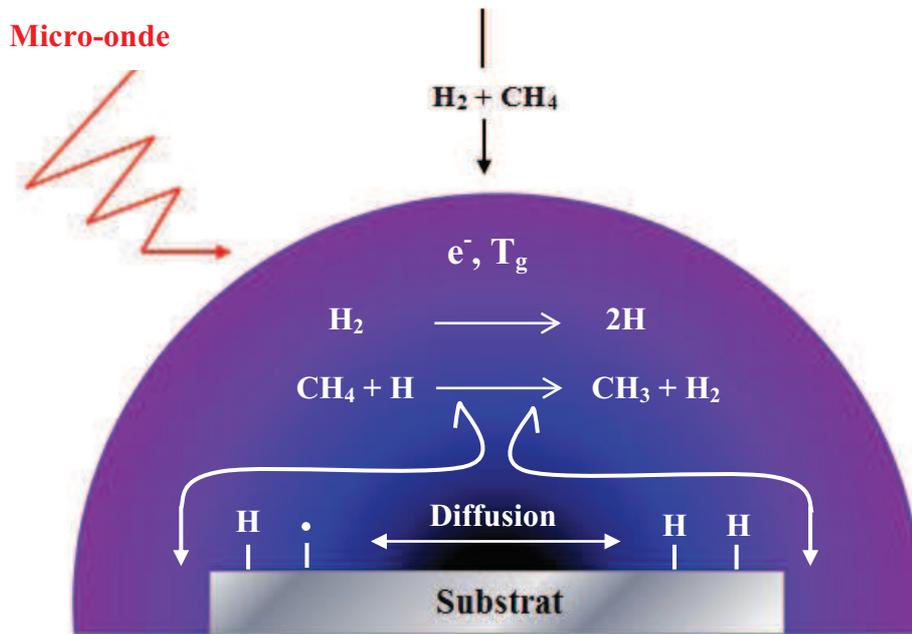


Figure I. 2 : Phénomènes de dissociation et de transport dans les réacteurs MWCVD

### II.3. Le dopage du diamant

Le diamant intrinsèque (c'est-à-dire ne contenant aucune impureté) exempt de défauts cristallins, est un excellent isolant. Pour modifier ses propriétés électroniques, on peut doper le diamant par des impuretés afin d'obtenir des couches semi-conductrices ou même conductrices. Cependant, il est indispensable de maîtriser le dopage afin de contrôler la conductivité électrique. Techniquement le dopage du diamant peut être effectué par l'introduction intentionnelle de dopants (accepteur pour le type  $p$  (bore par exemple), et donneur pour le type  $n$  (phosphore par exemple)) pendant la croissance du diamant. A ce jour, le dopage  $n$  du diamant est mal maîtrisé alors que le dopage  $p$  s'effectue assez facilement. Pour que les impuretés soient électriquement actives, elles doivent s'inclure dans la maille cristalline du diamant et se placer en site substitutionnel. Parmi les potentiels dopants du diamant, seuls le bore B et le phosphore P semblent avoir aujourd'hui les propriétés requises pour un dopage de type  $p$  et de type  $n$  respectivement (Issaoui 2011).

Spitsyn et *al.* ont démontré qu'il était possible d'envisager le dopage du diamant de type  $n$  avec l'azote, le soufre ou le phosphore. Ils ont réussi à obtenir des films de diamant de bonne qualité avec ces trois dopants (Spitsyn 1997). Actuellement, le phosphore est le meilleur élément (Koizumi 1998). Son énergie d'ionisation est de 0,6 eV (Koizumi 2000), (Gheeraert

2000). Malgré sa grande taille par rapport au carbone et sa grande énergie de formation à l'équilibre (de 4 à 5,7 eV) (Yan 2002), (Goss 2006), il peut être incorporé avec une activité électrique dans un diamant d'orientation {111} et la concentration en phosphore peut atteindre  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (Pinault 2007). L'azote, candidat naturel pour le dopage de type *n* du diamant, crée un niveau profond à cause de son énergie d'activation très élevée (1,7 eV) (Kajihara 2010). Ce niveau trop profond rend le dopage de type *n* à l'azote impropre à la réalisation de dispositifs.

Le dopage de type *p* est obtenu lorsque l'atome introduit appartient à la colonne III du tableau périodique. Actuellement, le bore est le seul dopant de type *p* qui peut être introduit en quantité suffisante dans le diamant lors de la croissance en phase vapeur. En 1971, Collins *et al.* identifient le bore comme l'impureté responsable de la conductivité électrique dans le diamant naturel Ib (Collins 1971). Son énergie d'ionisation est de 0.368 eV (Collins 1971). L'incorporation du bore se fait par ajout de précurseurs, en particulier le diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$ , le triméthylborane ou TMB ( $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ) ou  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  au mélange  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (Locher 1995), (Yamanaka 1998). On peut l'incorporer à des concentrations suffisantes pour la réalisation de composants électroniques, cette gamme s'étendant de  $10^{15}$  à quelques  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (Okushi 2001), (Spitsyn 1997), (Cifre 1994), (Werner 1996), (Lagrange 1998), (Kacmarcik 2005).

Le bore s'incorpore plus facilement sur les faces {111} et {110} que sur les faces {100} mais les meilleurs résultats en termes de mobilité et de compensation sont obtenus sur ces dernières ({100}).

L'intérêt de la croissance de monocristaux de diamant dopé est en particulier dû à la perspective de pouvoir réaliser des composants électroniques de puissance à partir de diamant monocristallin. Les composants électroniques utilisant des jonctions de type *p-n* sont ceux qui présentent le plus d'attrait du point de vue des applications industrielles. Cependant, compte tenu de la difficulté à doper *n* le diamant, et le niveau profond des donneurs (0,6 eV), la communauté se focalise sur le développement de composants unipolaires de type Schottky.

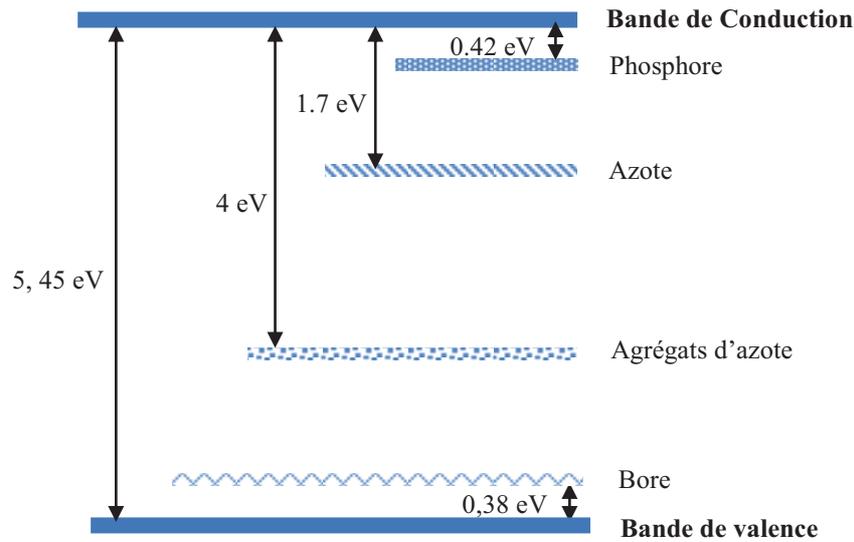


Figure I. 3 : Diagramme d'énergie du diamant et niveau d'énergie d'ionisation de différents éléments dopants

#### II.4. Applications du diamant

De nombreuses applications du diamant découlent des différentes propriétés (Tableau I. 1). Des descriptions détaillées de ces diverses applications sont proposées dans la littérature (Pierson 1993), (Spear 1994), (Seal 1995), (May 2000), (Aubry 2006), c'est pourquoi nous proposons ici une rapide description des principales applications industrielles qui actuellement concernent principalement les domaines de l'électronique, l'optique et la mécanique. Comme ceci a été évoqué précédemment, le diamant est caractérisé par une très grande conductivité thermique, mais il possède un coefficient de dilatation thermique faible. Ainsi ce matériau est très efficace pour dissiper la chaleur permettant de répondre aux contraintes rencontrées dans le domaine de l'électronique de puissance (Graebner 1994). De plus sa large bande interdite lui permet un contrôle des propriétés électriques pour de hautes températures. Enfin le dopage au bore lui confère des propriétés semi-conductrices intéressantes pour la constitution de transistors ou diodes type Schottky (Gildenblat 1998).

Les propriétés optiques du diamant telles que sa transparence sur une large gamme de spectre électromagnétique, associées à sa haute conductivité thermique, son faible coefficient de dilatation ( $\sim 0.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et sa forte résistance thermique permettent de réaliser des fenêtres optiques en diamant transparente aux rayons X et dans l'infrarouge (Gicquel 1996a). Par

exemple les fenêtres de satellite peuvent être faites en diamant afin de permettre l'utilisation de spectromètre infra-rouge pour analyser l'espace.

Les applications mécaniques du diamant sont essentiellement : usinage à sec, outils de coupe et applications tribologiques (Aubry 2006). Les films de diamant constituent un très bon substitut pour remplacer les lubrifiants, et ainsi permettre le refroidissement de la pièce lors de l'usinage de pièces mécaniques (Shen1996), (Durante1997), (Lahres 1997). Grace à sa dureté extrême, le diamant peut être utilisé comme un outil de coupe qui sert à découper des matériaux composites, d'alliages non ferreux, de bois ainsi que pour les forages.

Le diamant est un matériau inerte chimiquement et possédant un large domaine de potentiel électrochimique en milieux aqueux (Bouamrane 1996). Par exemple les électrodes à base de diamant dopé au bore peuvent être utilisées pour la détection des espèces chimiques et la dépollution des eaux usées (Granger 2000).

Le filtre à ondes de surface (SAW : Surface AcousticWave) est une autre utilisation possible du diamant. Ils peuvent être utilisés en tant que résonateurs et filtres passe-bande pour les télécommunications sans fil et les capteurs (détection de gaz nocifs, détection biochimique...) (Monéger 2009). Le diamant est connu pour être le meilleur conducteur du son ( $18000 \text{ m.s}^{-1}$ ). Cette propriété est utilisée pour transmettre une onde acoustique créée en surface par un actionneur piézo-électrique (Bénédic 2008).

D'autres applications du diamant peuvent être également mises en avant notamment dans le domaine scientifique: diamants en tant que détecteurs, des applications en chirurgie oculaire, des applications en biochimie ou pour la réalisation de composants très haute fréquence ou haute tension.

### III. Réacteurs de dépôt

Un certain nombre de technologies permettant la croissance ont été développées au cours des vingt dernières années. Dans ce paragraphe nous présentons les principaux types de réacteurs utilisés en laboratoire et dans l'industrie pour la synthèse de diamant.

#### III.1. Réacteur à filament chaud

Ce réacteur, appelé HF-CVD pour *Hot Filament*, a été développé au laboratoire NIRIM (*National Institute for Research in Inorganic Materials*) en 1982 (Matsumoto 1982a), (Matsumoto 1982b). Le réacteur de dépôt (Figure I. 4) est composé d'une enceinte sous vide dans laquelle est introduit le mélange gazeux composé majoritairement d'hydrogène et d'un composé carboné (le méthane) pour obtenir des pressions de l'ordre de 20-30 mbar. Un filament métallique (souvent en tungstène) est chauffé ( $\approx 2200^{\circ}\text{C}$ ) au moyen d'un générateur de courant alternatif et positionné quelques millimètres au-dessus d'un porte-substrat autorégulé en température afin de maintenir le substrat à une température constante d'environ  $700\text{-}900^{\circ}\text{C}$  (Petitfils 2007).

La méthode HFCVD est relativement peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. Elle permet de produire des films de diamant polycristallin à une vitesse de  $1\text{-}5 \mu\text{m.h}^{-1}$ . En revanche, les filaments chauds sont sensibles à l'oxydation et aux gaz corrosifs ce qui limite le choix des mélange gazeux utilisés. De plus la présence d'impuretés en quantité non négligeable dans le réacteur et donc au sein de la phase diamant empêche l'utilisation du matériau dans le domaine de l'électronique (May 2000).

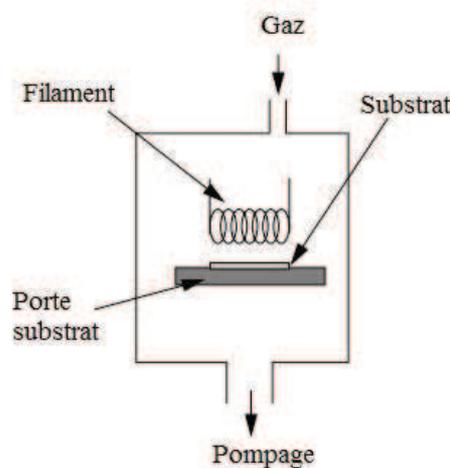


Figure I. 4 : Réacteur HFCVD (May 2000)

### III.2. Réacteur MWCVD

Le fonctionnement des réacteurs MWCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition) est très proche de celui des réacteurs HFCVD décrit précédemment. La principale différence concerne la source d'énergie puisque les molécules de gaz sont dans ce cas dissociées par le plasma micro-onde dont la fréquence vaut généralement 2,45 GHz ou encore 915 MHz (Nagatsu 1999). La température du substrat est fixée entre 800 °C et 1100 °C et la pression varie entre 10 mbar et 400 mbar. Dans ces conditions, la forme stable du carbone est le graphite. L'hydrogène, présent en grande concentration dans le réacteur (> 90 %), permet une gravure des phases graphitiques (Gicquel 1996a). Comme nous l'évoquerons par la suite, la vitesse de croissance et la qualité du dépôt sont fortement influencées par différents paramètres expérimentaux tels que la température, la pression, les concentrations des différentes espèces, l'orientation cristalline du substrat (Liu 1995). Les principaux avantages de la synthèse MWCVD sont la stabilité et la reproductibilité des plasmas, permettant de réaliser des dépôts propres sur de longues durées. Les vitesses de croissance varient entre 1 et 70  $\mu\text{m.h}^{-1}$ .

Sur le plan pratique, on trouve plusieurs configurations de réacteurs MWCVD (Figure I. 5) : La première de type NIRIM, conçue en 1982 par Kamo *et al.* (Kamo 1983), consiste en un tube de quartz traversant un guide d'onde (2,45 GHz). Ce dispositif (Figure I. 5(a)) permet d'injecter des puissances allant jusqu'à 2000 W dans de faibles volumes et d'obtenir des vitesses de croissance d'environ 5  $\mu\text{m.h}^{-1}$  à des pressions relativement faibles. Cependant, le diamètre du réacteur en quartz (50 à 60 mm) limite la surface de dépôt. De plus, la proximité des parois en quartz favorise les risques de pollution des films de diamant à cause de la gravure possible des parois du réacteur (Bou 1992).

La seconde configuration du réacteur MWCVD est le réacteur de type Bell Jar mise au point par Bachmann *et al.* en 1987 (Bouamrane 1996). Le couplage entre les micro-ondes et le plasma ne se fait plus à travers le guide d'onde mais dans une seconde cavité cylindrique où les ondes sont injectées via une antenne, comme le montre la Figure I. 5(b). La décharge plasma se situe plus précisément à l'intérieur d'une cloche en silice, d'où le terme Bell Jar, où sont confinés les gaz réactifs. L'avantage de cette configuration est qu'elle permet en éloignant le plasma des parois de l'enceinte d'éviter des risques de pollution par la gravure de la cloche. De plus cette géométrie du réacteur offre l'avantage de pouvoir déposer sur de plus grandes surfaces, de 2 à 10 centimètres de diamètre.

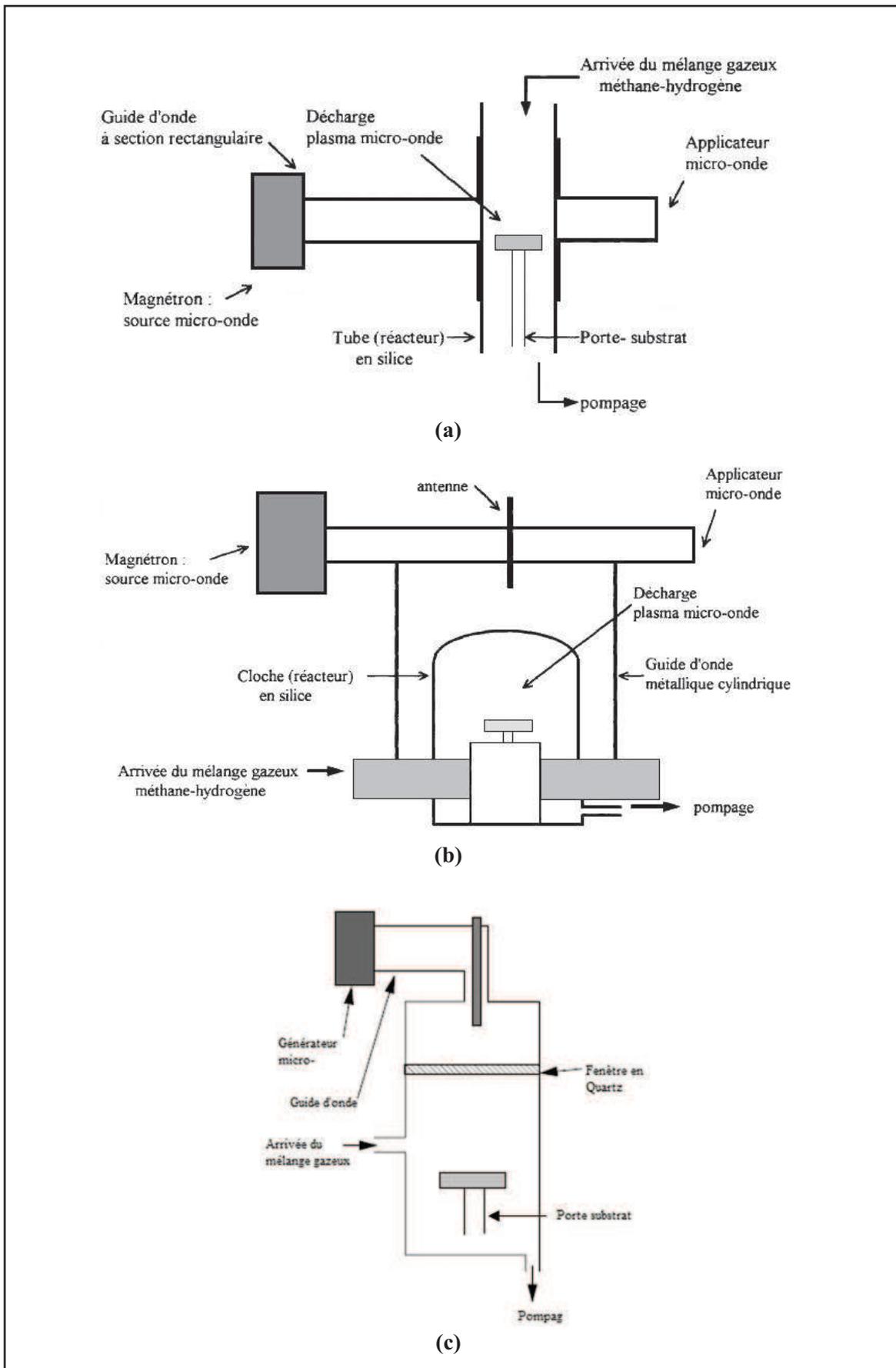


Figure I. 5 : Schéma de réacteurs type (a) tubulaire NIRIM (Kamo 1983) (b) Bell jar (Bachmann 1988) (c) ASTEX (Bachmann 1991)

En revanche la faible dimension de la cloche en quartz limite la quantité d'énergie déposée dans le gaz car une trop grande température de gaz conduit à une altération des parois.

La troisième configuration du réacteur MWCVD est le système ASTEX (Figure I. 5(c)) développé par Bachmann *et al.* (Bouamrane 1996). Les micro-ondes sont couplées à une enceinte métallique refroidie par eau, en utilisant une antenne qui transmet à travers une fenêtre en quartz. Les surfaces déposées peuvent atteindre 100 cm<sup>2</sup> à des vitesses de croissance d'environ 10 μm.h<sup>-1</sup> (May 2000). Ce type de réacteur permet d'assurer un couplage de fortes puissances nécessaires pour augmenter la réactivité du mélange gazeux utilisé et donc la vitesse de croissance et la qualité des films en vue d'applications industrielles, principalement en optique et en électronique.

Le réacteur MWCVD faisant l'objet de ce travail couple les ondes électromagnétiques via une fenêtre en quartz. Il a été développé au laboratoire en 1994. Une présentation détaillée de ce réacteur sera présentée au chapitre II.

### III.3. Réacteur plasma arc jet

Sur la Figure I. 6est représentée une illustration schématique d'un système de jet de plasma à courant continu (DC) utilisé pour le dépôt de diamant. Cette méthode a été introduite par Kurihara *et al.* (Kurihara 1988). Les jets de plasma à courant continu (également connus sous le nom DC-arc jets) sont créés à partir d'une décharge d'arc électrique à haute puissance injectée dans un flux de gaz à l'intérieur d'une chambre de réaction maintenue à une pression comprise entre 133 mbar et 1 atm. La température du substrat est généralement maintenue entre 1000-1500 K (May 2000). La température de gaz est élevée à l'intérieur du jet (~ 3200 K) ce qui favorise la décomposition de l'hydrogène moléculaire pour former de l'hydrogène atomique (Mankelevich 2003).

La principale caractéristique de la technique de jets de plasma est son importante vitesse de croissance de diamant. En effet, les travaux d'Ohtake *et al.* (Ohtake 1991) ont enregistré les vitesses de croissance de diamant les plus élevées (900 μm h<sup>-1</sup>), ce qui est près de trois ordres de grandeur plus élevé que la plupart des systèmes HF ou MWCVD. En revanche, le principal inconvénient de cette technique, est la faible taille de la zone de dépôt (habituellement environ 1 cm<sup>2</sup>).

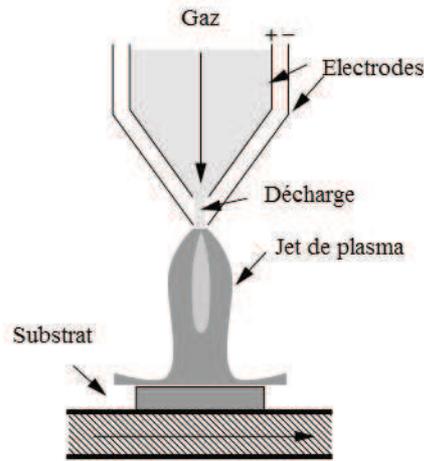


Figure I. 6 : Représentation schématique d'un réacteur Arc jet (May 2000)

### III.4. Réacteur à torche oxyacétylène

La méthode CVD à torche oxyacétylène, représentée schématiquement sur la

Figure I. 7, brûle un mélange de  $C_2H_2$  et  $O_2$  pour produire une flamme à haute enthalpie. Le flux d'acétylène est légèrement supérieur à celui de l'oxygène ce qui crée une région riche en espèces carbonées radicalaires. Si le substrat est placé dans cette région, le dépôt de diamant croît à des vitesses pouvant aller jusqu'à  $200 \mu m.h^{-1}$ , voire plus de  $1 mm.h^{-1}$  (Janssen 1990). Les principaux inconvénients de cette technique sont la non uniformité des films déposés et la faible pureté (pollution par l'azote). L'avantage majeur est que cette technique est relativement peu coûteuse à mettre en place et, applicable à des morphologies de surface très variées, Contrairement aux autres techniques de dépôt exposées précédemment, la torche oxyacétylène peut être utilisée à la pression atmosphérique sans avoir recours à des équipements de vide.

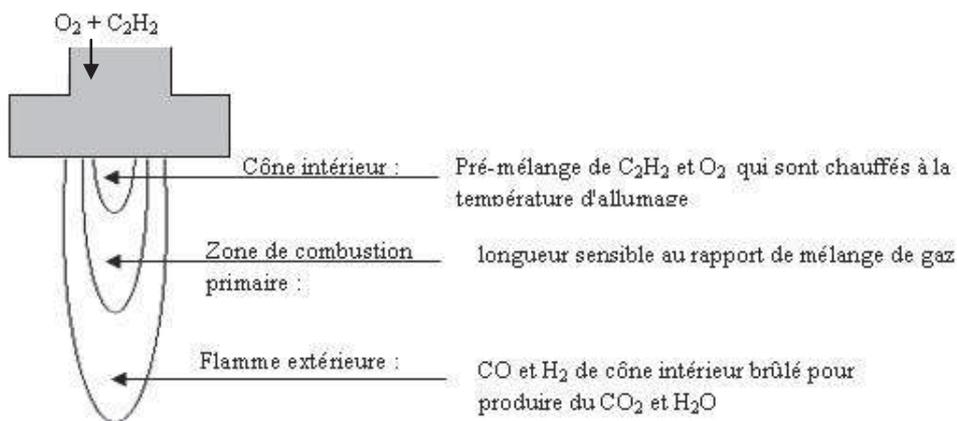


Figure I. 7 : Schéma du procédé torche oxyacétylène

## IV. Historique sur la modélisation des plasmas de dépôt de diamant

Comme cela a été évoqué précédemment, les films de diamant sont élaborés par plusieurs types de procédés faisant intervenir différentes conditions thermodynamiques.

### IV.1. Etudes réalisées hors du laboratoire

Les décharges réalisées à haute pression sont très proches de l'équilibre thermodynamique local (ETL) ce qui simplifie leur modélisation. CHEMKIN constitue un outil très puissant pour simuler la composition chimique de plasma à l'ETL. Ainsi, le fonctionnement d'une torche RF a été modélisé à l'ETL avec une approche 0D (Schwärzler 1996) et par des modèles 1D (Yu 1994), (Baldwin 1994). Goodwin a proposé un modèle 1D simulant le fonctionnement d'une torche acétylène et d'un DC-arc jet (Goodwin 1991) qui a fourni des résultats en bon accord avec les mesures de croissance de diamant. Mankelevich *et al.* ont développé un modèle 2D décrivant un réacteur de jet d'arc DC en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Mankelevich 1995), et en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Ar (Mankelevich 2003), (Mankelevich 2007) en prenant en compte une chimie hors équilibre. Ce modèle a fait l'objet d'une validation en collaboration (Rennick 2005), (Rennick 2006), (Rennick 2007), (Mankelevich 2007).

Le réacteur étudié dans ce travail repose sur la technologie MWCVD, il fonctionne donc à moyenne pression (10-400 mbar) ce qui engendre la formation d'un plasma hors ETL. Nous allons donc nous concentrer sur les travaux de modélisation concernant les plasmas basse et moyenne pressions hors ETL (HFCVD et MPCVD).

- **HF-CVD**

Plusieurs modèles de simulation des réacteurs à filament chaud ont été développés durant ces dernières années. Les modèles décrivent en particulier la production d'hydrogène atomique à la surface du filament par effet catalytique sur l'hydrogène moléculaire (dissociation catalytique), la chimie des hydrocarbures composés au plus de deux atomes de carbone ainsi que le transport des espèces jusqu'au substrat par diffusion.

Goodwin (Goodwin 1990) a développé le premier modèle 1D détaillé pour la simulation d'un réacteur HFCVD. Les résultats, notamment les profils de température de gaz et des densités des espèces montraient un bon accord avec les mesures et observations (Harris 1988), (Bulter 1989), (Celi 1988). Un modèle purement diffusif a également fourni un accord satisfaisant avec des mesures de densité d'hydrogène atomique (Chen 1992). Dandy *et al.* (Dandy

1994) ont étudié l'effet de la température du filament sur la densité de l'hydrogène et des espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse prenant en compte la consommation de l'hydrogène atomique à la surface du diamant et mettant en évidence que la croissance du diamant par HFCVD est contrôlée par la chimie des espèces neutres. L'approche unidimensionnelle a également permis de montrer l'influence importante de la chimie de surface sur les profils de densités de H et de CH<sub>4</sub> et une influence mineure sur les profils de CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Ruf 1996). Ils ont étudié également l'effet de la température du substrat sur les espèces présentes dans la phase gazeuse notamment le radical CH<sub>3</sub>, ainsi que la recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface.

Des modèles 2D et 3D ont été également développés afin de mettre en évidence les effets de la géométrie du réacteur sur l'évolution de la composition de la phase gazeuse et la croissance du diamant. Le premier modèle 2D simulant un réacteur HFCVD réalisé par Debroy *et al.* a montré que la convection naturelle et la convection forcée sont négligeables devant la diffusion des espèces pour des pressions inférieures à 50 mbar (Debroy 1990). Un autre modèle 2D (Wolden 1993) a permis l'interprétation de mesures expérimentales (Hsu 1991) montrant que 95 % de l'hydrogène atomique est produit par effet catalytique du filament, et a permis l'établissement d'une expression qui met en évidence la production de l'hydrogène à la surface du filament. Mankelevich *et al.* ont développé un modèle 2D (Mankelevich 1996) décrivant un réacteur HFCVD permettant d'établir une expression de la vitesse de croissance et d'estimer la valeur du coefficient de recombinaison  $\gamma$  de H à la surface. La valeur calculée pour une température du substrat égale à 1 200 K ( $\gamma=0.14$ ) est en bon accord avec les mesures expérimentales effectuées par Harris *et al.* ( $\gamma=0.12$ ) (Harris 1993). Un modèle 3D a été développé et propose un meilleur accord avec les mesures expérimentales (Mankelevich 1998). Ces modèles ont été améliorés en prenant en compte la distribution vibrationnelle de la molécule H<sub>2</sub> (Mankelevich 2001) et validés par comparaison avec les mesures expérimentales de Zumbach *et al.* (Zumbach 1997). La validation du modèle 3D repose principalement sur les mesures expérimentales de la densité de CH<sub>3</sub> à une pression égale à 27 mbar par CRDS (Wahl 1996) et par REMPI (Smith 2001). Ces modèles ont été largement utilisés pour faciliter la compréhension et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans des réacteurs HFCVD (Ashfold 2001), (May 2006), (Redman 1999), (Smith 2001).

- **MW-CVD**

Dans les plasmas micro-onde, la description détaillée des processus électroniques d'ionisation doit être intégrée à la simulation, ce qui amène à résoudre une équation supplémentaire (équation de l'énergie des électrons). De plus, la difficulté est accrue par le mode d'injection de l'énergie qui implique la présence de forts gradients spatiaux de température et donc de concentrations au sein du réacteur.

Koemtzopoulos *et al.* (Koemtzopoulos 1993) ont développé un modèle 0D reproduisant la dissociation de l'hydrogène pour des pressions variant entre 20 et 133 mbar. Ils ont montré que l'addition de méthane n'a pas d'influence sur la température électronique, le degré d'ionisation et de dissociation de H<sub>2</sub> ainsi que la Fonction de Distribution de l'Energie des Electrons (FDEE). Wouters *et al.* (Wouters 1995) ont utilisé la même approche pour étudier un plasma H<sub>2</sub> pur à des pressions entre 26 et 80 mbar, et ont montré que les collisions superélastiques et les collisions électron-électron sont négligeables sauf pour les collisions superélastiques avec un état rotationnel excité.

Chen *et al.* (Chen 1999) ont développé par la suite un modèle 0D décrivant un plasma H<sub>2</sub> pur à basse pression (3 à 80 mbar) en prenant en compte une chimie d'ionisation de l'hydrogène par impact électronique détaillée en déterminant la FDEE par résolution de l'équation de Boltzmann. Les résultats issus de ce modèle montrent entre autres choses que l'ion H<sub>3</sub><sup>+</sup> est majoritaire. Les résultats sont en bon accord avec les expériences menées par Tan *et al.* (Tan 1994) et Tahara *et al.* (Tahara 1995).

Un modèle 2D auto-cohérent plus complet a été développé par Mankelevich *et al.* (Mankelevich 2008). Ce modèle contient une chimie détaillée (43 espèces, 240 réactions) et décrit notamment le chauffage du gaz par absorption de puissance micro-onde et calcule la FDEE. Ce modèle a été validé par différentes mesures expérimentales (Ma 2008), (Ma 2009), (Richley 2011). Les résultats montrent globalement que les valeurs du champ électromagnétique et de la température électronique sont proches de celles obtenues avec un modèle plus détaillé (Hassouni 1999b) contrairement aux valeurs de la densité électronique, de la densité de puissance micro-onde et du profil de température de gaz.

- **Dopage au bore**

Un modèle 3D de simulation d'un réacteur à filament chaud en mélange  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$  utilisant une chimie simplifiée a été développé par Comerford *et al.* (Comerford 2006). Le modèle  $H_2/B_2H_6$  reproduit les tendances observées expérimentalement sur les densités de bore atomique et d'hydrogène atomique mesurées par REMPI (Resonance enhanced multiphoton ionization methods) en fonction des différentes conditions à 26 mbar. Cependant les résultats numériques obtenus en présence de méthane dans le mélange présentent un désaccord avec les résultats expérimentaux, ceci est attribué à la rareté des données cinétiques disponibles pour des réactions B/C (Comerford 2006).

Liang *et al.* (Liang 2008) ont effectué un travail de modélisation avec le module EQUIL du logiciel CHEMKIN (Chemkin 2002) pour calculer les fractions molaires des espèces à l'équilibre pour un mélange  $N_2/B_2H_6/CH_4/H_2$ . Leur modèle contient 33 réactions, choisies parmi les réactions de la base de données de Konnov (Konnov 2000), qui font intervenir le bore, l'hydrogène, le carbone et l'azote. Ce travail est réalisé pour étudier les interactions chimiques conduisant au dopage au bore et le dépôt de films de diamant nanocristallin dans un réacteur MWCVD. Ce modèle a été validé par deux séries de mesures expérimentales de croissance effectuées par Liang *et al.* (Liang 2008).

Mankelevich *et al.* ont développé un modèle 2D et un modèle 3D décrivant un réacteur HFCVD en mélange  $H_2/CH_4/B_2H_6$  et impliquant des traces de  $O_2$  présent comme impureté (non intentionnelle) dans le mélange pour des pression entre 13 mbar – 66 mbar et une température de substrat de 1073 K (Mankelevich 2011). Ces deux modèles permettent de décrire (i) l'activation du mélange réactif (chauffage du gaz, production catalytique de l'hydrogène atomique dans la HF et, la consommation du bore atomique de la phase gazeuse par incorporation à la surface), (ii) les processus en phase gazeuse (transfert de chaleur et de masse, et la cinétique chimique), et (iii) les phénomènes à la surface du substrat. Les résultats obtenus par ces modèles reproduisent un ensemble de données et des tendances observées expérimentalement (Ashfold 2001), (Comerford 2006), (Ma 2010), (Mankelevich 1996).

Un modèle 2D décrivant un réacteur MWCVD en mélange  $B_2H_6/H_2/Ar$  avec l'ajout de  $O_2$  comme impureté (non intentionnelle) est présenté par Ma *et al.* pour une pression de 200 mbar, une puissance de 1500 W et une température de substrat de 973 K impliquant les phénomènes de transport dans ces conditions (Ma 2010). Ce modèle présente des mécanismes

qui font intervenir des espèces plus stables (espèces lourdes) comme HBO, H<sub>2</sub>BO, H<sub>3</sub>COBH<sub>2</sub> et plus particulièrement CH<sub>2</sub>CHBH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>. Ces résultats ont été comparés avec des mesures CRDS (*Cavity ring-down spectroscopy*) et des mesures OES (*Optical Emission Spectroscopy*) (Mankelevich 2008), (Ma 2010), (Rayar 2006a), (Rayar 2008).

#### IV.2. Modélisations réalisées au laboratoire

Les premiers modèles de simulation mis au point au laboratoire LSPM décrivaient les plasmas fonctionnant à moyenne pression d'hydrogène pur dans le réacteur en cloche (Bell Jar) de manière quasi-homogène (géométrie 0D). Ensuite deux codes de calcul 1 D en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ont été mis au point. Le premier est un code 1 D axial, qui permet de décrire les distributions des espèces et des températures de gaz jusqu'au sommet du réacteur, ainsi que les transferts de matière et d'énergie entre le plasma et le substrat de dépôt. Le deuxième est un code 1D radial qui simule les profils d'espèces suivant le rayon du réacteur à partir du centre du plasma jusqu'aux parois latérales du réacteur. Parallèlement à ces travaux, un modèle 2D a été développé pour des plasmas d'hydrogène pur afin de décrire le réacteur dans son ensemble. Il a ensuite été complété afin de décrire l'interaction entre le champ électrique et le plasma en hydrogène pur, ce qui constitue un modèle auto-cohérent.

La Figure I. 8 présente les domaines de simulation de ces différents modèles.

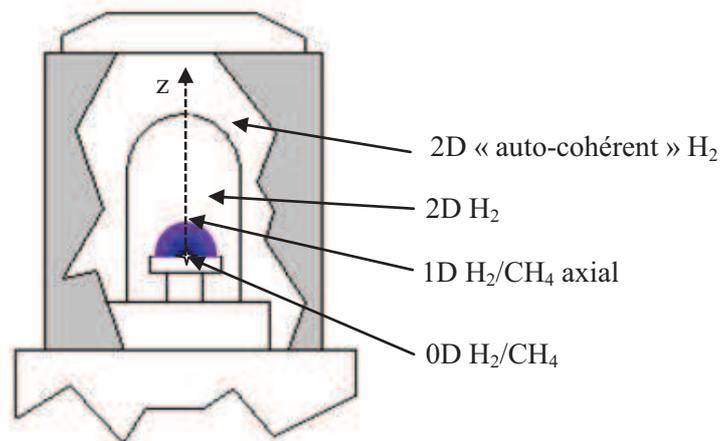


Figure I. 8: Schéma des domaines de simulations du réacteur Bell-jar (Lombardi 2004)

#### IV.2.1. Approche 0D : Modèle quasi homogène

Les modèles thermo-chimiques décrivant le réacteur Bell Jar ont été initiés par une description des plasmas fonctionnant à moyenne pression d'hydrogène de manière quasi-homogène (géométrie 0D). Ce modèle a permis d'étudier l'impact du déséquilibre thermique d'un plasma de décharge et du peuplement d'états vibrationnels ou électroniques excités sur la production d'espèces réactives. Dans ce modèle, la prise en compte des collisions électrons/molécules dans un plasma d'hydrogène pur est détaillée (Scott 1996).

Le modèle utilisé présente un plasma formé de deux régions :

- Un cœur de plasma homogène où les fractions molaires des espèces et les différentes températures sont constantes.
- Une couche limite de diffusion entre le plasma et le substrat où les fractions molaires des espèces et les températures varient linéairement.

Le modèle repose sur trois températures : translation-rotation  $T_g$ , vibration  $T_v$ , et électronique  $T_e$ , chacune décrivant une distribution de Maxwell Boltzmann pour son mode d'énergie. La comparaison entre les résultats de ce modèle et ceux d'expériences réalisées sur le réacteur en cloche à basse densité de puissance ont montré que, même si les températures du gaz  $T_g$  et de vibration  $T_v$  sont en bon accord avec les mesures, la fraction molaire de H est sous-estimée par le modèle dans la couche limite (Gicquel 1994), (Gicquel 1996c), (Hassouni 1996). De plus la densité électronique calculée est supérieure à la valeur maximale théorique obtenue dans un plasma micro-onde (Tan 1994).

Ces désaccords ont conduit à modifier certaines approximations du modèle 0D telles que l'abandon d'une distribution de Maxwellienne de la FDEE. Un code de résolution de l'équation de Boltzmann des électrons a été développé (Hassouni 1997) et a montré un comportement bi-maxwellien de la FDEE. L'étude de la cinétique des états excités de  $H_2$  et H nécessite la prise en compte d'un modèle collisionnel radiatif pour chacune de ces espèces. En effet, la population des états vibrationnels élevés de  $H_2$  peut affecter les degrés d'ionisation et de dissociation du plasma. De même, les états électroniques excités de  $H_2$  et H peuvent avoir un poids important dans la production des atomes par désexcitation collisionnelle dissociative (appelé aussi « quenching ») et des espèces chargées (Capitelli 1996), (Hassouni 1997).

Les processus pris en compte peuvent être décrits en considérant trois groupes de réactions (Hassouni 1999a).

Le premier groupe décrit la cinétique vibrationnelle de H<sub>2</sub>. Il comprend (Voir

Tableau I. 2):

- Les réactions d'excitation-déexcitation des niveaux vibrationnels par impact direct d'électrons (e-v), et les réactions en deux étapes (E-v) via les niveaux singulets de l'hydrogène.
  - Les collisions de redistribution des quanta vibrationnels de type v-v.
  - Les collisions de transfert entre le mode vibrationnel de H<sub>2</sub> et les modes translationnels de H<sub>2</sub> et H (v-t) et (v-T). Il faut signaler à ce stade que l'atome d'hydrogène permet une déexcitation vibrationnelle très efficace des molécules.
- Les collisions de dissociation et attachement dissociatif à partir des différents niveaux vibrationnels.

Processus	Réactions	Références
Excitation/Déexcitation directe (e-V)	$e^- + H_2(v) \Rightarrow e^- + H_2(w)$	(Janev 1987)
Excitation impliquant les états singulets de H <sub>2</sub> (e-V)	$e^- + H_2(v) \Rightarrow e^- + H_2(^1Y, v')$	(Janev 1987)
Excitation impliquant les états singulets de H <sub>2</sub> (e-V)	$H_2(v) + H_2(w) \Rightarrow H_2(v-1) + H_2(w+1)$	(Cohen 1983)
Relaxation vibration-translation avec H <sub>2</sub> (v-t)	$H_2(v) + H_2 \Rightarrow H_2(v\pm 1) + H_2$	(Cohen 1983)
Relaxation vibration-translation avec H(v-t)	$H_2(v) + H \Rightarrow H_2(w) + H$ (avec $w=v\pm i$ et $i=1-5$ )	(Cohen 1983)
Relaxation vibration-translation avec H(v-t)	$H_2(v=14) + H_2 \Rightarrow 2H + H_2$ $H_2(v=14) + H_2 \Rightarrow 2H + H$	(Cohen 1983)

Tableau I. 2: Processus collisionnels dans la cinétique vibrationnelle de H<sub>2</sub>

Le deuxième groupe de réactions décrit la cinétique des états excités de H et de H<sub>2</sub> et son impact sur l'ionisation (

Tableau I. 3) :

- Transition radiative et collisionnelle par impact d'électrons ou de lourds entre les différents niveaux électronique,
- Ionisation à partir des différents états excités,
- Production d'atomes excités par recombinaison des ions H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub><sup>+</sup>.

- Production de  $H_3^+$  par quenching de  $H^*$  par  $H_2$ ,
- Dissociation par quenching des états excités de  $H_2$ ,

Processus	Réactions	Références
Pour H		
Excitation électronique par impact d'électron	$e^- + H(n) \Rightarrow e^- + H(m)$	(Janev 1987)
Excitation électronique par collisions H-H	$H + H(n) \Rightarrow H + H(m)$	(Janev 1987)
Ionisation de H	$e^- + H(n) \Rightarrow 2e^- + H^+$	(Janev 1987)
Ionisation par collisions H-H	$H + H(n) \Rightarrow H + H^+ + e^-$	(Janev 1987)
Dé-excitation radiative	$H(n) \Rightarrow H(m) + h\nu_{n-m}$	(Scott 1996)
Recombinaison radiative	$H^+ + e^- \Rightarrow H(m) + h\nu_m$	(Scott 1996)
Recombinaison à trois corps	$H^+ + 2e^- \Rightarrow H(m) + e^-$	(Janev 1987)
Dé-excitation par collisions avec $H_2$	$H(n=2-6) + H_2 \Rightarrow H_3^+ + e^-$ $H(n=2-6) + H_2 \Rightarrow 3H(n=1)$	(Preperneau 1995)
Pour $H_2$		
Excitation électronique à partir du fondamentale	$e^- + H_2(X,v) \Rightarrow e^- + H_2(Y)$	(Janev 1987)
Dé-excitation radiative	$H_2(Y) \Rightarrow H_2(Y') + h\nu$	(Janev 1987)
Réaction d'échange	$H_2(Y) + H_2 \Rightarrow H_2(Y') + H_2$	(Scott 1996)
Processus d'ionisation	$H_2(Y) + e^- \Rightarrow H_2^+ + 2e^-$	(Tawara 1990a)
Pour la cinétique des états excités		
Excitation dissociative	$e^- + H_2(X,v) \Rightarrow e^- + H(n=1) + H(n=2)$ $e^- + H_2(X,v) \Rightarrow e^- + H(n=1) + H(n=3)$	(Tawara 1990a)
Recombinaison dissociative de $H_2^+$	$e^- + H_2^+ \Rightarrow e^- + H(n=1) + H(n=2-4)$	(Tawara 1990a)
Recombinaison dissociative de $H_3^+$	$e^- + H_3^+ \Rightarrow e^- + H(v>5) + H(n=2)$	(Janev 1987)
Neutralisation mutuelle de $H/H_2^+$	$H + H_2^+ \Rightarrow H(n=2-8) + H_2$	(Scott 1996)
Neutralisation mutuelle de $H/H^+$	$H + H_2^+ \Rightarrow H(n=3) + H_2$	(Scott 1996)

Tableau I. 3: Réactions des états excités de H et de  $H_2$

Le troisième groupe de réactions décrit des processus impliquant des espèces à l'état fondamental comme notamment les conversions d'ions, les neutralisations mutuelles et les recombinaisons dissociatives (Tableau I. 4).

Réactions	Références
$e^- + H_2(3 < v < 9) \Rightarrow H + H^-$	(Tawara 1990a)
$e^- + H_3^+ \Rightarrow 3H$	(Janev 1987)
$e^- + H_3^+ \Rightarrow e^- + H^+ + 2H$	(Janev 1987)
$e^- + H_2^+ \Rightarrow e^- + H^+ + H$	(Janev 1987)
$e^- + H^- \Rightarrow 2e^- + H$	(Janev 1987)
$H_2^+ + 2e^- \Rightarrow e^- + 2H$	(Scott 1996)
$H_3^+ + 2e^- \Rightarrow e^- + H + H_2$	(Scott 1996)
$H_2 + H_2^+ \Rightarrow H_3^+ + H$	(Scott 1996)
$H + H^- \Rightarrow e^- + 2H$	(Scott 1996)
$H + H^- \Rightarrow e^- + H_2$	(Scott 1996)
$H^+ + 2H_2 \Rightarrow H_3^+ + H_2$	(Scott 1996)
$H_3^+ + H^- \Rightarrow 2H_2$	(Scott 1996)

Tableau I. 4: Réactions pour les états fondamentaux

#### IV.2.2. Modèle 2D auto-cohérent

Un modèle 2D en hydrogène pur a été développé afin de décrire le réacteur dans son ensemble (Hassouni 1999b) et notamment de mieux prendre en compte les phénomènes de diffusion et de convection présents au sein du réacteur. Un module "auto-cohérent" a été mis au point pour prendre en compte l'interaction entre le plasma et le champ électromagnétique d'excitation. Les caractéristiques du plasma vont dépendre de la distribution de puissance absorbée qui est fortement liée au champ électrique. L'interaction onde-plasma est décrite à travers la forme complète des équations de Maxwell (Hassouni 1999b), (Hassouni 2006), (Hassouni 2010). A partir du schéma cinétique détaillé obtenu en géométrie 0D, un schéma simplifié de la chimie d'un gaz d'hydrogène pur a été établi et intégré au modèle 2D afin de diminuer les temps de calculs de celui-ci. Le détail des réactions ainsi que les constantes de réaction sont données en Annexe I.

Le modèle permet d'avoir accès à la température de gaz, la température électronique, les densités des espèces, ainsi que la distribution spatiale de densité de puissance. On notera que

ce profil de densité de puissance peut servir de paramètre d'entrée pour le modèle 1D (Section III.10.4V.2 Chapitre II).

Ce modèle a été validé par différents moyens de diagnostics optiques (OES, TALIF, CARS) (Gicquel 1996c), (Gicquel 1998), (Lombardi 2004), (Gicquel 2012).

#### IV.2.3. Modèle 1D

La mise au point d'un modèle 2D en mélange  $H_2/CH_4$  s'avère très difficile à cause de la chimie complexe et des forts gradients de température qui caractérisent ce plasma. En effet la description du mélange  $H_2/CH_4$  est réalisée en prenant en compte 28 espèces et 131 réactions (Hassouni 1998). Le détail des réactions ainsi que les constantes de réaction sont données en Annexe I.

Afin d'étudier des mélanges complexes tels que  $H_2/CH_4$  ou encore  $H_2/CH_4/B_2H_6$ , les modèles décrivant la géométrie en une dimension semblent plus adaptés à nos moyens de calcul.

Le code 1D élaboré au laboratoire se décline en deux versions (Hassouni 1998), (Lombardi 2005) (détails au chapitre II) :

- Un code 1D axial résout l'écoulement plasma sur l'axe z du réacteur, en considérant que les grandeurs du plasma sont radialement quasi-uniformes. Dans l'équation de continuité sont prises en compte des termes de diffusion radiaux.
- Un code 1D radial qui résout ces grandeurs selon la coordonnée radiale, en les considérant comme quasi-uniformes selon l'axe z. Cependant, un terme équivalent de diffusion suivant z est pris en compte pour considérer la perte aux parois.

Les deux codes 1D (axial et radial) reposent sur le même modèle physique et sur le même schéma cinétique. Ils décrivent la physico-chimie de la décharge et le transport des espèces par diffusion et donnent la distribution des densités d'espèces et des températures (de gaz et des électrons). Les principales différences résident dans les systèmes de coordonnées et les conditions aux limites.

- **Code 1D axial**

Le code 1D axial permet la description des profils axiaux des densités et des températures de gaz à partir du substrat de diamant jusqu'au hublot en quartz (14 cm), tout en supposant un plasma homogène le long de la direction radiale. L'hypothèse d'axi-symétrie de la géométrie du réacteur permet la réduction des équations de conservation de deux dimensions à une équation 1D, sur l'axe de la symétrie du réacteur. Le principe du code 1D axial est présenté

sur la Figure I. 9. Bien que l'injection du mélange gazeux se fasse en haut à droite du cylindre métallique à 10 cm du hublot en quartz et la purge en bas à gauche, on considère que le système est axi-symétrique (Hassouni 1998), (Lombardi 2005).

Le domaine de simulation se compose de 210 mailles raffinées au niveau du substrat de diamant, ce qui permet d'obtenir des informations très localisées sur les grandeurs gouvernant le procédé de dépôt, en particulier les interactions plasma/surface.

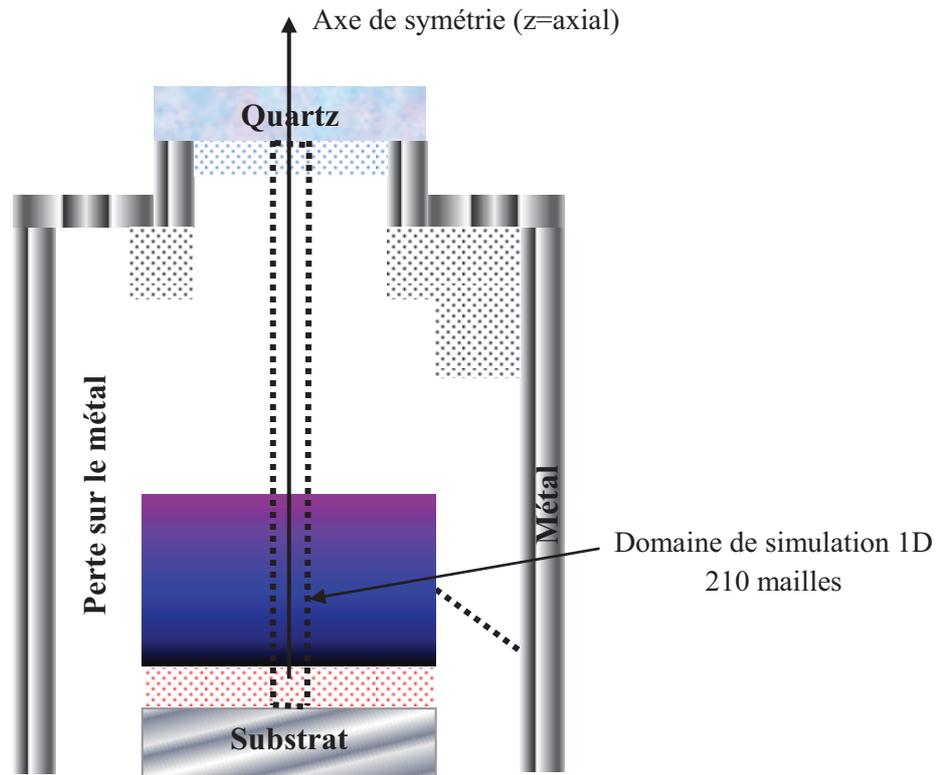


Figure I. 9: Schéma de principe du code 1D axial

- **Code 1 D radial**

Le code 1D radial permet la description des profils radiaux des espèces et des températures à partir de la ligne médiane jusqu'aux parois latérales du cylindre métallique, soit 12.5 cm, en supposant un plasma quasi-homogène le long de la direction axiale.

Sur la Figure I. 11 est présenté le système modélisé. Contrairement au code 1D axial, on a adopté un maillage régulier de 100 mailles, soit un pas de 1.25 mm. Les pertes latérales sont

décrites ici en particulier près de la surface du diamant, du hublot en quartz et du métal constituant le reste du réacteur, où des réactions de recombinaison de surface ont lieu.

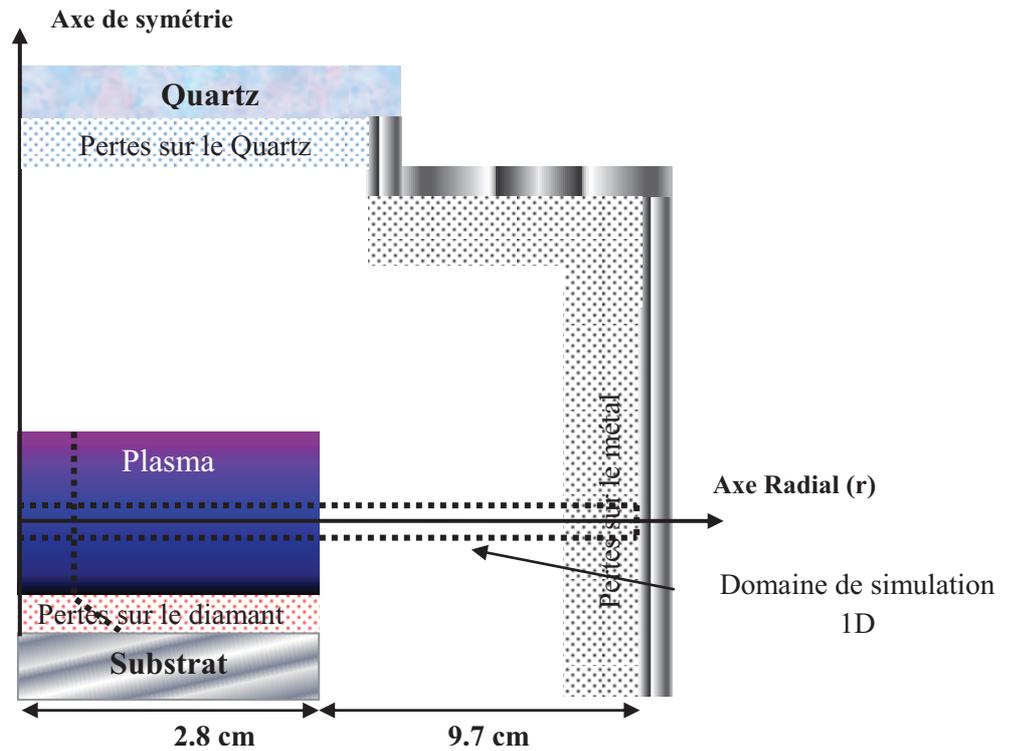


Figure I. 10 : Schéma de principe du code 1D radial

#### IV.2.4. Modèle 2D Fluent

Des simulations 2D fluide étudiant le rôle de l'hydrodynamique dans le réacteur Bell Jar a été mis en place par A. Mesbahi sous le logiciel Fluent. Le plasma est représenté par un terme source homogène sous forme d'une demi-sphère au-dessus du substrat. Ce modèle décrit les plasmas  $H_2/CH_4$  pour des hautes densités de puissance. Il comporte 15 espèces et 43 réactions en phase gazeuse (il ne tient pas compte des réactions électroniques). Le modèle propose également 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 (Mesbahi 2013).

Les résultats des simulations ont montré que 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 CH<sub>3</sub> calculées dans la couche limite à l'interface plasma/surface. Les résultats de modèle 2D fluide (densité des espèces, température du gaz) présentent une bonne cohérence avec les résultats du code 1D plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et des mesures expérimentales effectuées par OES et TALIF au LSPM.

## V. Description du système étudié

### V.1. Présentation du réacteur métallique

Le plasma est réalisé par décharge micro-onde dans un réacteur métallique. Ce réacteur est utilisé pour le dépôt de films de diamant monocristallin intrinsèque ou dopé au bore. Une photographie du dispositif est présentée sur la Figure I. 11. Ce système est composé d'une enceinte métallique, à double paroi refroidie par eau, ce qui permet d'assurer une excellente stabilité thermique lors de son fonctionnement à hautes densités de puissance, et ce pendant des durées de dépôt longues (contrairement aux réacteurs de type Bell-Jar). Ce réacteur est doté de nombreuses fenêtres optiques ce qui permet de caractériser la décharge. Les parois sont suffisamment éloignées de la zone plasma pour diminuer l'influence de la recombinaison de H aux parois et la pollution. Le réacteur métallique a fait l'objet de nombreuses études au sein du laboratoire (Brinza 2009), (Tallaire 2005), (Derkaoui 2012). Il permet aujourd'hui grâce à sa conception en acier inoxydable de travailler à des pressions allant jusqu'à 400 mbar, des puissances allant jusqu'à 4kW et d'atteindre un vide résiduel poussé (inférieur à  $10^{-6}$  mbar) garantissant ainsi l'obtention de vitesses de croissance élevées et une haute pureté des films de diamant élaborés.

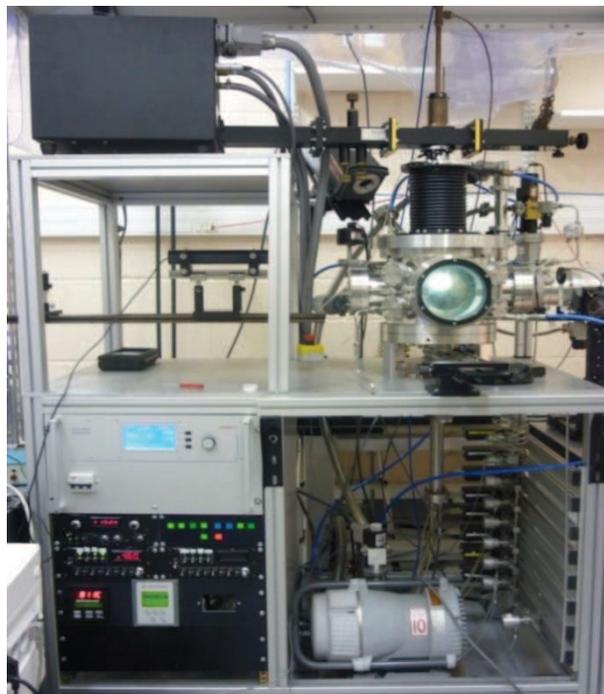


Figure I. 11 : Photographie du réacteur de dépôt de diamant

## V.2. Caractéristiques physiques et chimiques des plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Au LSPM, les plasmas de dépôt de diamant utilisés sont produits à partir d'un mélange gazeux majoritairement composé d'hydrogène moléculaire, dans lequel est dilué un faible pourcentage de méthane (< 10 %). Les pressions varient de 50 à 400 mbar sous des puissances micro-onde variant de 1000 à 4000 W. De nombreuses études expérimentales et numériques ont permis de caractériser la composition des plasmas de dépôt. La température de gaz  $T_g$  présente des valeurs importantes, comprises entre 2000 K et 3500 K au cœur de la décharge.  $T_g$  reste toutefois bien inférieure à la température électronique  $T_e$  qui est typiquement comprise entre 1 et 2 eV (1 eV  $\sim$  11600 K) (Gicquel 1994), (Hassouni 1998), (Derkaoui 2012). En raison d'une température électronique élevée, les processus d'excitation électronique sont rapides alors que les processus chimiques et de recombinaison sont beaucoup plus lents car ils sont contrôlés par la température de gaz. Le plasma est dit hors équilibre chimique et thermique et ce déséquilibre est renforcé par les échanges avec les parois du réacteur. La Fonction de Distribution en Energie des Electrons (FDEE) s'écarte d'une distribution maxwellienne, cependant il a été démontré que la température électronique pouvait être estimée à partir de l'énergie des électrons de faible énergie (Hassouni 1999b). Avec le modèle 1D axial en hydrogène pur, la fraction molaire de l'hydrogène atomique présente dans le cœur du plasma varie de 0.6 à 14 % quand la densité de puissance augmente de 25 mbar/ 600 W à 110 mbar/ 2000 W (Lombardi 2003).

Concernant les mélanges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, à basse densité de puissance (25 mbar/ 600 W), Le méthane est consommé dans la décharge où la fraction molaire est égale à  $x_{CH_4} = 2.3 \times 10^{-3}$  soit un taux de dissociation de 95 %. La fraction molaire de CH<sub>3</sub> au centre de plasma ( $z = 1.5$  cm) est de  $5 \times 10^{-4}$ . L'espèce majoritaire dans l'ensemble du réacteur est l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), avec des fractions molaires de l'ordre de  $2 \times 10^{-2}$  dans le centre de plasma (Hassouni 1998), (Lombardi 2003). A moyenne densité de puissance (110 mbar/ 2000 W), le méthane présente une décomposition très importante (supérieure à 98 %)  $x_{CH_4} = 2 \times 10^{-5}$  à 1.5 cm du substrat, là où les températures de gaz dépassent 3000 K. Les fraction molaires de CH<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub> sont principalement contrôlées par les profils de température de gaz et d'hydrogène atomique. Dans les zones de décharge (1800-2000 K), CH<sub>3</sub> présente un maximum (en se rapprochant du substrat en  $z < 1$  cm,  $x_{CH_3} \approx 10^{-4}$ ), et juste au dessus de la décharge autour de  $z = 5$  cm,  $x_{CH_3} \approx 10^{-3}$ ), alors qu'il est consommé au centre de la décharge  $x_{CH_3} \approx 7 \times 10^{-5}$  à  $z = 2.5$  cm). C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est majoritaire, avec des fractions molaires d'environ  $2.5 \times 10^{-2}$  au centre du plasma. Dans les

zones froides du réacteur, cette fraction molaire diminue légèrement pour atteindre  $10^{-2}$  (Lombardi 2005).

A haute densité de puissance, la dissociation de l'hydrogène moléculaire est plus efficace car elle est pilotée par les processus thermiques. En effet, la densité de l'hydrogène atomique est d'environ  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour le couple 400 mbar/ 3 000 W. Le maximum de production de  $\text{CH}_3$  se situe à la position pour laquelle la température de gaz est d'environ 1650 K, et il se décale en direction de la surface du substrat lorsque la densité de puissance augmente. Ceci est dû à l'augmentation du gradient de température de gaz à l'interface plasma/ surface. Ainsi plus la densité de puissance absorbée est importante, plus le maximum de densité de  $\text{CH}_3$  est important et proche du substrat. Par exemple pour le couple 200 mbar/ 3000 W le maximum de la densité de méthyle à proximité de la surface est d'environ  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et se situe à  $z=0.06 \text{ cm}$  et ce décale vers  $z=0.048$  avec une densité de  $2.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour 270 mbar/ 4000 W (Derkaoui 2012), (Gicquel 2012), (Derkaoui 2014b).

Concernant les mélanges  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ , une étude numérique préliminaire a montré que la décharge présente les mêmes distributions de température de gaz dont un maximum qui augmente de 3100 à 3300 K avec la densité de puissance (de 70 mbar/ 1500 W à 270 mbar/ 4000 W). A haute densité de puissance, dans la zone plasma lorsque la température du gaz atteint 2200 K,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2$  et  $\text{BH}$  présentent une décroissance jusqu'à une position axiale autour de 1.5 à 2 cm. Dans cette zone, la hiérarchie des espèces ne dépend pas de la densité de puissance :  $x_B > x_{BH} > x_{BH_2} > x_{BH_3}$ , et elle est complètement inversée en dehors de la zone plasma. L'augmentation de la densité de puissance, dans le cœur de la décharge, favorise la conversion de  $\text{BH}_3$  et  $\text{BH}$  en  $\text{BH}_2$  et en bore atomique B. Pour les espèces à deux atomes de bore ( $\text{B}_2\text{H}_x$ ), la fraction molaire de  $\text{B}_2\text{H}_6$  et  $\text{B}_2\text{H}_5$  et d'environ  $10^{-19}$  et de  $\text{B}_2\text{H}_4$  est d'environ  $10^{-9}$  au centre du plasma ( $z=1.5 \text{ cm}$ ).

A basse densité de puissance ( $< 52 \text{ mbar/ 1000 W}$ ), la température électronique contrôle la production des atomes d'hydrogène au sein du plasma, alors qu'à haute densité de puissance seule la dissociation thermique est responsable de la production de (Gicquel 1996b), (Hassouni 1998). En effet, à haute densité de puissance, la température de gaz est plus importante et la température électronique plus faible en raison de l'augmentation du nombre de collisions à haute pression. Ainsi la contribution des électrons à la dissociation devient négligeable.

### V.3. Validation des modèles

Les modèles numériques cités précédemment ont été validés tout au long de leur développement et des différents travaux réalisés.

Les modèles 0D et 1D ont été validés sur la température de gaz (mesurée par élargissement Doppler sur  $H_\alpha$ ) et sur la fraction molaire d'hydrogène atomique (mesurée par actinométrie et TALIF) à faibles densités de puissance (Gicquel 1996b), (Gicquel 1996c), (Gicquel 1998)(Lombardi 2004).

Sur les Figure I. 12(a) et Figure I. 12(b) sont présentées respectivement les valeurs mesurées par CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy) et calculées pour la température de gaz  $T_g$  et la fraction molaire d'hydrogène atomique mesurée par LIF ou actinométrie (Gicquel 1996c) à 25 mbar/ 600W. La fraction molaire d'hydrogène atomique suit globalement le profil de température de gaz, elle présente un maximum au centre de la décharge ( $z=2$  cm), puis décroît à l'approche du substrat, en raison de la baisse de température et des phénomènes de recombinaison de surface.

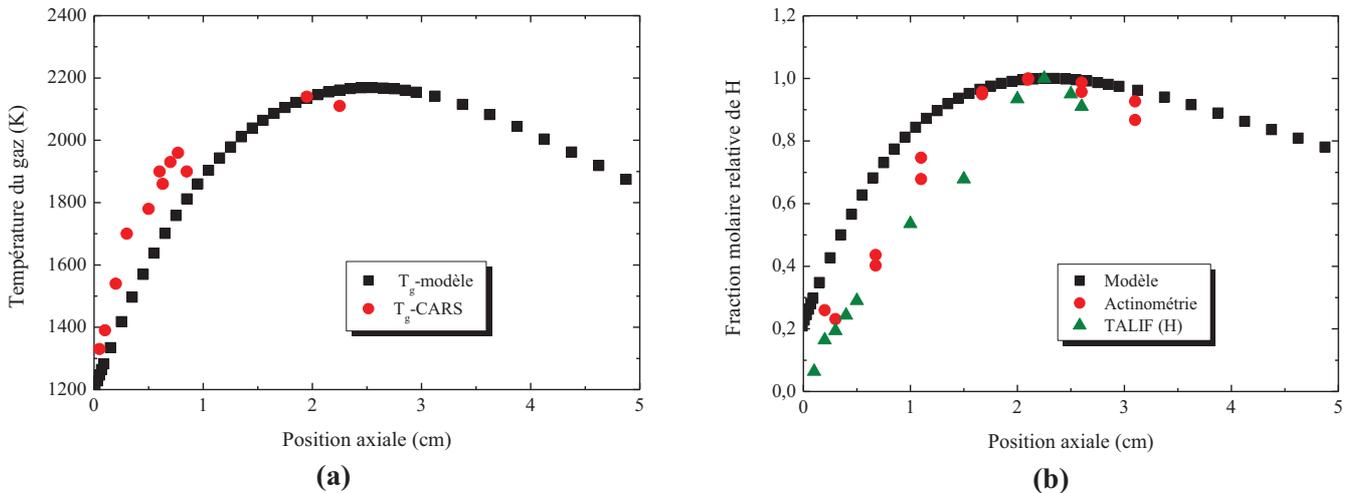


Figure I. 12: Comparaison des mesures et des résultats du modèle axial 1 D en hydrogène pur à 25 mbar/ 600 W  
**(a)** Températures de gaz  $T_g$  calculées et mesurées par CARS  
**(b)** Fraction molaire de H calculée et mesurée par LIF et actinométrie (Lombardi 2003)

Les mesures de la variation de la température du gaz mesurée par OES à partir de  $C_2$  et par TALIF sur H en fonction de la pression pour différentes puissances (variation de la densité de puissance) sont présentées sur la Figure I. 13(Derkaoui 2012), (Derkaoui 2014b). Ces mesures ont permis d'étudier la cohérence du modèle 1D à haute densité de puissance. Les profils

axiaux de température du gaz mesurées et ceux issus du modèle 1D sont présentés sur la Figure I. 14.

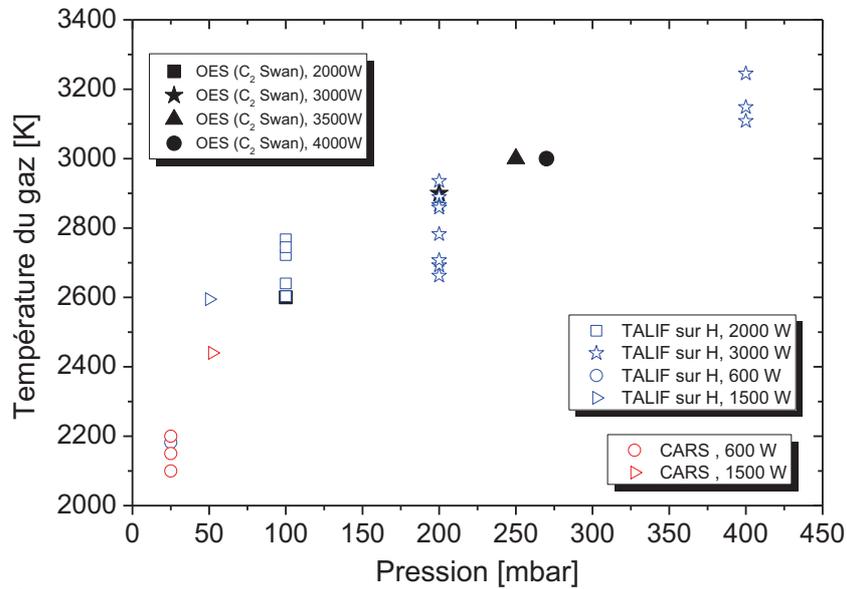


Figure I. 13 : Évolution de la température du gaz mesurée dans le centre du plasma par OES sur C<sub>2</sub> (étoiles noires) et par TALIF sur H (triangles bleus) en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> à 4 % de méthane, et par TALIF et CARS en H<sub>2</sub> pur à 200 sccm en fonction de la densité de puissance (Derkaoui 2012), (Gicquel 2013), (Wartel 2013)

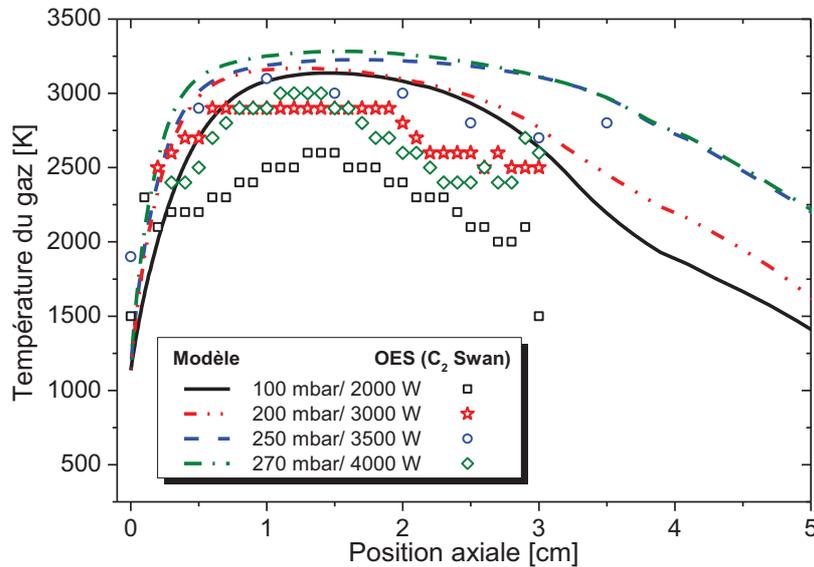


Figure I. 14: Profils axiaux de la température du gaz mesurée par OES à partir de C<sub>2</sub> (symboles creux) et calculés par le modèle 1D (traits) à 4 % de CH<sub>4</sub> pour différentes densités de puissance (Derkaoui 2012)

L'accord entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle sont satisfaisants. Compte tenu des barres d'erreurs expérimentales sur la température de gaz, l'analyse des profils axiaux mesurés montre un excellent accord avec le profil issu de la simulation 1D, non seulement sur l'allure générale de ces profils, mais également sur les valeurs absolues. Les techniques d'actinométrie et de TALIF ont également permis de déterminer les profils de densité d'hydrogène atomique dans des conditions de haute pression/ puissance. Sur la Figure I. 15 est présentée une comparaison entre des mesures et les résultats issus du modèle 1D à 200 mbar/ 3000 W. Les résultats obtenus ont en bon accord même si le modèle ne traduit pas très correctement le gradient de  $n_H$  à l'interface plasma/ surface.

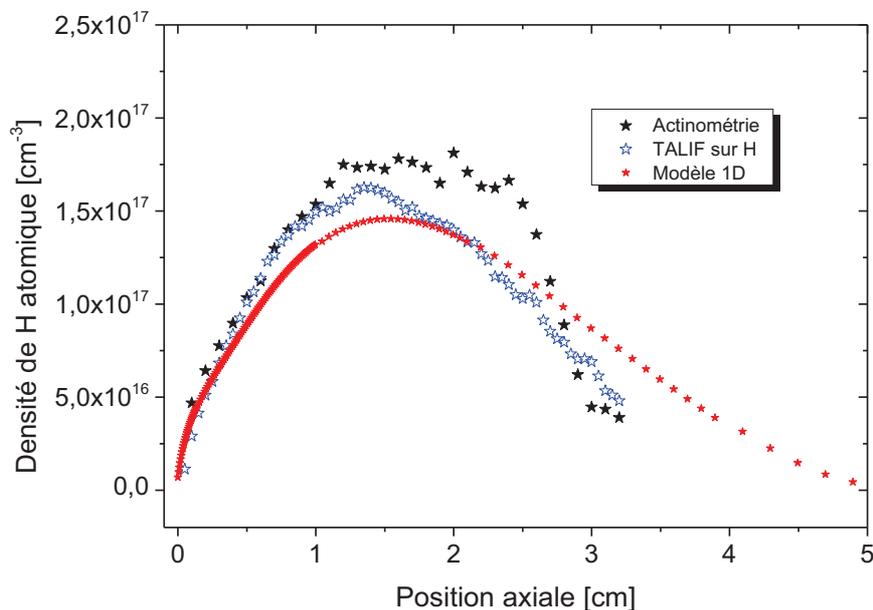


Figure I. 15: Profils axiaux de l'évolution de la densité d'hydrogène atomique - Comparaison Actinométrie (en mélange  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$  à 4 % Ar), TALIF (en mélange  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ) et Modèle 1D (en mélange  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ) pour 200 mbar/ 3 000 W à 4 %  $\text{CH}_4$  (Derkaoui 2012)

Une collaboration avec l'INP (Institut für Niedertemperatur Plasmaphysik) de Greiswald en Allemagne menée en 2000-2001 a permis de mesurer la densité de quatre espèces carbonées :  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  par absorption (IR) (Röpcke 2006) à basse densité de puissance. Cette campagne a été complétée par des mesures d'absorption large bande réalisée sur le radical méthyle (Lombardi 2005). Les deux techniques de spectroscopie d'absorption : l'absorption large bande dans l'UV à 216 nm, et l'absorption de rayonnement IR de diodes lasers émettant vers  $606 - 612 \text{ cm}^{-1}$  ( $16.5 \mu\text{m}$ ) ont donc été utilisées pour quantifier le radical méthyle ( $\text{CH}_3$ ), précurseur supposé de la croissance de diamant poly-cristallin (plasma  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ). Dans une

large gamme de conditions expérimentales, un bon accord a été obtenu non seulement entre les valeurs de densité de  $\text{CH}_3$  mesurées par les deux techniques, mais également avec les résultats du modèle (Duten 2000), (Lombardi 2003), (Röpcke 2006).

Les densités électroniques mesurées par interférométrie micro-onde sont de l'ordre de quelques  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (Derkaoui 2014a) sur la gamme de pression puissance étudiée (de 50 mbar/ 1000 W à 250 mbar/ 2500 W). Ces valeurs sont en bon accord avec le calcul (modèle 1D). En revanche la température électronique mesurée par spectroscopie optique d'émission est légèrement sous-estimée par le modèle 1D ( $T_e$  entre 10000 K et 14000 K selon les conditions) (Figure I. 16). Le modèle reproduit correctement la diminution de la température électronique avec l'augmentation de la densité de puissance observée expérimentalement, mais ne traduit pas l'évolution de la densité électronique. En effet, les densités électroniques mesurée expérimentalement présente une augmentation d'un facteur 10 entre 70 mbar/ 1500 W et 250 mbar/ 3500 W alors que les résultats de la simulation ne présentent pas de variations majeures pour ces conditions, les valeurs de  $n_e$  étant comprises entre 5 et  $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

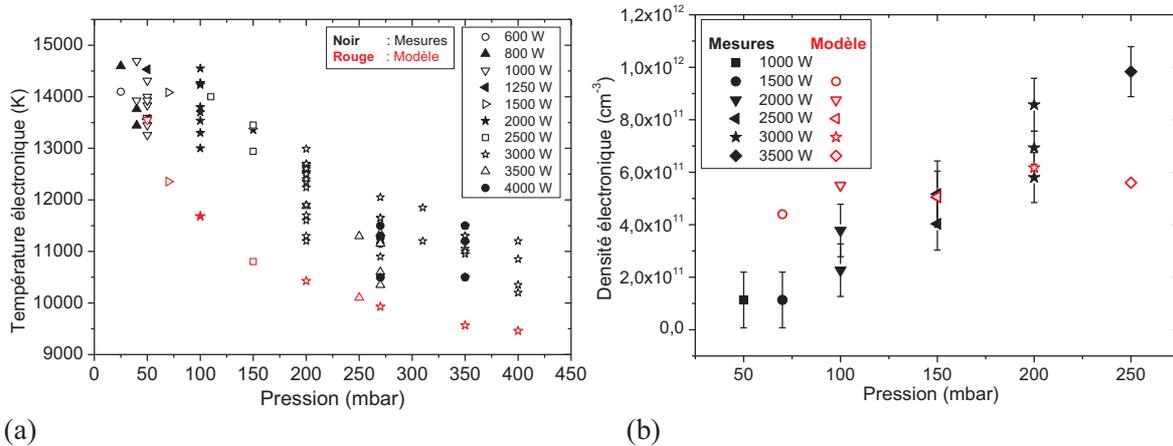


Figure I. 16: Évolution de (a) la température électronique mesurée par OES au centre du plasma (à 1.5 cm du substrat) et calculée par le modèle 1D et (b) de la densité électronique intégrée sur tout le volume du plasma, mesurée par interférométrie micro-onde et calculée par le modèle 1D en fonction de la densité de puissance micro-onde en mélange  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  à 4 %  $\text{CH}_4$  (Derkaoui 2014a)

En milieu  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ , des mesures ont été effectuées à basse et moyenne densités de puissance par spectroscopie optique d'émission dans le réacteur Bell-Jar (Rayar 2006a), (Rayar 2006b). La variation de température de gaz avec le pourcentage de diborane ( $0 < [\text{B}]/[\text{C}] < 20000 \text{ ppm}$ ), obtenues à partir de la transition  $G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$  (0.0) de  $\text{H}_2$ , la transition  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  (0.0) de  $\text{C}_2$  (bande Swan) et de la transition  $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$  (0.0) de BH pour trois densités de puissance : 25 mbar/ 600 W, 52 mbar/ 1000 W et 80 mbar/ 1500 West

insignifiante (Rayar 2006a). Rayar *et al.* ont montré que quelle que soit l'espèce borée  $BH_x$  considérée, la densité de celle-ci augmente avec la densité de puissance micro-onde. Le radical  $BH_3$  est l'espèce majoritaire ( $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) à basse et moyenne densité de puissance.

Des expériences de croissance cristalline de diamant dopé au bore ont également été effectuées (Issaoui 2011). L'évolution de la concentration de bore dans le diamant a été déterminée par cathodoluminescence et par SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*). Des films avec des taux de dopage contrôlés allant de quelques  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à quelques  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , et présentant une excellente qualité cristalline, ont été obtenus avec des vitesses de croissance élevées ( $8 \mu\text{m.h}^{-1}$ ). Cependant un phénomène de saturation a été observé à partir de 1000 ppm de bore due à une plus grande difficulté pour la phase diamant d'incorporer du bore en position de substitution lorsque sa densité est déjà conséquente. Ces travaux ont montré la forte influence de la densité de puissance micro-onde sur la qualité, en termes de pureté, des couches de diamant (100). En effet, la diminution de la densité de puissance permet d'atteindre la transition métallique et de déposer du diamant pendant plusieurs jours. Toutefois, une baisse trop importante de la densité de puissance conduit à une qualité cristalline très dégradée.

#### V.4. Processus de surface

A l'interface plasma/ surface, les atomes, qui ont diffusé, se recombinaient à la surface du diamant pour former de l'hydrogène moléculaire. Afin de simuler de façon intégrée l'ensemble des processus conduisant à la perte aux parois ou à la surface de diamant, nous utilisons un coefficient macroscopique de recombinaison de H à la surface  $\gamma_H$  qui a été déterminé par différents auteurs (Goodwin 1993), (Krasnoperov 1993), (Duten 2000), (Lombardi 2003). En utilisant la formulation proposée par Goodwin :

$$\gamma_H = 4 \cdot 10^{-4} + 1.95 \exp(-3025/T_g) \quad (\text{I. 1})$$

nous obtenons  $\gamma_H = 0.12$  à la surface d'un film de diamant porté à 1100 K.

En tenant compte des processus de recombinaison à la surface, la densité des atomes d'hydrogène diminue fortement à l'interface plasma/surface. La densité de H à la surface est liée à sa valeur maximale dans le cœur du plasma, ce dernier étant une fonction de la température de gaz (Gicquel 2014).

Des mesures par actinométrie et par TALIF effectuées au LSPM (Derkaoui 2012), (Wartel 2013) des variations de  $x_H$  et  $n_H$  à la surface du diamant en fonction de la pression à différentes puissances pour 4 % de méthane, sont représentées sur la Figure I. 17. On remarque une augmentation de  $x_H$  et de  $n_H$  à la surface du diamant, en fonction de la pression qui varie de 25 à 400 mbar, et de la puissance de 600 à 4 000 W. Ainsi pour des conditions de plus fortes densités de puissance (350mbar/ 4000 W), la densité d'hydrogène à la surface est très élevée et atteint même  $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (Derkaoui 2012), (Derkaoui 2014b), (Gicquel 2014).

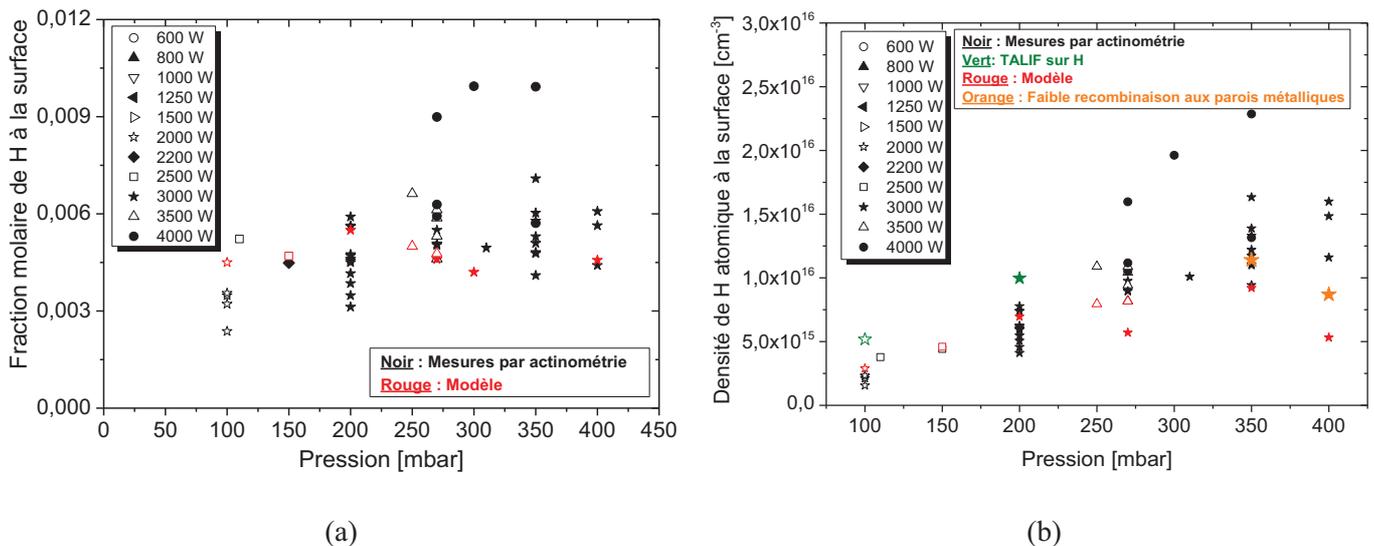


Figure I. 17: Évolution expérimentale et numérique (a) de la fraction molaire et (b) de la densité de H à la surface du diamant en fonction de la densité de puissance en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Ar, 4 % CH<sub>4</sub>, 4 % Ar à l'interface plasma/ surface (< 1 mm de la surface) (Derkaoui 2012), (Derkaoui 2014b), (Gicquel 2014)

Concernant la densité de l'hydrogène atomique à la surface, deux résultats sont présentés pour les calculs réalisés à haute densité de puissance (300, 350 et 400 mbar). Les symboles rouges représentent les calculs réalisés en considérant que le processus de recombinaison des atomes aux parois métalliques a lieu avec la même intensité que pour les conditions à plus faible pression. Les symboles oranges correspondent à des calculs faits en considérant des valeurs de distance caractéristique de pertes sur les parois plus grandes que celles utilisées pour les symboles rouges afin de prendre en compte le fait que le phénomène de recombinaison sur les parois du réacteur devient négligeable devant le processus de recombinaison en volume. On constate que la densité d'atomes d'hydrogène augmente fortement entre ces deux hypothèses (Figure I. 17 (b)). Ainsi, à haute pression les processus collisionnels en volume l'emportent sur les processus de surface se produisant à la suite de la diffusion des espèces.

### **V.5. Limitations expérimentales**

A haute densité de puissance, l'augmentation de la teneur en méthane conduit à la formation des particules de suies dans le plasma, qui conduisent à une forte instabilité de la décharge et limitent la durée des dépôts à quelques minutes.

Des observations expérimentales montrent que, pour un taux de méthane égal à 10 %, un phénomène de luminescence apparaît autour du plasma. À 20 % de méthane, il devient plus important. Ce phénomène est caractéristique de la formation de particules de suies (Mohasseb 2004), ce qui a été vérifié après ouverture du réacteur, en constatant un dépôt de suies sur les parois internes et sur la fenêtre supérieure en quartz.

Par conséquent, il est nécessaire d'optimiser d'abord, pour un couple pression/puissance donné, la concentration en CH<sub>4</sub> ajouté dans le mélange gazeux, de manière à éliminer l'apparition des particules de suies dans le plasma conduisant à une forte instabilité de la décharge et limitant la durée des dépôts. Cette optimisation conduit généralement à l'utilisation de pourcentages de méthane dans la gamme 4 à 7 %, et à l'utilisation de pression < 300 mbar et de puissance < 3500 W (Issaoui 2011).

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, bibliographique, nous avons, dans un premier temps, présenté les propriétés du diamant, les notions de dopage du diamant pour les deux types de dopage type  $n$  et type  $p$  ainsi que les différents domaines d'application du diamant (électronique, optique, mécanique, thermique, électrochimique ou filtre à ondes acoustiques de surface). Dans un deuxième temps, nous avons exposé quelques types de réacteurs de synthèse de diamant (réacteur à filament chaud, réacteur MWCVD, réacteur plasma arc jet et réacteur à torche oxyacétylène), puis l'histoire de la modélisation des plasmas de dépôt de diamant. Finalement, une description du système étudié ainsi que la validation des différents modèles a été effectuée.

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'importance d'allier les campagnes expérimentales aux approches numériques afin de comprendre les plasmas étudiés, de valider les modèles physiques et chimiques employés et d'optimiser les procédés de dépôt et de dopage. En particulier nous avons montré que la majorité des études réalisées sur les réacteurs MWCVD ont concerné des conditions opératoires mettant en jeu des basses à moyennes pressions et des basses à moyennes puissances. Or les conditions de haute densité de puissance permettent d'améliorer la qualité du diamant et d'augmenter la vitesse de croissance. Cependant ces conditions opératoires rencontrent des limitations, notamment pour des croissances de diamant dopé au bore, comme l'apparition de suies au sein du réacteur. Les techniques expérimentales bien qu'indispensables ne permettent pas de caractériser entièrement le fonctionnement de la cavité. Il est donc nécessaire de développer des modèles performants permettant de comprendre et donc d'améliorer le fonctionnement du réacteur en conditions extrêmes.

Ce travail a donc pour objectif d'établir des modèles de cinétique chimique et d'appréhender les limitations de modèles physiques nécessaires à l'étude des plasmas  $H_2/CH_4$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$  fonctionnant à haute densité de puissance (haute pression/ haute puissance).

## Références bibliographiques

- (Agafonov 2008) Agafonov, G. L., Boriso A. A., Smirnov V. N., Ya Troshin K., Vlasov P. A. et Jürgen Warnatz. (2008). "Soot Formation During Pyrolysis of Methane and Rich Methane/Oxygen Mixtures Behind Reflected Shock Waves " *Combustion Science and Technology***180** (10-11): 1876-1899
- (Anthony 1990) Anthony, T. R. (1990). "Metastable synthesis of diamond." *Vacuum***14**(4-6): 1356-1359.
- (Ashfold 2001) M. N. R. Ashfold, P. W. May J. R. Petherbridge, K. N. Rosser, J. A. Smith Y. A. Mankelevich and N. V. Suetin (2001) "Unravelling aspects of the gas phase chemistry involved in diamond chemical vapour deposition". *Physical Chemistry Chemical Physics* **3**, p. 3471
- (Aubry 2006) Aubry. O., (2006). « Étude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone déposées à partir de phases gazeuses activées thermiquement et par plasma » Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- (Bachmann 1988) Bachmann P.K., Drawl W., Knight D., Weimer R., Messier R. (1988). "Diamond nucleation and growth in bell jar microwave plasma CVD reactor in Diamond and Diamond -like materials synthrsis: Extended Abstracts." *Material Research Society*.
- (Bachmann 1991) Bachmann P. K., Leers D, LydtinH, Wiechert D .U, *Dia. Rel. Mat.* 1(1991) 1.
- (Bade 1993) Bade J.P., Sahaida S.R., Stoner B.R., Von Windheim J.A., Glass J.T., Miyata K., Nishinuiira K., Kobashi K. (1993). "Fabrication of diamond thin-film thermistors for high-temperature applications." *Diamod Relat. Mat***8**: 816.
- (Baldwin 1994) S. K. Baldwin Jr., T. G. Owano, C. H. Kruger (1994)"Growth rate studies of CVD diamond in an RF plasma torch" *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **14**, p. 383
- (Pinault 2007) M.A. Pinault, J. Barjon, T. Kociniewski, F. Jomard, J. Chevallier. ( 2007). "The n-type doping of diamond: Present status and pending questions" *Physica B* **401** -402 (2007) 51-56
- (Bénédic 2008) Bénédic. F., Assouar. M. B., Kirsch. P., MonégerD., 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* **17**(4-5): 804-808(2008).
- (Bergonzo 2002) Bergonzo P., Jackman R.B. (2002).Dossier pour la Science. **64**.
- (Bou 1992) Bou P., Boettner JC ., Vandenbulcke L., (1992). "Kinetic Calculations in Plasmas Used for Diamond Deposition." *Jpn., J. Appl. Phys.*,**31**(1505).
- (Bouamrane 1996) Bouamrane F., Tadjeddine A., Butler J.E., Tenne R., Levy-Clement C., (1996). "Electrochemical study of diamond thin films in neutral and basic solutions of nitrate." *Journal of Electroanalytical Chemistry***405**(1-2): 95-99.
- (Bradu 1996) Bradu P. (1996). *Revue Scientifique et Technique de la Défense.* **3**. 239.
- (Breton 1997) Breton Y. (1997). *Optimisation et controle d'un réacteur de dépôt de couches minces de diamant par plasma assisté par microondes à l'aide de la spectroscopie d'émission.* Thèse de doctorat. Université Paris XIII.

- (Brinza 2009) O. Brinza (2009). « Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde » Thèse de doctorat. Université Paris 13. LSPM.
- (Bulter 1989) Butler, JE, CeU, F. G., Oakes, DB, Hanssen, LM, Carrington. W. A, and Snail, K. A., "Studies of Diamond Chemical Vapor Deposition," submitted to Hi. Temp. Matter Chem., (1989).
- (Capitelli 1996) Capitelli M, Colonna G, Hassouni K et Gicquel A, "*Electron Energy Distribution Function and Transport coefficients in H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> System Used for Diamond Deposition*", Plasma Chem. Plasma Process.**16(2)**, 153 (1996).
- (Capitelli 2000) Cappelli M. A., Owano T. G., Gicquel A. et DutenX., "*Methyl Concentration Measurements During Microwave Plasma-Assisted Diamond Deposition*", Plasma Chem. Plasma Process. **20**, 15 (2000).
- (Capitelli 2002) Capitelli M. Celiberto R. Esposito F. Laricchiuta A. Hassouni K and Longo s (2002). "Elementary processes and kinetics of H<sub>2</sub> plasmas for different technological applications." Plasma Sources Sci. Technol. **11(A7)**.
- (Castaldi 1996) CASTALDI M.J., M. N. M., MELIUS C.F., HUANG J., SENKAN S.M., PITZ W.J. et WESTBROOK C.K. (1996). " Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame." Proc. Combust. Instit**26**: 693-702.
- (Celi 1988) FG Celi, PE Pehrsson, JE Butler, (1988). "Infrared Detection of Gaseous Species During the Filament-Assisted Growth of Diamond" , Applied Physics Letters 52, p. 2043.
- (Chemkin 2002) "A SOFTWARE PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS". CHE-036-1 CHEMKIN Collection Release 3.6 September 2000.
- (Chen 1992) KH Chen, MC Chuang, CM Penney (1992). "TEMPERATURE AND CONCENTRATION DISTRIBUTION OF H<sub>2</sub> AND H-ATOMS IN HOT-FILAMENT CHEMICAL-VAPOR DEPOSITION OF DIAMOND" 1992, Journal of Applied Physics 71, p. 1485
- (Chen 1997) Chen Q., Granger M.C., Lister T.E., Swain G.M., (1997). "Morphological and Microstructural Stability of Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes in an Acidic Chloride Medium at High Anodic Current Densities." J. Electrochem. Soc **144**, 3086.
- (Chen 1999) C.-K. Chen, 1999, p 688.
- (Chung 2011) Chung Seung-Hyun (2011 ) Computational modeling of soot nucleation. Thèse de doctorat. University of Michigan.
- (Cifre 1994) Cifre J., Puigdollers J., Polo M.C., Esteve J., (1994) Diam. Relat. Mater**3** 623.
- (Clark 1992) Clark (1992). Absorption and Luminescence Spectroscopy, in The Properties of Natural and Synthetic Diamond. Harcourt Brace Janovich: London.
- (Cohen 1983) Cohen N et Westburg K. R, "*Chemical kinetics data sheets for high temperature chemical reactions*", J. Phys. Chem. Ref. Data**2(3)**, 531 (1983).
- (Collins 1971) Collins A. T., Williams A. W. S., (1971) Sol. St. Phys 1789.
- (Comerford 2006) D. W. Comerford, A. Cheesman, T. P. F. Carpenter, D. M. E. Davies, N. A. Fox, R. S. Sage, J. A. Smith, M. N. R. Ashfold, and

- Y. A. Mankelevich (2006). "Experimental and Modeling Studies of B Atom Number Density Distributions in Hot Filament Activated B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Gas Mixtures." J. Phys. Chem. A, 110, 2868-2875
- (Dandy 1994) DS Dandy, ME Coltrin (1994). "Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors", Journal of Applied Physics 76, p. 3102
- (De Barros 2000) De Barros M.I., Vandembulcke L.,(2000). "Plasma-assisted chemical vapor deposition process for depositing smooth diamond coatings on titanium alloys at moderate temperature." Diamond and Related Materials9(11): 1862-1866.
- (De Barros 2001) DeBarrosa M.I., Vandembulcke L., Chinskyb L., Ratsc D., von Stebutc J. (2001). "Smooth fine-grained diamond coatings on titanium alloy for mechanical applications." Diamond and Related Materials10(3-7): 337-341.
- (Debroy 1990) T. DebRoy, K. Tankala, W. A. Yarbrough and R. Messier. (1990), "Role of heat transfer and fluid flow in the chemical vapor deposition of diamond", Journal of applied physics 68, p. 2424
- (De Clements 1997) DeClements R., Swain G.M., (1997). J. Electrochem. Soc144 856.
- (Delcroix 1994) Delcroix J.L., Bers A. (1994). Physique des plasmas.InterEditions/CNRS Éditions, Paris.
- (Deneuve 1996) Deneuve A. (1996). Revue Scientifique et Technique de la Défense, 223. 3.
- (Derkaoui 2012) Derkaoui N., (2012). Étude des plasmas micro-ondes à haute densité de puissance en systèmes H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour le dépôt de diamant. Thèse de l'université de Paris XIII.
- (Derkaoui 2014a) Derkaoui (2014a). "Determining electron temperature and electron density in moderate pressure H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma." Journal of Physics D: Applied Physics47: 205201.
- (Derkaoui 2014b) Derkaoui (2014b). "Spectroscopic analysis of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal." J. Appl. Phys.115: 233301.
- (Durante1997) Durante S., Rutelli G., Rabezzana,, (1997). " Aluminum- based MMC machining with diamond-coated cutting tools." Surf. Coat. Technol94/95: 632.
- (Duten 2000) Duten (2000). Etude spectroscopique et modélisation de réacteurs de dépôt de films de diamant par plasma micro-onde, fonctionnant en régime continu et pulsé. Université Paris XI, Orsay, Université Paris XI, Orsay. **Thèse de doctorat.**
- (Eaton 2002) Eaton (2002). "Co-doping of Diamond with Boron and Sulfur." Electrochem.Solid-State Lett.5(8): G65-G68.
- (Eversole 1958) Eversole, W. G. (1958). "Synthesis of diamond." **US Patent 3,030,188.**
- (Field 1992) Field J. E. (1992). "The Properties of Natural and Synthetic Diamond." Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich710.
- (Frenklach 1986) Frenklach M., Clary DW., Gardiner Jr WC., Stein S E., (1986). "Effect of fuel structure on pathwas to soot." Proc Combust. Instit21: 1067.
- (Frenklach 1990) Frenklach M., et Wang H., (1990). "Detailed modeling of soot particle nucleation and growth." Proc. Combust. Instit21 1559-1566.
- (Frenklach 1994) Frenklach, Skokov and Weiner, (1994). "An Atomistic Model for Stepped Diamond Growth." Nature. 372, 535-537.

- (Frenklach 2002) Frenklach M., (2002). "Reaction mechanism of soot formation in flames " *Physical Chemistry Chemical Physics***4** (11): 2028-2037.
- (Gheeraert 2000) Gheeraert. E, et al., *Solid State Commun.* 113 (2000) 577.
- (Gheeraert 2002) Gheeraert E., (2002). *Dossier pour la Science* 63.
- (Gicquel 1993) A. Gicquel, K. Hassouni, E. Anger, M.F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, Z.Z. Wang, "Diamond deposition in a bell-jar reactor : influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate", *Diamond Relat. Mater.***2**, 417 (1993).
- (Gicquel 1994) Gicquel A., Hassouni K., Farhat S., Breton Y., Scott C.D., Lefebvre M., Pealat M., (1994). « Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of diamond deposition plasma reactor.» *Diamond & Related Materials***3** 581-586.
- (Gicquel 1996a) Gicquel A., (1996). « Le diamant métastable : matériau stratégique ? -partie I-: Les procédés de production, les applications optiques et opto-électroniques.» ENS.
- (Gicquel 1996b) Gicquel A., Chenevier M., Breton Y., Petiau M., Booth J.P. and Hassouni K. (1996). « Ground state and excited state H-Atom temperatures in a microwave plasma diamond deposition reactor.» *J.Phys III***6** 1167-1180.
- (Gicquel 1996c) Gicquel A., Hassounia K., Bretona Y., Chenevierb M., Cubertafonb J.C. (1996). "Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy." *Diamond & Related Materials***5** 366-372.
- (Gicquel 1997) A. Gicquel et P. Bradu, "Du diamant naturel au diamant de synthèse", *Revue du palais de la découverte***25(245)**, 17 (1997).
- (Gicquel 1998) Gicquel, A., Chenevier M., Hassouni K., Tserepi A., Dubus M., (1998). « Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors." *Journal of Applied Physics***83** 7504-7521.
- (Gicquel 2000) Gicquel A., Silva F., and Hassouni K., (2000). « Diamond Growth Mechanisms in Various Environments." *Journal of Electrochemical Society***147** (6) 2218-2226.
- (Gicquel 2001) Gicquel, A., Hassouni K., Silva F., Achard J.,(2001). « CVD diamond films: from growth to applications." *Current Applied Physics***1** (6) 479-496.
- (Gicquel 2012) Gicquel (2012). "Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency." *Chemical Physics***398**: 239-247.
- (Gicquel 2013) Gicquel A., et al., (2013). Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD, in *Comprehensive Hard Materials*.
- (Gicquel 2014) A. Gicquel, F. Silva, C. Rond, N. Derkaoui, O. Brinza, J. Achard, G. Lombardi, A. Tallaire, A. Michau, K. Hassouni, Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD, *Comprehensive hard materials*, book, Editor Elsevier, 3 (2014) 217-268 (2014).
- (Gildenblat 1998) Gildenblat G.Sh., Grot S.A., Wronski C.R., Badzian A.R, Badzian T., Messier R., (1998). Messier R., *Proc.of the Diamond Technology Initiative Symposium*. Th3.
- (Goodwin 1990) 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

- (Goodwin 1991) D. G. Goodwin, "Simulations of high-rate diamond synthesis : methyl as growth species", Appl. Phys. Lett. 59, 277 (1991).
- (Goodwin 1993) Goodwin D. G., (1993). "Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport", Journal of Applied Physics **74**, p. 6895.
- (Goss 2006) Goss. J.P, et al., Phys. Rev. B 74 (2006) 245217.
- (Graebner 1994) Graebner J.E., Hartnett J.R., Miller R.P., (1994). "Improved thermal conductivity in isotopically enriched chemical vapor deposited diamond." Appl. Phys. Lett **64** 2549.
- (Granger 2000) Granger, M.C., et al, (2000). Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. Analytical Chemistry. **72** (16). 37933804.
- (Han 1991) Han Q.Y., Or T.W., Lu Z.P., Heberlein J. and Pfender E. (1991). "Proceedings of the Second International Symposium on Diamond Materials. » **91** 115.
- (Harris 1988) S. J. Harris, A. M. Weiner et T. A. Perry, "Measurements of stable species present during filament-assisted diamond growth", Appl. Phys. Lett. 53(17), 1605 (1988).
- (Harris 1993) S. J. Harris et A. M. Weiner, "Reaction kinetics on diamond : Measurement of H-atom destruction rate", J. Appl. Phys. 74, 1022 (1993).
- (Hartmann 1998) Hartmann J., Costello M., Reichling M., (1998). "Influence of Thermal Barriers on Heat Flow in High Quality Chemical Vapor Deposited Diamond." Phys. Rev. Lett **80** 117.
- (Hartmann 2000) Hartmann J., Reichling M., (2000). Properties, Growth and Applications of Diamond. M. H. Nazaré and A.J. Neves. INSPEC. London UK. p32 part A1.5 . University of Aveiro, Portugal.
- (Hassouni 1996) Hassouni K., Farhat S., Scott C. D., et Gicquel A., (1996). "Modeling of species and energy transport in moderate pressure H<sub>2</sub> plasmas obtained under diamond deposition discharge conditions", J. Phys. III France **6**, 1229.
- (Hassouni 1997) Hassouni K., Scott C. D., Farhat S., Gicquel A., et Capitelli M., (1997). "Non-maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H<sub>2</sub> plasmas", Surf. Coat. Technol. **97**(1), 391.
- (Hassouni 1998) Hassouni K., Leroy O., Farhat S., et Gicquel A., (1998). "Modeling of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> moderate-pressure microwave plasma used for diamond deposition", Plasma Chem. Plasma Process. **18**(3), 325.
- (Hassouni 1999a) Hassouni K., Gicquel A., Capitelli M., and Loureiro J., (1999). "Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure H<sub>2</sub> plasmas used in diamond MPACVD processes." Plasma Sources Science and Technology **8** 494.
- (Hassouni 1999b) Hassouni, K., Grotjohn T.A., and Gicquel A., (1999). "Self-consistent microwave field and plasma discharge simulations for a moderate pressure hydrogen discharge reactor." Journal of Applied Physics **86** (1) 134-151.
- (Hassouni 2006) Hassouni (2006). "Overview of the different aspects in modelling moderate pressure H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave discharges." Plasma Source Sci **15**: 117.
- (Hassouni 2005) Hassouni, L. a. (2005). "Modeling of microwave discharges of H<sub>2</sub> admixed with CH<sub>4</sub> for diamond deposition." JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **98**: 053303.

- (Hassouni 2010) Hassouni K., Silva F., and Gicquel A., (2010). "Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas." *Journal of Physics D Applied Physics* **43** 153001.
- (Haymond 2003) Haymond, S., et al., (2003). "Spectroelectrochemical responsiveness of a freestanding, borondoped diamond, optically transparent electrode toward ferrocene." *AnalyticaChimicaActa*, **500**, (1-2), 137-144.
- (Heintze 2002) Heintze M., Magureanu M., and Kettlitz M., (2002). "Methane conversion into acetylene in a microwave plasma: Optimization of the operating parameters." *J. Appl. Phys.* **92**, (12), 7022.
- (Hsu 1991) W. L. Hsu, "Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions ?", *J. Appl. Phys.* **72**(7), 3102 (1992).
- (Inspektor 1994) Inspektor A., Bauer C.E., Oles E.J., (1994). "Superhard coatings for metal cutting applications." *Surf. Coat. Technol***68-69** 359-368.
- (Isberg 2002) Isberg J., Hammersberg J., Johansson E., Wikstrom T., Twitchen D. J., Whitehead A. J., Coe S. E., Scarsbrook G. A., (2002). "High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond." *Scarsbrook, Science* **297** (5587) 1670-1672.
- (Issaoui 2011) Issaoui. R., (2011). « Elaboration de films épais de diamant monocristallin dopé au bore par MPACVD pour la réalisation de substrats de diamant p+. »Thèse de l'université Paris XIII.
- (Janev 1987) Janev R. K, Langer W. D, Evans J. K et Prost D. E, *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas*. Springer-Verlag, Berlin - Hiedelberg - New York (1987).
- (Janssen 1990) Janssen, G et al., (1990) "Rapid single crystalline diamond growth by acetylene-oxygen flame deposition" *Journal of Crystal Growth***104**, (3), 1990, 752-757
- (Jensen 2007) Jensen, Suo-Anttila, Blevins., (2007). « Measurement of soot morphology, chemistry, and optical properties in the visible and near-infrared spectrum in the flame zone and overfire region of large JP-8 pool fires." *Combustion Science and Technology* **179** (2) 2453.
- (Jiang 1993) Jiang X., Klages C.P., Rösler M., Zachai R., Hartweg M., Füsser H.J., (1993). "Deposition and characterization of diamond epitaxial thin films on silicon substrates." *APPL. Phys. A*, **57** (6) 483-489.
- (Kacmarcik 2005) Kacmarcik J., Marcenat C., Cytermann C., Ferreira A. da Silva, L. Ortega, F. Gustafsson, J. Marcus, T. Klein, E. Gheeraert, E. Bustarret, (2005). "Superconductivity in boron-doped homoepitaxial (001)-oriented diamond layers." *Phys. Stat. Sol. (a)* **202** 2160.
- (Kajihara 2010) Kajihara S.A., Antonelli A., Bernholc J., Car R., (2010). *Phys. Rev. Lett***66** 1991.
- (Kalish 2001) Kalish, R., *The search for donors in diamond. Diamond and Related Materials*. **10**(9-10): p. 1749-1755.
- (Kamo 1983) Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N., (1983). "Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma." *J. Cryst. Growth*, **62** 642-644.
- (Kazakov 1998) Kazakov, Andrei, et Michael Frenklach. (1998). « Dynamic Modeling of soot Particle coagulation and aggregation: Implementation with the method of moments and application to high pressure Laminar premixed flames." *Comb. Flame***114** 484.

- (Koemtzopoulos 1993) C. R. Koemtzopoulos, D. J. Economou et R. Pollard, "Hydrogen dissociation in a microwave discharge for diamond deposition", *Diamond Relat. Mater.* 2, 25 (1993).
- (Koizumi 1998) Koizumi. S, et al., *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 540.
- (Koizumi 2000) Koizumi. S, et al., *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 935.
- (Konnov 2000) A.A. Konnov, *Abstr. Symp. Pap.* (2000) 317.
- (Krasnoperov 1993) Krasnoperov. L N., Kalinovski L J., Chu H N., Gutman D., (1993). "Heterogeneous reactions of hydrogen atoms and methyl radicals with a diamond surface in the 300-1133 K temperature range." *J. Phys. Chem.* **97** (45), 11787-11796.
- (Kurihara 1988) Kurihara K., Sasaki K., Kawarada M. and Koshina N., (1988). "High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition." *Appl. Phys. Lett* **52** 437.
- (Lagrange 1998) Lagrange J. P., Deneuille A., Gheeraert E. (1998). "Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films." *Diam. Relat. Mater* **7** 1390.
- (Lahfaoui 1997) L. Lehfaoui, C. Rebion-Rowe, S. Laubé, J. B. A. Mitchell et B. R. Rowe, "*The dissociative recombination of hydrocarbon ions. I. Light alkanes*", *J. Chem. Phys.* **106**, 1 (1997).
- (Lahres 1997) Lahres M., Jorgensen G., (1997). « Properties and dry cutting performance of diamond-coated tools." *Surface and Coatings Technology* **96** 198.
- (Lavrov 2003) Lavrov B. P., Osiac. M, Pipa. A V and Röpcke J., (2003) "On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen." *Plasma Sources Sci. Technol* **12** 576.
- (Lawrence 2006) Lawrence N.S., et al, (2006). « Electroanalytical applications of boron-doped diamond microelectrode arrays." *Talanta*, **69**(4): p. 829-834.
- (Liang 2008) Qi Liang ,J. G. Harrison, Y. K. Vohra (2008). "Modeling of nitrogen/diborane/methane/hydrogen plasma for nanocrystalline diamond growth: Comparison with experimental data" 2008, *Diamond and Related Materials* 17, p. 2067.
- (Liu 1995) Liu H., and Dandy D. S., (1995). "Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages." Noyes publications NJ, USA.
- (Locher 1995) Locher R, Wagner J, Fuchs F, Maier M, Gonon P, Koid P., (1995). «Optical and electrical characterization of boron-doped diamond films." *Diam. Relat. Mater* **4** 678.
- (Lombardi 2003) Lombardi G., (2003). « Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> utilisés pour le dépôt de diamant. » Thèse Doctorat. CNRS LIMHP – UPR 1311 – Université Paris XIII Nord.
- (Lombardi 2004) Lombardi G., Hassouni K., Bénédic F., Mohasseb F., Röpcke J. and Gicquel A. (2004). « Spectroscopic diagnostics and modeling of Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition." *Journal of Applied Physics* **96** (11) 6739.
- (Lombardi 2005) Lombardi G., Hassouni K., Stancu G D., Moechold L., Röpcke J. and Gicquel A. (2005). "Study of an H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> moderate pressure microwave plasma used

- fordiamond deposition: modeling and IRTuneable diode laser diagnostic.” Plasma Sources Sci. Technol. **14**, 440-450
- (Lombardi 2005) G. Lombardi et K. Hassouni (2005). “Modeling of microwave discharges of H<sub>2</sub> admixed with CH<sub>4</sub> for diamond deposition.” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **98**, 053303.
- (Ma 2008) J Ma, JC Richley, MNR Ashfold. (2008). "Probing the plasma chemistry in a microwave reactor used for diamond chemical vapor deposition by cavity ring down spectroscopy" , Journal of Applied Physics **104**, p. 103305
- (Ma 2009) J Ma, MNR Ashfold, YA Mankelevich(2009)."Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> plasmas used for diamond chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics **105**, p. 043302.
- (Ma 2010) J Ma, JC Richley, DRW Davies (2010). "Spectroscopic and Modeling Investigations of the Gas-Phase Chemistry and Composition in Microwave Plasma Activated B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/Ar/H<sub>2</sub> Mixtures", The Journal of Physical Chemistry A **114**, p. 2447
- (Madelung 1996) Madelung O et al., (1996) , Ed. Semiconductors basic data.
- (Mankelevich 1995) YA Mankelevich, AT Rakhimov, NV Suetin (1995). "Two-dimensional model of reactive gas flow in a diamond film CVD reactor". Diamond and Related Materials **4**, p. 1065
- (Mankelevich 1996) YA Mankelevich, AT Rakhimov, NV Suetin (1996). "Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor", Diamond and Related Materials **5**, p. 888
- (Mankelevich 1998) YA Mankelevich, AT Rakhimov, NV Suetin (1998). "Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor", Diamond and Related Materials **7**, p. 1133
- (Mankelevich 2001) YA Mankelevich, NV Suetin, MNR Ashfold. (2001)."Experimental data vs. 3-D model calculations of HFCVD processes: correlations and discrepancies", Diamond and Related Materials **10**, p. 364
- (Mankelevich 2003) Mankelevich Yu.A., Suetin N.V. , Ashfold M.N.R., Boxford W.E., Orr-Ewing A.J., Smith J.A., Wills J.B., “Chemical kinetics in carbon depositing d.c.-arc jet CVD reactors.” Diamond and Related Materials **12** (2003) 383–390
- (Mankelevich 2007) YA Mankelevich, MNR Ashfold. (2007)."Measurement and modeling of Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> arc jet discharge chemical vapor deposition reactors II: Modeling of the spatial dependence of expanded plasma parameters and species number densities" , Journal of Applied Physics **102**, p. 063310
- (Mankelevich 2008) YA Mankelevich, MNR Ashfold, J Ma (2008)."Plasma-chemical processes in microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition reactors operating with C/H/Ar gas mixtures", Journal of Applied Physics **104**, p. 113304
- (Mankelevich 2011) YA Mankelevich, MNR Ashfold, DW Comerford, J Ma. (2011)."Boron doping: B/H/C/O gas-phase chemistry; H atom density dependences on pressure and wire temperature; puzzles regarding the gas-surface mechanism", Thin Solid Films **519**, p. 4421
- (Marinov 1996) MARINOV N.M., PITZ W.J., TZ W.J., WESTBROOK C.K., CASTALDI M.J. et SENKAN S.M. (1996). “Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames.” Combust. Sci. and

- Tech., **116-117**, 211-287.
- (Martin 1995) Martin, H.B., et al. (1995). "Boron-doped diamond electrodes for electrochemical applications." in Applications of Diamond Films and Related Materials: Third international Conference. Gaithersburg, MD: NIST.
- (Martin 1996) Martin H.B., Argoitia A., Landau U., Anderson A.B., Angus J.C., (1996). J. Electrochem. Soc. **143** L133.
- (Matsumoto 1982a) Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N., (1982). "Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane." Jpn. J. Appl. Phys **21** 183.
- (Matsumoto 1982b) Matsumoto S., Sato Y., Tsutsumi M., Setaka N., (1982) J. Mater. Sci **17** 3106.
- (May 2006) PW May, YA Mankelevich (2006). "Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth", Journal of Applied Physics 100, p. 024301
- (May 2000) May P. W., Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a Mathematical Physical and Engineering Sciences 2000, 358, 473.
- (McQuarrie 1937) C. McQuarrie, Donald A. McQuarrie, Peter A. Rock (1937) « Chimie générale »
- (Mesbahi 2013) A. Mesbahi. « Effets hydrodynamique dans un réacteur à plasma de croissance de diamant : approche numérique et expérimentale ». Thèse de l'université de Paris XIII (2013).
- (Miller 1992) Miller J.A. et Melius C.F. (1992). "Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels." Combust. Flame, **91**, 21-39 .
- (Monéger 2009) Monéger. D., (2009). « ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ DE DÉPÔT DE FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN PAR CVD ASSISTÉE PAR PLASMA MICRO-ONDE EN RÉGIMES CONTINU ET PULSÉ – APPLICATION À LA RÉALISATION DE FILTRES À ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE » Thèse de doctorat. Université Paris 13. LSPM.
- (Nagatsu 1999) NAGATSU. M, ITO. A, TOYODA. N and SUGAI. H, (1999) "Characteristics of Ultrahigh-Frequency Surface-Wave Plasmas Excited at 915 MHz" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. L 679–L 682
- (Miyazaki 2001) Miyazaki T., Okushi H., (2001). « A theoretical study of a sulfur impurity in diamond », Diamond and Related Materials, **10**, 449.
- (Mohasseb 2004) Mohasseb. F., (2004). « Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par des plasmas micro-ondes de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar. » Thèse de doctorat. Université Paris XIII.
- (Murakawa 1991) Murakawa N., Takeuchi S., (1991). "Mechanical applications of thin and thick diamond films." Surf. Coat. Technol., **49**, 359.
- (Ohtake 1991) Ohtake N., Kuriyama Y., Yoshikawa M., Obana H., Kito M. and Saito H., (1991). "Development of an arc-discharge plasma apparatus for the high-rate synthesis of diamond." Int. J. Japan Soc. Prec. Eng. **25** (1) 5-10.
- (Okushi 2001) Okushi H., (2001). "High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices." Diam. Relat. Mater **10** (3-7) 281-288.

- (Petitfils 2007) Petitfils. A., (2007). « PROPRIETES THERMOLUMINESCENTES DU DIAMANT CVD. APPLICATIONS A LA DOSIMETRIE DES RAYONNEMENTS IONISANTS. » Thèse de doctorat. Université de Toulouse III.
- (Pierson 1993) Pierson H. O., (1993). Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes - Properties, Processing and Applications.
- (Pinault 2007) Pinault. M.A., Barjon. J., Kociniewski. T., Jomard. F., Chevallier. J., (2007). "The n-type doping of diamond: Present status and pending questions". *Physica***B**(401-402) 51-56.
- (Plamann 1994) Plamann K., Fournier D., Anger E., Gicquel A. (1994). « Photothermal examination of the heat diffusion inhomogeneity in diamond films of sub-micron thickness.» *Diamond and Related Materials***3** (4-6) 752-756.
- (Preperneau 1995) Preperneau B.L., Pearce K., Tserepi A., Wurzburg E. et Miller T.A., "*Angular momentum state mixing and quenching of n=3 atomic hydrogen fluorescence*", *Chem. Phys.***196**, 371 (1995)
- (Rayar 2006a) M. Rayar. "Dépôt assisté par plasma micro-onde de films de diamants dopés au bore : Procédé et diagnostics. » (2006) Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- (Rayar 2006b) M Rayar, P Veis, C Foissac, P Supiot (2006) "Gas temperature determination using BH (0-0) A  $1 \Pi \rightarrow X 1 \Sigma +$  emission spectrum in a B<sub>2</sub> H<sub>6</sub> containing plasma for doped diamond deposition" , *Journal of Physics D: Applied Physics* 39, p. 2151
- (Rayar 2008) M Rayar, P Supiot, P Veis, A Gicquel (2008). "Optical emission study of a doped diamond deposition process by plasma enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics* 104, p. 033304
- (Ravi 1995) Ravi K.V., (1995). *Diam. Rel. Mater.* , 4, 243.
- (Redman 1999) SA Redman, KN Rosser, MNR Ashfold. (1999). "Resonance enhanced multiphoton ionisation probing of H atoms in a hot filament chemical vapour deposition reactor", *Physical Chemistry Chemical Physics* 1,
- (Renoue 1997) Renoue A., (1997) *L'Usine Nouvelle*, 2611, octobre 1997.
- (Rennick 2005) CJ Rennick, R Engeln, JA Smith (2005). "Measurement and modeling of a diamond deposition reactor: Hydrogen atom and electron number densities in an Ar/H-2 arc jet discharge", *Journal of Applied Physics* 97,
- (Rennick 2006) CJ Rennick, J Ma, MNR Ashfold (2006). "Spatial profiling of H( n = 2) atom number densities in a dc arc jet reactor", *Plasma Sources Science and Technology* 15, p. 432
- (Rennick 2007) CJ Rennick, J Ma, JJ Henney, JB Wills. (2007). "Measurement and modeling of Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> arc jet discharge chemical vapor deposition reactors. I. Intercomparison of derived spatial variations of H atom, C<sub>2</sub>, and CH radical densities", *Journal of Applied Physics* 102, p. 063309
- (Richley 2011) CJ Rennick, J Ma, JJ Henney, JB Wills (2011). "Combined experimental and modeling studies of microwave activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar plasmas for microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond deposition", *Journal of Applied Physics* 109, p. 063307
- (Richter 2005) Richter, Henning, Silvia Granata, William H. Green et Jack B. Howard. (2005). « Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed

- benzene/oxygen/argon low-pressure flame ». Proceedings of the Combustion Institute, **30**, (1), 1397-1405.
- (Röpcke 2006) Röpcke J., Lombardi G., Rousseau A. and Davies P B. (2006). "Application of mid-infrared tuneable diode laser absorption spectroscopy to plasma diagnostics." Plasma Sources Sci. Technol. **15** 148-168.
- (Ruf 1996) B Ruf, F Behrendt, O Deutschmann (1996). "Simulation of reactive flow in filament-assisted diamond growth including hydrogen surface chemistry", Journal of Applied Physics **79**, p. 7256
- (Schwärzler 1996) CG Schwärzler, O Schnabl, J Laimer, H Störi "On the plasma chemistry of the C/H system relevant to diamond deposition processes" 1996, Plasma Chemistry and Plasma Processing **16**, p. 173
- (Scott 1996) Scoot C D., Farhat S., Gicquel A., Hassouni K., (1996). "Determining electron temperature and density in a hydrogen microwave plasma." Journal of Thermophysics and Heat Transfer, **10**, (3), 426-435.
- (Seal 1995) M Seal. (1995). "Applications of Diamond Films and Related Materials: Proceedings of the Third International Conference". NIST Special Publication.
- (Seino 1992) Seino Y., Hida N., Nagai S., (1992). "Mechanical properties of diamond thin films prepared by chemical vapour deposition." Journal of materials science letters. **11** (8) 515-517.
- (Descours 1893) <http://descours1893.fr/bijoux/mohs.html>
- (Shen 1996) Shen C.H., (1996). Surf. Coat. Technol., **86/87**, 672.
- (Smith 2001) Smith, JA, E. Cameron, MNR Ashfold, YA Mankelevich, and NV Suetin "On the mechanism of CH<sub>3</sub> radical formation in hot filament activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures" 2001, Diamond and Related Materials **10**, p. 358
- (Spear 1994) K.E. Spear, J.P. Dismukes, "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology", Wiley-Interscience Publication, (1994).
- (Spicka 1996) Spicka H., Griesser M., Hutter H., Grasserbauer M., Bohr S., Haubner R., Lux B., (1996). "Investigations of the incorporation of B, P and N into CVD-diamond films by secondary ion mass spectrometry." Diam. Relat. Mater., **5**, 383.
- (Spitsyn 1956) Spitsyn, B.V. and Deryagin B.V., (1956). "A technique of diamond growth on diamond's face." Inventor's certificate, **339**, 134.
- (Spitsyn 1981) Spitsyn, B.V., Bouilov L.L., and Derjaguin B.V., (1981). "Derjaguin, Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces." Journal of Crystal Growth **52** (1) 219-226.
- (Spitsyn 1988) Spitsyn B.V., and Builov L.L., (1988). "The growth of diamond and diamond like films from a gaz phase. in Diamond and diamond-like materials synthesis." Extended abstract: M.R.S.
- (Spitsyn 1990a) Spitsyn, B.V. (1990). "Synthesis, properties and some fields of application. In Science and Technology of New Diamond." Science and Technology of New Diamond, Tokyo, KTK Scientific Publishers.
- (Spitsyn 1990b) Spitsyn, B.V. (1990). "Chemical cristallisation from the activated vapour phase." Journal of Crystal Growth, **99**, 1162-1167.

- (Spitsyn 1997) Spitsyn B. V., Dobrynin A. V., Belyanin A. F., Galoushko I. V., Spitsyn A. B., Alexenko A. E., Bouilov L. L. and Stoyan V. P. (1997). "Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD." *Electrochem. Soc. Proceedings*, **32**, 70.
- (Swain 1994) Swain G.M., (1994). *J. Electrochem. Soc.* 141, 3382.
- (Swain 1998) Swain G.M., Anderson A.B., Angus J.C., (1998). *MRS Bull.* 23 56.
- (Tahara 1995) H. Tahara, K. Minami, A. Murai, T. Yasui et T. Yoshikawa, "*Diagnostic experiment and kinetic model analysis of microwave CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas for deposition of diamondlike carbon films*", *Jpn. J. Appl. Phys.***34**, 1972 (1995).
- (Tallaire 2005) A.Tallaire. (2005). « Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance. » Thèse de l'Université Paris 13, 2005
- (Tan 1994) Tan W., (1994). *Vac. Sci. Technol.* A12 (4) 1216.
- (Tawara 1990a) Tawara H., Itakawa Y., Nishimura H., Tanaka H. et Nakamura Y.. "*Collision data Involving Hydrocarbon Molecules*", *NIFS-DATA Res. Rep.* 6 (1990).
- (Tawara 1990b) H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura et M. Yoshino, "*Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions*", *J. Phys. Chem. Ref. Data***19(3)**, 617 (1990).
- (Tenne 1998) Tenne R., Levy-Clement C., (1998). « Diamond electrodes. » *Israel J. Chem*, 38, 57.
- (Vaddiraju 2004) Vaddiraju (2004). "UPS of Boron-Sulfur Co-Doped, n-Type Diamond." *Electrochem.Solid-State Lett.*7(12): G331-G334.
- (Vandenbulcke 1994) Vandenbulcke L., De Barros M.I., (1994). "Properties and Growth of Diamond", p 33 (*Emis. Datareviews series n°9*), Ed. G. Davies, (INSPEC, IEE), London, UK.
- (Vinokur 1996) Vinokur N., Miller B., Avyigal Y., Kalish R., (1996). *J. Electrochem. Soc.* **143**, 238.
- (Violi 1999) Violi, Angela, Andrea D'Anna et Antonio D'Alessio. (1999). "Modeling of particulate formation in combustion and pyrolysis." *Chemical Engineering Science*, **54**, (15-16) 3433-3442.
- (Wade 2005) Wade. M., (2005). "Fabrication et étude des propriétés de diodes Schottky sur diamant homoépitaxié p-/p+ ». Thèse Doctorat.Université Joseph Fourier – Grenoble .
- (Wahl 1996) EH Wahl, TG Owano, CH Kruger (1996). "Measurement of absolute CH<sub>3</sub> concentration in a hot-filament reactor using cavity ring-down spectroscopy", *Diamond and Related Materials* 5, p. 373
- (Warnatz 2006) Warnatz J., Maas U., et Dibble R.W.,(2006). *Combustion Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, 4th Edition. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 390.
- (Werner 1996) Werner M., Johnston C., Chalker P. R., Romani S., Buckley-Golder J. M. (1996). *Appl. Phys.*79, 2535.

- (Wartel 2013) M. Wartel, C. Rond, N. Derkaoui, C. Duluard, A. Gicquel (2013). Detection of Hydrogen Atoms by Two Photons Absorption Laser Induced Fluorescence in a High Power Density H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Microwave Plasma. The 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics. Kerkrade, Netherlands.
- (Westmoreland 1989) Westmoreland P.R., Dean A.M., Howard J.B. et Longwell J.P. (1989). "Forming benzene in flames by chemically activated isomerization." *J. Phys. Chem.*, **93**, 8171-8180.
- (Wolden 1993) C Wolden, KK Gleason (1993). "Heterogeneous formation of atomic hydrogen in hot-filament diamond deposition", *Applied Physics Letters* 62, p. 2329
- (Wouters 1995) M. J. Wouters, 1995, p 482.
- (Xu 1998) Xu J., Chen Q., Swain G.M., (1998). *Anal. Chem.* 70, 3146.
- (Yamada 2007) H Yamada, A Chayahara, Y Mokuno (2007). "Simplified description of microwave plasma discharge for chemical vapor deposition of diamond" 2007, *Journal of Applied Physics* 101, p. 063302
- (Yamanaka 1998) Yamanaka S, Watanabe H, Masai S, Takeuchi D, Okushi H, Kajimura K., (1998). "High-Quality B-Doped Homoepitaxial Diamond Films using Trimethylboron" *Japan. J. Appl. Phys.* **37** 1129.
- (Yan 2002) Yan. Y, et al., *Phys. Rev. B* 66 (2002) 201401(R).
- (Yashiki 1992) Yashiki T., Nakamura T., Fujimori N., Nakai T., (1992). *Surf. Coat. Technol.*, 52, 81.
- (Yu 1994) B. W. Yu et S. L. Girshick, (1994). "Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas", *J. Appl. Phys* 75(8), 3914
- (Zamuner 2000) Zamuner, B., et Dupoirieux F. (2000). « Numerical Simulation of Soot Formation in a Turbulent Flame with a Monte-Carlo PDF Approach and Detailed Chemistry ». *Combustion Science and Technology*, **158**, (1), 407-438.
- (Zumbach 1997) V Zumbach, J Schäfer, J Tobai, M Ridder (1997). "Experimental investigation and computational modeling of hot filament diamond chemical vapor", *Journal of Chemical Physics* 107, p. 5918

---

## **Chapitre II : Outils et moyens d'étude**

---

## I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter l'ensemble des outils et les moyens, aussi bien numériques qu'expérimentaux, nécessaires pour réaliser notre travail.

Tout d'abord nous présentons brièvement le réacteur micro-onde de dépôt de diamant étudié dans le cadre de ce travail.

Puis, nous introduisons les modèles numériques utilisés pour la description des plasmas en milieu  $H_2/CH_4$ ,  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$ . Le premier outil est un code 1D plasma développé au laboratoire par K. Hassouni (Hassouni1998) permettant la description des plasmas au sein de réacteurs excités par des micro-ondes. Ces réacteurs sont couramment utilisés au LSPM pour élaborer des couches de diamant. Les principales hypothèses du modèle sont exposées ainsi que les équations constitutives du modèle : équations de continuité des espèces, équation de l'énergie moyenne des électrons qui permet d'accéder à leur température et équation de l'énergie totale qui permet d'accéder à la température du gaz. Nous détaillons les différents termes sources de chimie, de transfert de matière et d'énergie. Nous décrivons également les procédures adoptées pour la détermination des coefficients de transport, des constantes cinétiques et des grandeurs thermodynamiques nécessaires à l'évaluation des termes sources figurant dans les équations bilan et nous exposons les conditions aux limites de notre système. Le troisième paragraphe est consacré à la présentation du modèle fluide mis en place dans le logiciel FLUENT et utilisé pour décrire le fonctionnement du réacteur en géométrie 2D. Nous présentons les notions fondamentales de la mécanique des fluides numérique, les équations de Navier-Stokes permettant de modéliser l'écoulement ainsi que l'étape de discrétisation nécessaire pour résoudre ce système d'équations.

Dans un dernier paragraphe, nous présentons les techniques expérimentales utilisées au laboratoire. Les outils de diagnostics mis en œuvre sont : la spectroscopie optique d'émission (OES) et la spectroscopie d'absorption IR par diodes lasers accordables en longueur d'onde (TDLAS). Ces expériences ont été réalisées au LSPM par le groupe de spectroscopie de l'équipe PEMA et en partenariat avec l'équipe du Pr. Röpcke de l'INP Greifswald.

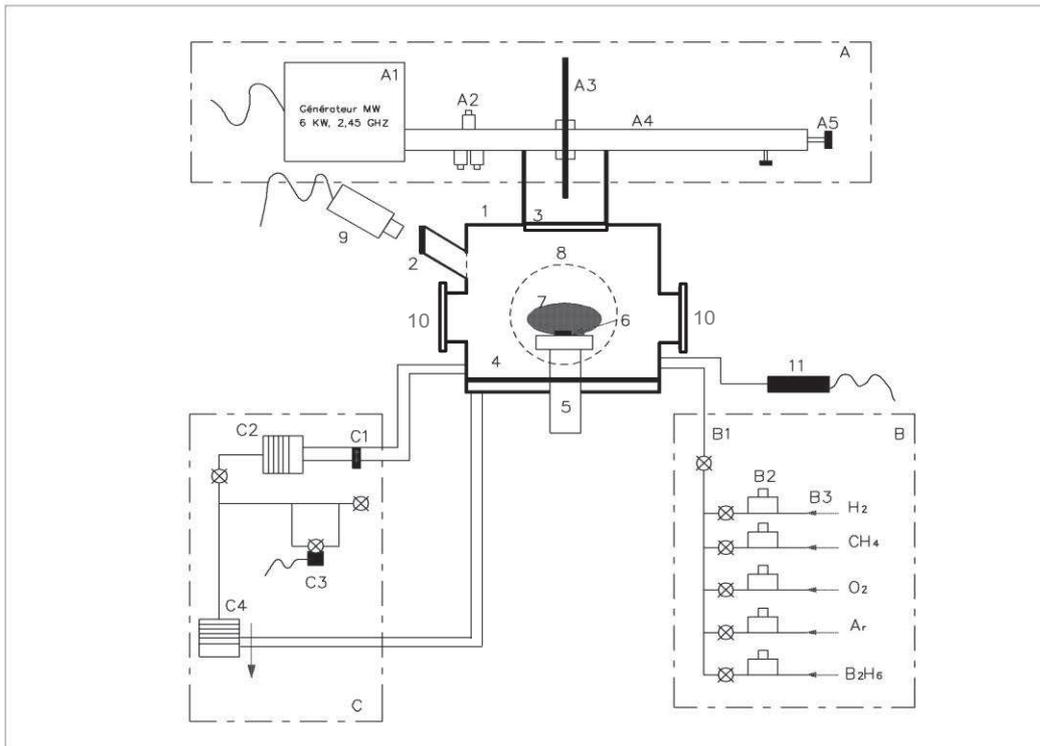
## II. Description du réacteur métallique

Le schéma détaillé des différents éléments du réacteur métallique utilisé pour le dépôt de diamant et conçu au LSPM par Alix Gicquel en 1994 sont présentés sur la Figure I. 12.

L'enceinte métallique constitue une cavité quasi-résonante fonctionnant à une fréquence de 2.45 GHz et des pressions comprises entre 50 à 400 mbar pour des puissances micro-onde variant de 1000 à 4000 W. Les deux valeurs, pression et puissance, sont généralement reliées, on parle de couple pression/puissance qui permet de faire varier la densité de puissance. En condition de dépôt, la variation d'un paramètre entraîne également la variation de l'autre variable. Cette dépendance est nécessaire afin de conserver au sein du réacteur un volume de plasma constant, et donc un rapport puissance/ $N_{\text{total}}$  le plus possible constant.

La puissance micro-onde est injectée à travers une fenêtre supérieure en quartz. La décharge électrique se produit au centre du réacteur. Les zones de champs électriques génèrent l'apparition d'un plasma au-dessus du porte-échantillon qui est placé sur une canne de translation. Un système à vis est utilisé pour déplacer la canne verticalement de quelques centimètres, ce qui permet de faire varier la position du substrat par rapport au plasma en fonction des conditions opératoires. La température de substrat est un paramètre très important, dans nos conditions de synthèse de diamant. Elle dépend fortement de la puissance micro-onde injectée et de la pression du mélange gazeux, mais un système de refroidissement par eau permet de découpler la température du porte-échantillon des paramètres expérimentaux du dépôt.

La cavité est constituée d'une double-paroi métallique permettant un refroidissement par circulation d'eau. Elle est munie de 4 accès optiques (hublots en quartz) nécessaires au diagnostic optique de la phase gazeuse. L'alimentation en gaz est réalisée grâce à différents débitmètres positionnés en amont d'une conduite d'injection unique et un système de pompage assure une régulation en pression du réacteur.



- |  |  |
|--|--|
| 1. Enceinte métallique à double paroi refroidie par eau  | A2. Adaptateurs d'impédance (stubs)                          |
| 2. Hublot en quartz pour la mesure de la température par pyrométrie                            | A3. Antenne de couplage refroidie par eau                    |
| 3. Fenêtre en quartz refroidie par air   | A4. Guide d'onde   |
| 4. Plateau en cuivre ajustable en hauteur  | A5. Piston court-circuit                                     |
| 5. Porte échantillon refroidi par eau ajustable en hauteur                                     | B. Panneau de gaz  |
| 6. Substrat  | B1. Entrée des gaz par vannes pneumatiques                   |
| 7. Plasma  | B2. Débitmètres massiques                                    |
| 8. Ouverture permettant l'insertion des échantillons   | B3. Hydrogène purifié par un système à membrane de palladium |
| 9. Pyromètre   | C. Système de pompage  |
| 10. Fenêtres en suprasil   | C1. Vanne à tiroir   |
| 11. Jauges de pression (Baratron et Pirani)  | C2. Pompe turbomoléculaire                                   |
| A. Dispositif de couplage des micro-ondes  | C3. Contrôleur de pression par électrovanne asservie         |
| A1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimentée par un générateur pulsable (pas lisible sur le schéma) | C4. Pompe sèche à palettes                                   |

Figure II. 18 : Schéma du réacteur micro-onde de dépôt de diamant (Derkaoui 2012)

### III. Modélisation 1D plasma du réacteur métallique

Les études précédentes réalisées au laboratoire à l'aide du modèle 1D concernaient principalement des plasmas  $H_2$ ,  $H_2/CH_4$  et  $H_2/CH_4/Ar$ . Tout d'abord, nous rappelons ces travaux pour des plasmas  $H_2/CH_4$  notamment le schéma cinétique qui sert dans cette thèse de base à l'étude des mélanges  $H_2/CH_4/B_2H_6$  (chapitre IV). Dans un deuxième temps, nous décrivons les modèles physiques que nous utilisons pour toutes les études présentées dans ce travail.

#### III.1. Schéma cinétique du modèle $H_2/CH_4$

Le modèle  $H_2$  développé dans le laboratoire depuis 1992, considère 8 espèces, à savoir 7 espèces lourdes  $H_2$ ,  $H$ ,  $H(n=2)$ ,  $H(n=3)$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  et les électrons ( $e^-$ ) et 29 réactions (Hassouni1996), (Scott 1996), (Hassouni1998).

Le modèle  $H_2/CH_4$  prend en compte 28 espèces, 104 réactions en volume et 27 réactions de surface (Scott 1996), (Hassouni1998). Il considère trois groupes d'espèces. Le premier groupe contient les espèces retenues dans le modèle simplifié du plasma d'hydrogène pur. Le second groupe est constitué d'hydrocarbures neutres ayant au plus deux atomes de carbones (13 espèces) qui sont  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH_2^*$ ,  $CH$  et  $C$  pour les espèces neutres à un atome de carbone et  $C_2H_6$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H$  et  $C_2$  pour les espèces neutres à deux atomes de carbone. Le fait de n'utiliser que les espèces carbonées contenant au maximum deux atomes de carbone s'explique par la température de gaz élevée ( $> 1000$  K) et par le faible rapport Carbone/Hydrogène car les espèces neutres sont obtenues principalement par craquage thermique du méthane. Le troisième groupe d'espèces regroupe les hydrocarbures chargés. Il s'agit de  $CH_5^+$ ,  $CH_4^+$ ,  $C_2H_6^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_2H_4^+$ ,  $C_2H_3^+$  et  $C_2H_2^+$ .

La chimie entre ces espèces est régie par un schéma réactionnel impliquant trois groupes de réactions. Le premier groupe de réactions permet la description de la physico-chimie des plasmas d'hydrogène avec 22 réactions homogènes en phase gazeuse (Scott 1996), (Hassouni1998) qui sont listées dans le Tableau A.I.1. Le deuxième groupe contient les réactions entre hydrocarbures neutres. Ces réactions rendent compte en particulier de la cinétique d'hydrogénation/ déshydrogénation des hydrocarbures avec la série de réactions réversibles :  $CH_4 \rightleftharpoons CH_3 \rightleftharpoons CH_2 \rightleftharpoons CH \rightleftharpoons C$ . Elle rend également compte du passage  $C \rightleftharpoons C_2$  particulièrement à travers les voies  $2 CH_3 \Rightarrow C_2H_6$  et  $CH_3 + CH_2 \Rightarrow C_2H_4$ . Ce groupe de

réactions est présenté dans le Tableau A.I.2. Finalement, le troisième groupe inclut toutes les réactions avec les espèces chargées, avec l'existence de réactions d'ionisation par impact électronique sur toutes les espèces stables. Nous avons aussi des réactions de recombinaison dissociative qui jouent un rôle très important dans la détermination du degré d'ionisation de la décharge. L'ensemble des réactions du troisième groupe sont présentés dans le Tableau A.I.3.

### III.2. Système d'équations

Les méthodes numériques mises en œuvre sont les suivantes : on discrétise les équations de conservation sur un maillage 1D. On aboutit à un système d'équations différentielles ordinaires dont les inconnues sont les valeurs des densités des différentes espèces, les températures de gaz et des électrons. Ce système d'équations différentielles décrivant l'évolution de la décharge est résolu à l'aide d'un solveur nommé LSODE ("*Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*") qui permet de traiter les systèmes d'équations très raides. Dans le cas étudié ici, la raideur est spatio-temporelle : les temps caractéristiques des différents phénomènes sont très différents et le plasma présente de forts gradients spatiaux de densités d'espèces et de températures (Hassouni2001), (Lombardi 2003).

### III.3. Hypothèses

Les flux de convection forcée sont négligeables dans le réacteur par rapport aux flux de diffusion, en raison des vitesses de fluide faible ( $3 \times 10^{-2}$  m/s). En effet, il a été montré que pour un nombre de Péclet important ( $P_e > 10$ ), défini comme le rapport des forces de convection sur les forces de diffusion, la convection est dominante par rapport à la diffusion, mais pour un petit nombre de Péclet ( $P_e \ll 1$ ) 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 (Angus1993). Dans le cas de notre thèse, le nombre de Péclet est nettement inférieur à l'unité (Hassouni1998), (Duten 2000). Ceci implique que les profils des espèces sont découplés des profils de vitesse.

Par contre, pour ce qui concerne la convection naturelle, elle n'a pas été introduite dans le modèle par souci de simplification. Cependant, compte tenu des gradients thermiques très importants dans la décharge, la convection naturelle pourrait jouer un rôle important dans nos décharges surtout à forte densité de puissance. Il a été cependant démontré que dans nos conditions expérimentales bien que l'effet Soret soit légèrement observé dans le cœur du

plasma, il n'a aucun effet sur la distribution des espèces à l'interface plasma/ surface (Mesbahi 2013).

De plus, il a été démontré tant par l'expérience que par la modélisation que pour le mélange  $H_2/CH_4$  à 25 mbar et 600 W, les températures rotationnelles obtenues étaient de 200 K plus basses que les températures vibrationnelles (Gicquel1994) alors que à 100 mbar et 2000 W les températures rotationnelles et vibrationnelles sont pratiquement égales. Compte tenu des pressions plus élevées utilisées pour ce travail (150 mbar - 200 mbar), l'hypothèse de l'équilibre vibration rotation est tout à fait justifiée.

Le code 1 D permet la description des profils des densités et des températures soit le long de l'axe de symétrie du réacteur, on parle de code 1D axial, soit selon le rayon du réacteur, on parle alors de code 1D radial (Figure II. 19). Dans les deux cas, le plasma est supposé homogène le long de la direction qui n'est pas prise en compte. Les termes sources des équations ne varient pas en fonction de la géométrie, mais les termes de divergence sont exprimés soit en coordonnées cartésiennes  $\left(\frac{d}{dz}\right)$ , soit en coordonnées cylindriques  $\left[\frac{1}{r}\left(\frac{d}{dr}r\right)\right]$ , alors que les conditions aux limites sont différentes.

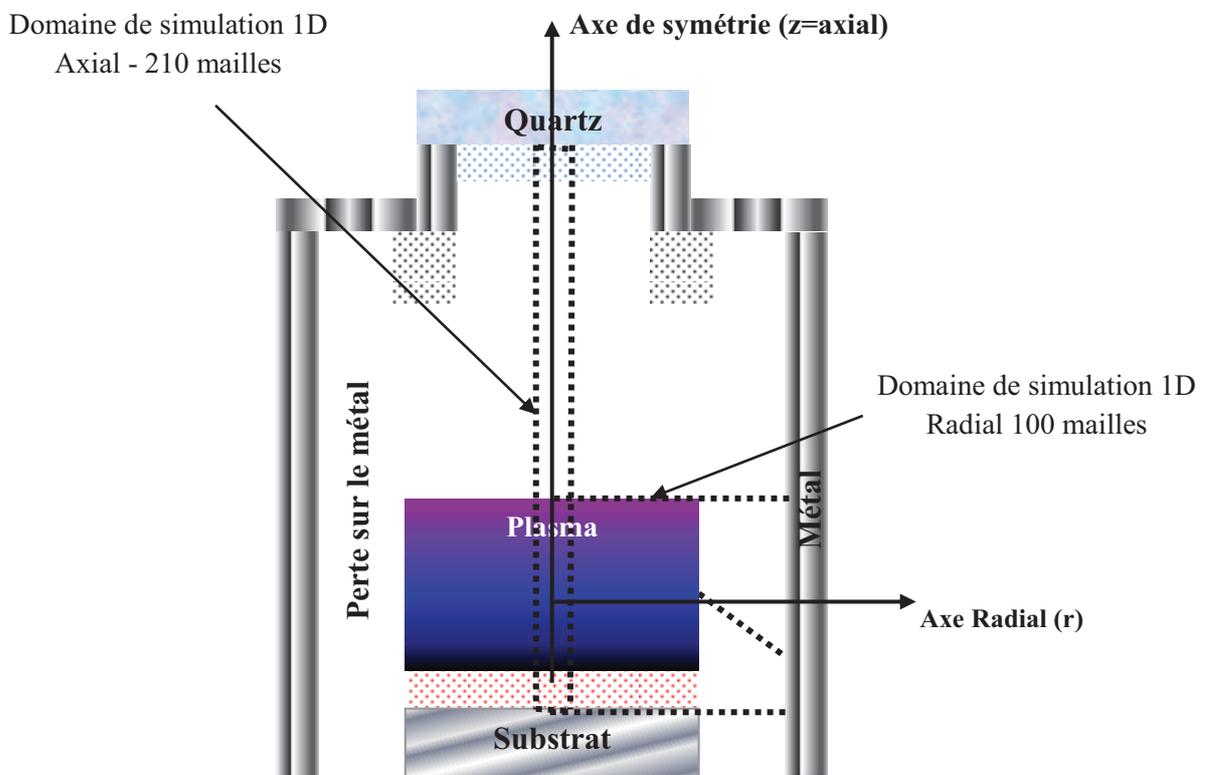


Figure II. 19 : Principe du code 1D axial et radial

### III.4. Equations de conservation

Le modèle de transport 1D résout trois types d'équations :

- Les équations de continuité des espèces (équation (I. 1)).
- L'équation de l'énergie des électrons (équation (II. 12)), qui donne la température électronique et donc l'énergie moyenne des électrons.
- L'équation de l'énergie totale, qui donne la température du gaz (équation (II. 15)).

#### III.4.1. Équation de continuité des espèces

Les équations de continuité permettent de traduire l'évolution de la fraction massique d'une espèce dans des mailles décrivant le domaine de simulation. Dans ce modèle les calculs sont effectués à l'état stationnaire. Elle s'exprime en appliquant la loi de la conservation de la masse dans le domaine de simulation du réacteur :

$$\text{Axial:} \quad \frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i}{\rho} - \frac{1}{\rho} \left( \frac{d(F_z)}{dz} \right) \quad (\text{II. 2})$$

$$\text{Radial :} \quad \frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i}{\rho} - \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{d(r \cdot F_r)}{dr} \right)$$

où  $\rho$  :  $(= \frac{V}{m})$  est la masse volumique [ $\text{kg/m}^3$ ];

$Y_i$  :  $(= \frac{m_i}{m})$  est la fraction massique de l'espèce  $i$ .

L'équation de continuité (I. 1) traduit le bilan entre le flux de transport  $F_z$  [ $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ] de l'espèce, purement diffusif, et le terme source  $W_i$  qui représente la variation nette par réactions chimiques en volume et en surface du diamant et des parois du réacteurs [ $\text{kg/m}^3 \cdot \text{s}$ ] et par réactions en surface du diamant et des parois du réacteurs.

Le terme de flux  $F_z$  s'exprime par :

$$F_z = \frac{\rho}{\rho_i} D_i (-\nabla Y_i) \quad (\text{II. 3})$$

où  $\rho_i$  : la masse volumique de l'espèce «  $i$  » [ $\text{kg/m}^3$ ];

$D_i$  : le coefficient de diffusion de l'espèce «  $i$  » [ $\text{kg/m} \cdot \text{s}$ ] (cf III.6);

$\nabla Y_i$  : Le gradient de la fraction massique de l'espèce «  $i$  » [ $\text{m}^{-1}$ ].

Le terme  $W_i$  dépend des vitesses des réactions chimiques que nous pouvons représenter par des expressions du type :

$$\sum_{i=1}^s (v''_{ij} - v'_{ij}) c_i = 0 \quad (\text{II. 4})$$

où  $v'_{ij}$  et  $v''_{ij}$  : représentent respectivement les coefficients stœchiométriques de l'espèce «  $i$  » dans les membres de droite et de gauche d'une réaction «  $j$  » ;

$c_i$  : concentration molaire de l'espèce «  $i$  » [mol/m<sup>3</sup>].

La vitesse de la réaction  $V_j$  en [mol/m<sup>3</sup>.s] est donnée par :

$$V_j = k_j \prod_{i=1}^s [c_i^{v'_{ij}}] \quad (\text{II. 5})$$

où  $k_j$  : la constante de la réaction «  $j$  » en [m<sup>3</sup>/mol.s] pour une réaction à 2 corps et en [m<sup>6</sup>/mol<sup>2</sup>.s] pour une réaction à trois corps ;

Le taux de production de l'espèce «  $i$  » par la réaction «  $j$  » est en [mol/m<sup>3</sup>.s] et donné par :

$$r_{i/j} = v_{ij} \cdot V_j \quad (\text{II. 6})$$

où  $v_{ij} = v''_{ij} - v'_{ij}$

La production totale de l'espèce «  $i$  » en [mol/m<sup>3</sup>.s] est donnée par :

$$r_i = \sum_{j=1}^r r_{i/j} = \sum_{j=1}^r v_{ij} \cdot V_j \quad (\text{II. 7})$$

$$r_i = \sum_{j=1}^r v_{ij} \cdot k_j \prod_k c_k^{v'_k} \quad (\text{II. 8})$$

Le taux de production massique des réactions chimiques en volume  $w_i$  [kg/m<sup>3</sup>.s] s'écrit :

$$w_i = M_i \cdot r_i \quad (\text{II. 9})$$

avec :  $M_i$  : la masse molaire de l'espèce  $s$  [kg/mol].

$$w_i = M_i \cdot \sum_{j=1}^r v_{ij} \left[ \prod_k k_j c_k^{v'_k} \right] \quad (\text{II. 10})$$

Donc :

$$w_i = M_i \cdot \sum_{j=1}^{n_r} k_j (v''_{ij} - v'_{ij}) \left[ \prod_k c_k^{v'_k} \right] \quad (\text{II. 11})$$

La somme est effectuée sur les  $n_r$  réactions en volume du modèle. Le produit est effectué sur les  $n_s$  espèces prises en compte dans le modèle.

Dans le modèle 1D, le taux de production  $W_i$  comporte un terme source macroscopique supplémentaire qui représente taux massique net de production de l'espèce «  $i$  » par les réactions de surface du diamant et des parois du réacteur noté  $R_i$  et va être explicité dans la section III.10.

Donc le terme  $W_i$  présenté dans l'Equation (II. 2) s'écrit sous la forme :

$$W_i = w_i + R_i \quad (\text{II. 12})$$

Pour calculer  $w_i$  et  $R_i$ , on doit connaître les constantes de vitesses des réactions en phase homogène ainsi que les coefficients de diffusion et de recombinaison qui gouvernent les taux de pertes ou de production aux surfaces. Le calcul de ces grandeurs est présenté ci-après dans les sections III.5, III.6, III.10

### III.4.2. Équation de l'énergie des électrons

L'équation de conservation de l'énergie des électrons par unité de masse ( $\tilde{E}_e$ ) s'exprime par :

$$\begin{aligned} \text{Axial:} \quad \frac{\partial \tilde{E}_e}{\partial t} &= [DPMW(z) - Q_{e-v} - Q_{e-t} - Q_{e-x}] \frac{1}{\rho} - \left[ \frac{d}{dz} \left( F_z^{(NRJe)} \right) \right] \frac{1}{\rho} \\ \text{Radial:} \quad \frac{\partial \tilde{E}_e}{\partial t} &= [DPMW(r) - Q_{e-v} - Q_{e-t} - Q_{e-x}] \frac{1}{\rho} - \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left( r \cdot F_r^{(NRJe)} \right) \right] \frac{1}{\rho} \end{aligned} \quad (\text{II. 13})$$

$DPMW(z)$  présente l'apport énergétique par la puissance micro-onde injectée dans la décharge [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]. L'énergie des électrons est dissipée par trois types de processus : (i) le transfert aux modes vibrationnels des molécules ( $Q_{e-v}$ ) [ $\text{W}/\text{m}^3$ ], (ii) le transfert aux modes translation-rotation des espèces lourdes ( $Q_{e-t}$ ) [ $\text{W}/\text{m}^3$ ], et (iii) l'activation des processus chimiques électrons-espèces lourdes ( $Q_{e-x}$ ) [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]. L'expression de chacun de ces trois termes sera détaillée à la section III.8.

$F_z^{(NRJe)}$  est le flux d'énergie des électrons [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]. Ce terme comprend deux composantes : la diffusion enthalpique des électrons et leur conduction thermique.

$$F_z^{(NRJe)} = -D_e \nabla Y_e \frac{h_e \rho}{\rho_e} - \lambda_e \Delta T_e \quad (\text{II. 14})$$

où  $D_e$  : le coefficient de diffusion massique de l'électron [ $\text{kg}/\text{m.s}$ ] ;  
 $\nabla Y_e$  : le gradient de la fraction massique des électrons [ $\text{m}^{-1}$ ] ;  
 $h_e$  : l'enthalpie massique totale des électrons [ $\text{J}/\text{kg}$ ];

$\rho_e$ :	la masse volumique des électrons [kg/m <sup>3</sup> ];
$\lambda_e$ :	la conductivité thermique des électrons [W/m.K]
$\Delta T_e$ :	Le gradient de la température électronique [K/m]

### III.4.3. Équation d'énergie totale

La constante cinétique des processus collisionnels entre espèces lourdes dépendent toutes de la température du gaz. Cette dernière est déterminée à partir d'une équation de l'énergie totale qui est :

$$\text{Axial:} \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = \frac{1}{\rho} [DPMW(z) - S_p] - \frac{1}{\rho} \left[ \frac{d}{dz} (F_z^{(NRJ)}) \right] \quad (\text{II. 15})$$

$$\text{Radial :} \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = \frac{1}{\rho} [DPMW(z) - S_p] - \frac{1}{\rho} \left[ \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} (r \cdot F_r^{(NRJ)}) \right]$$

où  $DPMW(z)$  : le terme source d'apport énergétique des micro-ondes [W/m<sup>3</sup>];  
 $S_p$  : le terme de perte sur les parois latérale du domaine d'étude [W/m<sup>3</sup>], ce terme sera détaillé dans la section III.10.3

De manière similaire au cas de l'énergie des électrons, le terme  $F_z^{(NRJ)}$  représente les flux enthalpiques des espèces et de conduction thermique :

$$F_z^{(NRJ)} = \sum_s \frac{h_i \rho}{\rho_i} D_i (-\nabla Y_i) - \lambda \nabla T_g \quad (\text{II. 16})$$

avec :  $h_i$  : l'enthalpie massique de l'espèce «  $i$  » [J/kg] ;  
 $\rho_i$  : la masse volumique de l'espèce «  $i$  » [kg/m<sup>3</sup>];  
 $D_i$  : le coefficient de diffusion de l'espèce «  $i$  » [kg/m.s] ;  
 $\nabla Y_i$  : le gradient de la fraction massique de l'espèce «  $i$  » [m<sup>-1</sup>] ;  
 $\lambda$  : le coefficient de conductivité thermique du mélange plasmagène [W/m.K].

### III.5. Termes sources chimiques

L'estimation des constantes de vitesses se fait de façon différente selon la nature de la réaction. Dans le modèle chimique décrivant nos plasmas nous distinguons cinq groupes :

*i)* Réaction entre électrons et lourds : les réactions impliquant des électrons sont caractérisées par une section efficace de collision  $\sigma$ , ces constantes sont calculées à partir d'un modèle qui résout l'équation de Boltzmann (Hassouni 1999), (Hassouni 2010).

ii) Réactions entre des espèces lourdes : les vitesses de réaction mettant en jeu des espèces lourdes suivent une loi exponentielle de type d'Arrhenius dépendant de la température du gaz, dont la constante de réaction  $k$  est de la forme :

$$k = A.T^n \text{Exp}\left(\frac{-E_a}{k_B.T}\right) \quad (\text{II. 17})$$

Avec :  $A$  : une constante en  $\text{s}^{-1}$  ou en  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,

$T$  : la température en K,

$n$  : un exposant,

$E_a$  : l'énergie d'activation en K,

$k_B$  : la constante de Boltzmann =  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

Les constantes des réactions directes ( $k_f$ ) présentées dans les précédents tableaux suivent ce type de loi d'Arrhenius, les coefficients  $A$ ,  $n$  et  $E_a$  ont été spécifiés dans les tableaux.

Les réactions considérées étant toutes des réactions réversibles, il est nécessaire de déterminer également les constantes de réaction inverses ( $k_b$ ) associées. En faisant l'hypothèse d'une distribution quasi stationnaire sur les modes internes, les constantes de réaction directe et inverse sont reliées entre elles par la relation d'équilibre :

$$K_C = \frac{k_f}{k_b}$$

iii) Dépendance en pression : On distingue deux valeurs limites de  $k$  (à pression faible, et pression infinie). La première valeur limite est parfaitement valable dans le cas des plasmas basse pression (< quelques mbar), alors que la deuxième valeur limite est adaptée aux plasmas fonctionnant à la pression atmosphérique. Les valeurs pour les pressions intermédiaires sont obtenues en utilisant des relations de correction dites de Troe (Troe 1974) qui a proposé une relation entre la constante de vitesse  $k$  à une pression donnée et les constantes extrapolées à pression nulle,  $k_0$ , et à pression infinie,  $k_\infty$  (Gilbert 1983).

$$k = k_\infty \left( \frac{P_r}{1 + P_r} \right) F_c \quad (\text{II. 18})$$

Où la pression réduite est donnée par :

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (\text{II. 19})$$

[M] est la concentration du mélange.

$k_0$  et  $k_\infty$  suivent la loi d'Arrhenius :

$$k_{0,\infty} = A_{0,\infty} \cdot T^{n_{0,\infty}} \text{Exp}\left(\frac{-E_{a_{0,\infty}}}{k_B \cdot T}\right) \quad (\text{II. 20})$$

Si la valeur de  $F_c$  est l'unité, alors c'est l'expression de Lindemann qui est utilisée. Dans le cas de l'expression de Troe,  $F_c$  est donnée par :

$$F_c = a + (1-b) \cdot \exp\left(-\frac{T}{c}\right) + b \cdot \exp\left(-\frac{T}{b}\right) + \exp\left(-\frac{e}{T}\right) \quad (\text{II. 21})$$

où a, b, c, d, e sont des constantes définies pour chaque réaction.

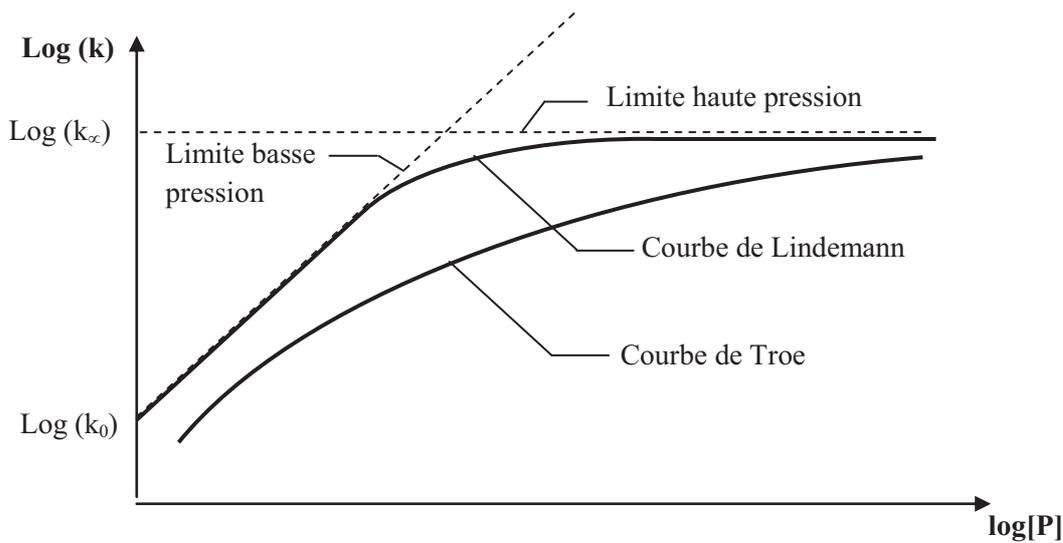


Figure II. 20 : Constante de vitesse de réaction en fonction de la pression à une température fixée (CHEMKIN 2000)

Pour le cas simple de Lindemann ( $F_c = 1$ ), dans la limite basse pression,  $[M] \rightarrow 0$ , le dénominateur dans l'équation (II. 19) tend vers l'unité et la constante de vitesse devient  $k \rightarrow k_0[M]$ . Dans la limite haute pression,  $[M] \rightarrow \infty$ , le rapport des pressions dans l'équation (II. 19) tend vers de 1 et la constante de vitesse devient  $k \rightarrow k_\infty$ .

Sur la Figure II. 20 est illustrée la dépendance en pression dans la constante de vitesse. Les deux expressions, de Troe et de Lindermann, sont présentées ainsi que les limites de faible et de haute pression.

iv) Réactions à trois corps : pour le cas des mécanismes ternaires, la concentration du troisième corps M doit apparaître dans l'expression du terme source chimique  $W_s$ . En considérant que toutes les espèces du mélange contribuent de façon identique à la réaction en tant que 3<sup>ème</sup> corps, l'expression du terme source chimique s'exprime sous la forme (CHEMKIN 2000):

$$W_s = \left( \sum_{k=1}^K \alpha_{ki} [X_k] \right) \left( k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}'} - k_{ri} \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}''} \right) \quad (\text{II. 22})$$

Si toutes les espèces présentes dans le mélange contribuent de façon égale comme troisième corps, alors  $\alpha_{ki} = 1$  pour tout k, et le premier facteur est la concentration totale du mélange.

$$[M] = \sum_{k=1}^K [X_k] \quad (\text{II. 23})$$

## III.6. Termes de Diffusion

### III.6.1. Flux et Coefficients de diffusion des espèces neutres

Dans un mélange multicomposant, l'expression du flux de diffusion est relativement complexe (Hirschfelder 1967). En particulier, on ne peut pas utiliser des lois de type « Fick ». Il existe cependant des approximations qui permettent de garder des expressions similaires à la loi de Fick. On utilise alors un coefficient de diffusion [kg/m.s] dans un mélange,  $D_{iM}$  donné par (Bird 2002) :

$$D_{iM}(p) = \frac{M_i \left( 1 - x_i \frac{M_i}{M} \right)}{M \sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (\text{II. 24})$$

où  $M_i$  est la masse molaire de l'espèce « i » [kg/mol],  $M$  la masse molaire du plasma [kg/mol],  $x_i$  et  $x_j$  les fractions molaires respectivement des espèces « i » et « j », et  $D_{ij}$  les coefficients de diffusion binaire [m<sup>2</sup>/s].

Les expressions des coefficients de diffusion binaires sont données par Lee (Lee1984) et s'expriment selon :

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\left(4 \pi k_B T_g / 2 M_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}}{N \pi \Omega_{ij}^{(1,1)}} \quad (\text{II. 25})$$

où les valeurs des intégrales  $\Omega_{ij}^{(1,1)}$  ont été tabulées par Yos (Yos1963).

Pour les hydrocarbures, faute de connaître les valeurs exactes des intégrales  $\Omega_{ij}^{(1,1)}$ , les coefficients de diffusion binaire  $D_{ij}$  sont calculés à l'aide de la relation (Bird 2002):

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \frac{\left(4 \pi k_B T_g / 2 M_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}}{N \pi \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^2(T^*)} \quad (\text{II. 26})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T_g$  la température du gaz,  $M_{ij} = (M_i \cdot M_j) / (M_i + M_j)$  la masse réduite,  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$  le diamètre de collision binaire,  $T^* = T_g / \varepsilon_{ij}$  avec  $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j}$ ,  $N = \frac{p}{k_B T_g}$  la densité du gaz.  $\Omega_{ij}$  est l'intégrale de collision des espèces i et j, il dépend des paramètres de Lennard-Jones : ( $\sigma_{ij}$ ) diamètre de collision et ( $\varepsilon_{ij}$ ) énergie potentielle (Bird 2002).

### III.6.2. Flux et Coefficients de diffusion des espèces chargées

Dans le plasma que nous étudions, le cœur de la décharge, loin des parois du réacteur, est caractérisé par une densité de charge constante et nulle. Ceci implique en particulier une densité de courant total nulle et donc l'égalité des flux électronique et ionique. Cette égalité entre flux d'espèces ayant des inerties très différentes a lieu grâce à un champ électrique, appelé champ ambipolaire, qui s'établit de manière à retarder les électrons et accélérer les ions. Ce champ est obtenu en décrivant l'égalité des flux totaux d'ions et d'électrons. En tenant compte de l'électro-neutralité, l'expression suivante pour le champ électrique ambipolaire est donnée par :

$$E_{amb} = \frac{D_i - D_e \nabla n_e}{\mu_i + \mu_e n_e} \quad (\text{II. 27})$$

Le flux de transport des ions s'écrit donc :

$$J_i = -\frac{\mu_e D_i + \mu_i D_e}{\mu_i + \mu_e} \nabla n_i = -D_{amb} \nabla n_i \quad (\text{II. 28})$$

Le coefficient de diffusion ambipolaire dépend des mobilités et des coefficients de diffusion libre des électrons et des ions. Après la simplification de la relation précédente, on peut aboutir à une expression simple et connue du coefficient de diffusion ambipolaire :

$$D_{amb} = D_i \left( 1 + \frac{T_e}{T_i} \right) \quad (\text{II. 29})$$

De ce fait, la description du transport des espèces chargées est fortement simplifiée quand le transport est ambipolaire. Il n'est pas essentiel de déterminer le champ électrique et les coefficients de mobilité. On doit seulement connaître les températures des électrons et des ions ainsi que le coefficient de diffusion libre des ions.

### III.7. Termes de conduction

La conductivité thermique  $\lambda$  du mélange est la somme des contributions de toutes les espèces «  $i$  » à la température  $T_g$ , avec la contribution des électrons à la température  $T_e$ , selon la relation (Lee1984), (Hassouni1997) [W/m.K]:

$$\lambda = \frac{15}{4} k_B \sum_{i \neq e} \left( \frac{x_i}{\sum_{i \neq e} \{x_j a_{ij} \Delta_{ij}^{(2)}(T_g)\} + 3.54 x_e \Delta_{ie}^{(2)}(T_e)} \right) \quad (\text{II. 30})$$

où  $x_i$  et  $x_e$  : les fractions massique des espèces  $i$  et des électrons ;  
 $a_{ij}$  : dépend de  $m_i$  et  $m_j$ , les masses respectives des espèces  $i$  et  $j$ , qui s'exprime par (Hassouni1997):

$$a_{ij} = 1 - \frac{\left( 1 - \frac{M_i}{M_j} \right) \left( 0.45 - 2.54 \frac{M_i}{M_j} \right)}{\left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^2} \quad (\text{II. 31})$$

La grandeur  $\Delta_{ij}^{(2)}$  est valable pour toutes les espèces «  $i$  » et «  $j$  », y compris les électrons, elle s'exprime à l'aide des intégrales de deuxième ordre  $\Omega_{ij}^{(2,2)}$  selon (Bird 2002):

$$\Delta_{ij}^{(2)} = \frac{16}{5} \left( \frac{2 M_i M_j}{\pi k_B T (M_i - M_j)} \right) \pi \Omega_{ij}^{(2,2)} \quad (\text{II. 32})$$

### III.8. Termes sources d'échange d'énergie

#### III.8.1. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de vibration des espèces moléculaires ( $Q_{e-v}$ )

Le terme source de dissipation vibrationnelle s'écrit en fonction des constantes d'excitation/désexcitation des différents niveaux.

Dans notre modèle H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, la dissipation d'énergie de vibration a lieu sur les trois premiers niveaux de l'hydrogène moléculaire, que nous avons pris en considération pour l'hydrogène moléculaire, soit les transitions (0-1, 0-2, 0-3, 1-2, 1-3, 2-3). En ce qui concerne le méthane nous n'avons considéré que les transitions entre l'état fondamental ( $v=0$ ) et deux états dégénérés. Pour l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) nous avons pris en compte l'excitation de 4 niveaux vibrationnels (Hassouni1997), (Hassouni1998) :

$$Q_{e-v} = \sum_{v=1,2}^{w=2,4} k_{v-w} n_e n_{H_2(v)} (E_w - E_v) + \sum_{v=1,2}^{w=2,3} k_{v-w} n_e n_{CH_4(v)} (E_w - E_v) + \sum_{v=1}^{w=2,6} k_{v-w} n_e n_{C_2H_2(v)} (E_w - E_v) \quad (\text{II. 33})$$

avec  $n_e$  et  $n_{i(v)}$  : les densités respectivement d'électrons et du niveau vibrationnel  $i(v)$  ( $i=H_2, CH_4$  et  $C_2H_2$ );  
 $k_{v-w}$  : est la constante du processus  $i(v) + e^- \rightarrow i(w) + e^-$ ;  
 $E_v$  et  $E_w$  : les énergies vibrationnelles des niveaux  $i(v)$  et  $i(w)$ .

#### III.8.2. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie de translation-rotation des espèces lourdes ( $Q_{e-t}$ )

$Q_{e-t}$  représente le taux de dissipation d'énergie des électrons par transfert d'énergie au mode (t-r) des espèces lourdes. Dans ce travail nous n'avons considéré ce transfert que sur les espèces majoritaires, à savoir H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Elle est donnée par (Lee1984), (Hassouni1997) :

$$Q_{e-t} = 3 R \rho_e (T_e - T_g) \sqrt{\frac{8 R T_e}{\pi M_e}} \sum_{s \neq e^-} \frac{\rho_i}{M_i} \sigma_{e-i} \quad (\text{II. 34})$$

avec  $\rho_e$  et  $\rho_i$  : densités respectivement d'électrons et de l'espèce «  $i$  » [kg/m<sup>3</sup>];  
 $R$  : la constante des gaz parfaits ;

$M_e$  et  $M_i$  : les masses molaires des électrons et de l'espèce «  $i$  » [kg/mol].

Le terme  $Q_{e-t}$  dépend bien de la différence entre les températures du gaz et des électrons et des sections efficaces de collision ( $\sigma_{e-i}$ ) (transfert de quantité de mouvement).

### III.8.3. Terme source de transfert entre l'énergie électronique et l'énergie d'activation chimique ( $Q_{e-x}$ )

$Q_{e-x}$  est l'énergie dissipée par les électrons pour l'activation des processus chimiques associés à certaines collisions entre électrons et lourds.

Cette énergie peut être décrite par l'expression (Hassouni1997) :

$$Q_{e-x} = \sum_{\text{réactions}} \alpha_{R-e} v_R E_{act-R} \quad (\text{II. 35})$$

avec  $\alpha_{R-e}$  : le coefficient stœchiométrique de l'électron dans la réaction  $R$  ;  
 $v_R$  : la constante de vitesse de la réaction  $R$  [mol/m<sup>3</sup>.s];  
 $E_{act-R}$  : l'énergie d'activation de la réaction  $R$  [J/mol].

### III.9. Propriétés thermiques

Les propriétés thermodynamiques nécessaires pour le calcul de la constante d'équilibre, à savoir l'enthalpie et l'entropie, ainsi que la capacité calorifique à pression constante sont déterminées pour chaque espèce sur une vaste gamme de température (de 0 à 10000 K). Ces grandeurs sont disponibles dans différents ouvrages, les plus connus étant les tables de Janav ou celles de Gurvich, elles sont également mises en ligne sur le site du NASA Glenn Research Center (NASA).

$$\begin{aligned} \frac{C_{pk}^0}{R} &= a_{1k} + a_{2k}T + a_{3k}T^2 + a_{4k}T^3 + a_{5k}T^4 \\ \frac{h_k^0}{RT} &= a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T + \frac{a_{3k}}{3}T^2 + \frac{a_{4k}}{4}T^3 + \frac{a_{5k}}{5}T^4 + \frac{a_{6k}}{T} \\ \frac{S_k^0}{R} &= a_{1k} \ln(T) + a_{2k}T + \frac{a_{3k}}{2}T^2 + \frac{a_{4k}}{3}T^3 + \frac{a_{5k}}{4}T^4 + a_{7k} \end{aligned} \quad (\text{II. 36})$$

Où [ $a_{1k} \dots a_{7k}$ ] sont des coefficients déterminés pour chaque espèce et pour différentes gammes de températures. Dans notre cas on considère deux gammes distinctes de température [200-1000 K] et [ $>1000$  K].

Ces coefficients sont importants dans les calculs des enthalpies libres  $\Delta G_k^0$ , nécessaires à l'estimation des constantes de vitesse  $k_b$  des réactions chimiques inverses, qui sont de la forme (CHEMKIN 2000):

$$\frac{k_f}{k_b} = Kc = e^{-\Delta G_k^0/RT} \quad (\text{II. 37})$$

Avec  $\Delta G_k^0 = \Delta H_k^0 - T\Delta S_k^0$ ;  $k_f$  et  $k_b$  les constantes de vitesse dans le sens direct et inverse. Les valeurs de  $\Delta H_k^0$  et  $\Delta S_k^0$  sont obtenus à partir de polynômes définissant les propriétés thermodynamiques comme expliqués ci-dessus.

### III.10. Conditions aux limites

#### III.10.1. Terme de consommation en surface

Pour les espèces neutres, le flux d'espèces atomiques ou moléculaires arrivant aux parois est égal au taux de recombinaison sur les surfaces ainsi que de consommation de ces espèces par les réactions de surface (croissance de couches).

En ne considérant que l'étape de recombinaison en surface :

$$\Delta_{surface}(n_i) = \Delta_{surface}(c_i \cdot V) = \gamma_i \cdot \frac{v_i^*}{4} \cdot c_{i-surface} \cdot S \cdot \Delta t \quad (\text{II. 38})$$

avec :  $\Delta_{surface}(n_i)$  : la variation de l'espèce dans la phase gazeuse due à la réaction de surface [mol];

$V$  : Le volume du plasma [ $\text{m}^3$ ];

$c_i$  et  $c_{i-surface}$  : sont respectivement la concentration de l'espèce « i » dans la phase gazeuse et à la surface du substrat [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ];

$\gamma_i$  : le coefficient de recombinaison – désexcitation, détaillé dans le paragraphe suivant;

$v_i^*$  :  $\left( = \sqrt{\frac{8 k_B T_g}{\pi m_i}} \right)$  la vitesse d'agitation thermique de l'espèce à la surface du substrat [m/s];

$S$  : la surface du substrat [ $\text{m}^2$ ].

Le taux de réaction de surface  $r_i$  (exprimé en  $\text{particules} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dû aux processus de recombinaison de surface, est obtenu en divisant les équations (II. 38) par le volume  $V$  et en faisant tendre  $\Delta t \rightarrow 0$  (Etat stationnaire). Il s'écrit :

$$r_i \cdot M_i = \gamma_i \cdot \frac{v_i^*}{4} \cdot c_{i-surface} \cdot M_i \cdot \frac{S}{V} \quad (\text{II. 39})$$

$r_i$  est déterminée en écrivant qu'à l'état stationnaire toute espèce qui arrive à la surface, par diffusion, se recombine, soit :

$$J_i = \gamma_i \cdot \frac{v_i^*}{4} \cdot c_{i-surface} \cdot M_i \quad (\text{II. 40})$$

Avec  $J_i$  est la densité du flux de diffusion à la surface [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ].

Dans le cas où il n'y a pas de processus chimique de volume dans la couche limite ( $\delta_m$ ), la densité du flux de diffusion ( $J_i$ ) sera fonction des concentrations de l'espèce  $i$  dans la phase gazeuse et à la surface :

$$J_i = \tilde{D}_i \frac{X_i - X_{i-surf}}{\delta_m} \quad (\text{II. 41})$$

$\delta_m$  est l'épaisseur de la couche limite de diffusion et  $X_i$  représente la fraction molaire de l'espèce «  $i$  » :

$$X_i = \frac{c_i}{c_{tot}} X_{i-surf} = \frac{c_{i-surf}}{c_{tot-surf}}$$

L'équation (II. 41) peut être reformulée sous la forme suivante:

$$\tilde{D}_i \frac{X_i - X_{i-surf}}{\delta_m} = \gamma_i \cdot \frac{v_i^*}{4} \cdot c_{i-surface} \cdot M_i \quad (\text{II. 42})$$

Ceci permet d'obtenir  $c_{i-surface}$  en fonction de  $c_i$  :

$$c_{i-surface} = \frac{c_i}{c_{tot}} \cdot \frac{4 \cdot \tilde{D}_i \cdot c_{tot-surf}}{c_{tot-surf} \cdot \gamma_i \cdot v_i^* \cdot \delta_m \cdot M_i + 4 \cdot \tilde{D}_i} \quad (\text{II. 43})$$

On en déduit le terme  $r_i$  en fonction uniquement de  $c_{i-surface}$ :

$$r_i = \frac{c_i}{c_{tot}} \cdot \frac{S}{V} \cdot M_i \cdot \left[ \frac{c_{tot-surf} \cdot \gamma_i \cdot v_i^* \cdot \tilde{D}_i}{c_{tot-surf} \cdot \gamma_i \cdot v_i^* \cdot \delta_m \cdot M_i + 4 \cdot \tilde{D}_i} \right] \quad (\text{II. 44})$$

$$r_i = X_i \cdot \frac{S}{V} \cdot M_i \cdot \left[ \frac{c_{tot-surf} \cdot \gamma_i \cdot v_i^* \cdot \tilde{D}_i}{c_{tot-surf} \cdot \gamma_i \cdot v_i^* \cdot \delta_m \cdot M_i + 4 \cdot \tilde{D}_i} \right]$$

Le terme source  $R_i$  présenté dans l'équation (II. 12) est pris en compte comme partie intégrante du terme source chimique  $W_i$  dans les équations de continuité des espèces «  $i$  » (équation (I. 1)). Il s'exprime de la façon suivante :

$$R_i = M_i \cdot \left( \sum_{i \neq s} \beta_{k-i} r_i - r_k \right) \quad (\text{II. 45})$$

Où  $\beta_{k-i}$  est le coefficient stoechiométrique de l'espèce «  $k$  » dans la réaction de recombinaison de l'espèce «  $i$  ».

### III.10.2. Coefficient de recombinaison aux parois

Les modèles d'interaction plasma/ surface doivent prendre en compte les pertes sur le substrat de diamant, sur le quartz mais aussi sur le métal, on introduit donc un coefficient de recombinaison hétérogène pour chacune de ces surfaces.

La valeur du coefficient de recombinaison des atomes d'hydrogène sur le substrat de diamant pour une température de substrat de 1100 K  $\gamma_D$  est de 0.12 (Wood 1961), (Wood 1963). Sur le quartz, le coefficient est de l'ordre de  $\gamma_Q = 10^{-3}$  (Kim 1991). Alors que sur les parois métalliques, plusieurs équipes ont mesuré des valeurs de coefficients de recombinaison de H sur l'acier inoxydable pour des basses pressions dans différents types de décharge. Ces travaux présentent des valeurs comprises entre  $\gamma = 0.03$  et  $\gamma = 0.15$  pour des pressions allant de 0.3 à 4 mbar (Tserepi 1994), (Kae-Nune 1996), (Mozetic 1991), (Takashima 2001), (Jolly 2005). Les conditions utilisées dans ce travail correspondant à des pressions plus élevées (quelques centaines de mbar), nous avons alors imposé un coefficient de recombinaison de l'hydrogène atomique sur les parois latérales en acier à 300 K égal à 0.1. Ces valeurs dépendent de plus de la température de la paroi.

Concernant la recombinaison du radical méthyle, Krasnoperov *et al.* (Krasnoperov 1993) a déterminé expérimentalement le coefficient de recombinaison par l'étude de la perte de  $\text{CH}_3$  dans la décharge sur la surface du diamant par la technique de photo-ionisation en spectrométrie de masse, d'après leurs expériences le coefficient de recombinaison de  $\text{CH}_3$  sur le diamant est égal à  $\gamma_{\text{CH}_3} = 10^{-3}$ .

Un travail sur le détermination du coefficient de recombinaison du radical méthyle sur le diamant a été réalisé grâce à une collaboration avec le Pr P. Brault (GREMI) dans le cadre du projet ANR « PlasBorDDiAM ». Un modèle de la dynamique moléculaire est mis en œuvre

pour trois conditions de températures de substrat 1120 K, 1200 K et 1500 K et deux orientations du substrat {100} et {111}. Les valeurs de coefficients de recombinaison obtenues varient entre  $0.28 \times 10^{-3}$  et  $0.68 \times 10^{-3}$  (Schwaederle 2015).

Sur le métal, ce coefficient a été estimé par Gorodetsky *et al.* (Gorodesky2005) pour différents températures de surface et pour une pression de 0.3 mbar. La valeur utilisée pour notre étude est de  $1.3 \times 10^{-3}$ .

Pour les coefficients de recombinaison pour les espèces hydrocarbonées, il existe peu d'informations dans la littérature. Pour le diamant et le quartz, nous avons donc choisi des valeurs identiques à celles du coefficient de  $\text{CH}_3$  ( $10^{-3}$ ), ainsi que pour l'acier ( $1.3 \times 10^{-3}$ ).

Les surfaces de diamant, de quartz et du métal sont supposées totalement recombinantes pour les ions, et une probabilité  $\gamma_{ions} = 1$  est donc affectée aux réactions concernées.

Le Tableau I. 1 résume les valeurs utilisées dans notre modèle :

Espèces	$\gamma_{Diamant}$	$\gamma_{Quartz}$	$\gamma_{Acier}$
H	0.12	0.01	0.1
H(n=2), H(n=3)	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
$\text{CH}_3$ , $\text{CH}_x$ et $\text{C}_2\text{H}_y$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
Ions	1	1	1

Tableau II.1: Coefficients de perte des différentes espèces sur les parois en diamant, en quartz et en acier

Notons toutefois que dans la plupart des conditions étudiées (hautes pressions), la cinétique réactionnelle des radicaux est très majoritairement contrôlée par les réactions homogènes, et qu'une erreur sur les probabilités de recombinaison de surface de ces espèces est sans grande conséquence sur les densités d'espèces (Hassouni1998), (Gicquel 2014).

### III.10.3. Terme de perte énergétique sur les surfaces

Le perte d'énergie sur les parois du réacteur dépend principalement de la conductivité thermique  $\lambda$  et du coefficient d'accommodation  $\alpha$ . Ce terme  $S_p$  a été introduit dans l'équation (II. 15) de l'énergie totale, et s'exprime par :

$$S_p = \left( \lambda \frac{T_g - T_i}{\delta_T} + \alpha \sum_i \frac{c_i - c_{i-surface}}{\delta_m} D_i \Delta h_i \right) \frac{S}{V} \quad (\text{II. 46})$$

Avec :	$\lambda$ :	la conductivité thermique du gaz [W/m.K] ;
	$T_g$ :	la température du gaz [K] ;
	$T_i$ :	la température de parois du réacteur [K] ;
	$\delta_T$ :	la grandeur caractéristique thermique [m] ;
	$\delta_m$ :	la grandeur caractéristique massique [m] ;
	$\alpha$	le coefficient d'accommodation qui représente la part d'énergie transférée par une particule après une collision avec la surface;
	$D_i$ :	Coefficient de diffusion massique de l'espèce s[kg/m.s] ;
	$\Delta h_i$ :	l'enthalpie massique de la réaction de surface de l'espèce s [J.kg <sup>-1</sup> ] ;
	$c_i$ et	sont respectivement la concentration de l'espèce « i » dans la phase gazeuse et à la surface du substrat [mol/m <sup>3</sup> ];
	$c_{i\text{-surface}}$ :	
	S :	la surface d'échange plasma/surface [m <sup>2</sup> ]
	V :	le volume du plasma étudié [m <sup>3</sup> ]

Le coefficient d'accommodation  $\alpha$  est une grandeur physique qui représente la part d'énergie perdue, elle caractérise le comportement des particules de gaz dans leur collision avec une surface du corps solide. La valeur du coefficient d'accommodation dépend de la nature et de l'état de surface ainsi que de la composition et la pression du mélange de gaz.

Dans notre cas de calcul, le coefficient d'accommodation  $\alpha$  pour toutes les espèces a été pris égal à 0.16, identique à celui de l'hydrogène moléculaire formé par recombinaison qui est l'espèce majoritaire dans le réacteur sauf pour des conditions très énergétiques. Par manque de données sur les coefficients de recombinaison sur les surfaces de diamant. Nous avons donc supposé une égalité entre les valeurs obtenues sur un substrat de diamant et de graphite ( $\alpha_{H_2/graphite} = 0.16$  pour des températures de substrat de 1120 K) (Herlin1991), (Leroy1997).

L'équation (II. 46) met en jeu des grandeurs caractéristiques thermique et massique,  $\delta_T$  et  $\delta_m$ , homogènes à une longueur. Les mesures expérimentales et les approches théoriques ne permettent pas de déterminer directement la valeur de ces variables dans le cas d'une simulation 1D axiale. Ainsi, les grandeurs caractéristiques thermique et massique ont été estimées comme étant égales au diamètre de la boule plasma (5.6 cm).

#### III.10.4. Terme de puissance micro-onde

Dans le cas des plasmas micro-ondes, l'estimation de la densité de puissance injectée au sein du réacteur nécessite un calcul spécifique. En effet, il existe plusieurs possibilités pour calculer cette densité. La première est de coupler les équations de champ électromagnétique

aux équations de transport du plasma pour aboutir à un modèle auto-cohérent, ce qui n'est possible que dans le cas d'un modèle 2D (Hassouni 1999). La deuxième possibilité est d'extraire la densité de puissance calculée en modèle 2D afin de l'injecter en tant que terme source dans les équations d'énergie du code 1D. La dernière possibilité est de calculer le profil de densité de puissance à partir de mesures de la distribution axiale de l'intensité d'émission de l'argon par spectroscopie d'émission (Gicquel 1996a), (Breton 1997), (Hassouni1998). Ce gaz rare est alors ajouté en tant qu'impureté à hauteur de 3-4 % dans le mélange plasmagène, de manière à cartographier le couplage de la puissance micro-onde.

Cette méthode a été appliquée dans le cadre de ce travail en utilisant le profil d'une raie d'argon (750.3 nm) mesurée pour des couples de pression puissance allant de 25 mbar/ 600 W à 250 mbar/ 3500 W. La méthode employée a été détaillée dans différents travaux (Hassouni1998), (Derkaoui 2012), (Derkaoui 2014b). On remarque sur la Figure II. 21 que la puissance est majoritairement déposée près de la surface du substrat. Et la position de ce maximum se rapproche du substrat avec l'augmentation de la densité de puissance micro-onde DPMW. La densité de puissance diminue brutalement entre 3 et 4 cm coïncidant avec l'absence de signal d'émission de la raie d'argon à partir de 3 cm au-dessus du substrat. La méthode proposée précédemment reste cependant valable car seule une faible quantité d'énergie microonde est déposée dans la zone au-dessus de 3 cm.

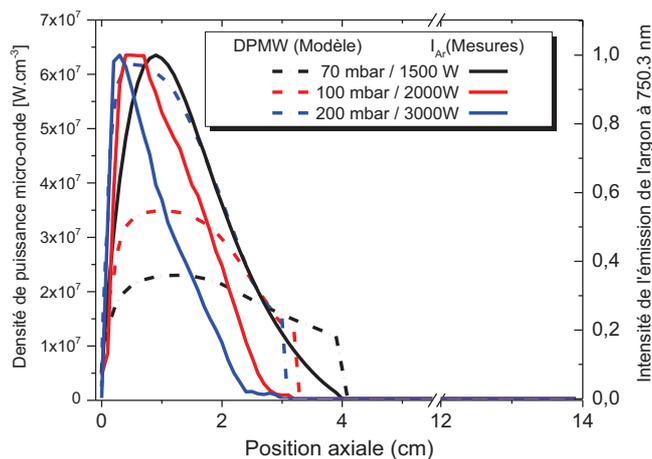


Figure II. 21: Profils axiaux de l'intensité d'émission de la raie d'argon (750.3 nm) et de la densité de puissance micro-onde (calculés) pour différentes densités de puissance (Derkaoui 2012)

## IV. Simulation numérique de l'écoulement dans le réacteur métallique

Le terme CFD (*Computational Fluid Dynamics*) désigne le calcul numérique appliqué à la mécanique des fluides. Cette technique consiste à résoudre les équations fondamentales de la mécanique des fluides couplées aux équations de transfert de matière et de chaleur de manière à caractériser les écoulements. Le système d'équations que nous allons utiliser dans ce modèle repose sur les équations de Navier-Stokes instationnaires appliquées à un mélange réactif. Les équations de Navier-Stokes expriment des lois physiques de conservation, elles se déduisent des lois newtoniennes de mouvement. Ces équations sont décrites dans le paragraphe suivant.

### IV.1. Equation de conservation de masse

L'équation de la conservation de la masse, ou équation de continuité, s'écrit de la façon suivante pour un fluide de densité  $\rho$  :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{U}) = 0 \quad (\text{II. 47})$$

Cette équation est la forme générale pour la conservation de la masse. Elle est valide aussi bien pour les fluides incompressibles que les fluides compressibles.  $\vec{U}$  est le champ de vitesse.

Cette équation n'est pas considérée dans le modèle 1D présenté précédemment dans la section III.4 où la conservation de masse est assurée par un calcul explicite sur la densité de  $\text{H}_2$  :  $x_{\text{H}_2} = 1 - \sum x_i$ .

### IV.2. Equation de conservation de quantité de mouvement

L'équation de quantité de mouvement aussi appelée « équation de Navier-Stokes » est exprimée comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{U}) + \nabla(\rho \vec{U} \vec{U}) = -\nabla p + \Delta(\vec{\tau}) + \rho \vec{g} \quad (\text{II. 48})$$

Le membre  $\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{U})$  exprime la quantité d'accélération du fluide par unité de volume,  $\nabla(\rho \vec{U} \vec{U})$  est le terme de transport convectif de quantité de mouvement (qui rend l'équation de Navier-Stokes non linéaire d'où sa complexité de résolution). Les termes situés à droite de l'équation (II. 48) modélisent respectivement les effets des forces de pression et des contraintes visqueuses sur l'écoulement.

Dans l'équation (II. 48),  $p$  est la pression statique,  $\vec{\tau} = [\tau_{ij}]$  le tenseur des contraintes visqueuses et  $\rho \vec{g}$  les forces gravitationnelles.

Dans l'approximation de Navier-Stokes, les éléments du tenseur de viscosité s'expriment en fonction de la dérivée de la vitesse d'écoulement par les formules suivantes :

$$\tau_{ij} = \mu \left[ \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right] \quad (\text{II. 49})$$

$x_i$  et  $x_j$  représentent les composantes du vecteur position,  $U_i$  et  $U_j$  celles du vecteur vitesse et  $\mu = \frac{Pm}{RT}$  est le coefficient de viscosité dynamique du fluide qui est en fonction de la température de gaz.

### IV.3. Equation de conservation des espèces

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

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla(\rho \vec{U} Y_i) = -\nabla \vec{J}_i + R_i \quad (\text{II. 50})$$

$Y_i$  est la fraction massique de l'espèce «  $i$  »,  $\vec{U}$  la vitesse moyenne d'écoulement du mélange gazeux,  $\vec{J}_i$  est le flux de diffusion et  $R_i$  est le taux net de la production par unité de volume de l'espèce «  $i$  » (dû aux réactions chimiques entre espèces neutres). Le deuxième terme à gauche de l'expression (II. 50) n'est pas pris en compte dans l'équation de conservation des espèces du modèle 1D (Equation (II. 2)).

Le flux de diffusion massique  $\vec{J}_i$  comporte quatre mécanismes (Meziane 2011). Le premier est lié aux gradients de concentration, le second aux gradients de pression (mouvement diffusif), le troisième aux gradients de température (effet Soret ou thermo-diffusion (Köhler 2002)) et le dernier est lié à l'application des forces extérieures (Merk 1959), (Bird 2002).

Dans notre cas de calcul (transfert massique laminaire), le flux de diffusion s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{II. 51})$$

Avec  $D_{i,m}$  est le coefficient de diffusion de masse de l'espèce «  $i$  » dans le mélange gazeux (II. 24) et  $D_{T,i}$  est le coefficient de diffusion thermique.

Ce dernier terme est exprimé de la manière suivante (Kuo 1986) :

$$D_{T,i} = -2.59 \times 10^{-7} T^{0.659} \left[ \frac{M_{w,i}^{0.511} X_i}{\sum_{i=1}^N M_{w,i}^{0.511} X_i} - Y_i \right] \left[ \frac{\sum_{i=1}^N M_{w,i}^{0.511} X_i}{\sum_{i=1}^N M_{w,i}^{0.489} X_i} \right] \quad (\text{II. 52})$$

L'effet Soret est bien représenté dans le terme de flux de l'équation (II. 51)) contrairement au modèle 1D (Equation (II. 3)).

- Mise en équation du modèle « Laminar Finite-Rate Model »

Le modèle laminaire avec vitesse de réaction finie « Laminar-Finite Rate » calcule le terme source chimique en se fondant sur l'équation d'Arrhenius et peut être accepté pour des faibles fluctuations turbulentes si la réaction chimique est lente.

Le terme source de production chimique de l'espèce «  $i$  » dans notre système est la somme des termes sources des réactions d'Arrhenius dans lesquelles cette espèce participe :

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (\text{II. 53})$$

avec  $M_{w,i}$  : la 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  $r$ .

Le terme de taux de production/ consommation réactionnelle  $R_i$  représente le même terme que  $W_i$  de l'équation (II. 2) du modèle 1D. Son calcul n'est donc pas précisé ici, mais les détails pour le calcul des constantes de réaction dépendant de la pression sont également décrits dans paragraphe III.5.

Les propriétés thermo-physiques des fluides, tels que la capacité thermique, la conductivité thermique, l'enthalpie et l'entropie, ont été calculés selon les lois de mélange (Bird 2002) en utilisant les propriétés de chaque espèce. La viscosité de fluide a été calculée à partir des intégrales de collision impliquant les caractéristiques de chaque espèce (potentiel de Lennard-Jones).

#### IV.4. Equation de conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie s'exprime en terme de conservation de l'enthalpie « $h$ » qui est définie par :

$$h = \sum Y_i h_i + \frac{P}{\rho} \quad (\text{II. 54})$$

$$h_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p,i} dT \quad (\text{II. 55})$$

$T_{ref}$  est la température de référence 298.15 K et  $C_{p,i}$  est la chaleur spécifique à pression constante de l'espèce «  $i$  ». Avec ces hypothèses, l'équation de l'énergie s'écrit comme il suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{U}(\rho E + P)) = \nabla \cdot \left( k \nabla T - \sum_i h_i \vec{J}_i + (\vec{\tau} \cdot \vec{U}) \right) + R_h + Q \quad (\text{II. 56})$$

avec  $h_i$  : l'enthalpie de l'espèce «  $i$  » ;  
 $P$  : la pression ;  
 $k$  : la conductivité thermique ;  
 $Q$  : Source d'énergie volumétrique ;  
 $E$  : L'énergie totale par unité de masse, qui est défini par :

$$E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (\text{II. 57})$$

$R_h$  : Taux de production locale d'enthalpie, qui est défini par :

$$R_h = - \sum_i \frac{h_i}{M_{w,i}} R_i \quad (\text{II. 58})$$

Ce dernier terme peut être négligé dans le cas d'un écoulement incompressible.

Le terme source d'énergie volumique dans le plasma sera détaillé dans le chapitre III.

#### IV.5. Conditions aux limites

Parmi les conditions aux limites d'entrée on précisera le débit  $Q$  en sccm (standard centimètre cubes par minute), la température standard  $T_0=273.15\text{K}$  et la pression  $P_0=1$  atm. La pression et la température d'entrée ( $P_{in}$  et  $T_{in}$ ) sont calculées à partir des valeurs de la température et de pression standard, alors que la vitesse normale à l'entrée dans le réacteur est calculée à partir de la formule suivante :

$$U_{in} = \frac{10^{-6}}{60} \cdot \frac{P_0}{T_0} \cdot \frac{T_{in}}{P_{in}} \cdot \frac{1}{A_{in}} \cdot Q \quad (\text{II. 59})$$

Avec  $A_{in}$  la surface droite du canal d'injection. Elle est donnée en m/s.

La vitesse parallèle à la surface est nulle. La condition de non glissement est appliquée sur toutes les parois.

Les températures du gaz d'alimentation à l'entrée et de la fenêtre en quartz sont fixées à 600 K, tandis que la température du substrat de diamant est fixée à 1120 K, les parois refroidies du réacteur ont pour température 300 K.

Les conditions limites pour les espèces sont représentées sous forme des réactions de surface aux parois qui suivent la loi d'Arrhenius. Pour notre cas de calcul, et par manque de données en littérature, nous n'avons pas imposé des réactions à la surface de métal ni sur la surface de quartz, alors qu'une cinétique chimique de surface sur le substrat de diamant a été appliquée (détails chapitre III) afin de décrire la croissance du diamant en surface de substrat.

#### IV.6. Le logiciel FLUENT : un outil de résolution du modèle

Dans le cas de notre étude, les équations décrites dans le paragraphe précédent n'ont pas de solution analytique. Pour résoudre ces équations, il faut choisir une méthode de discrétisation adaptée au problème.

De nombreux codes commerciaux de CFD sont disponibles (FLUENT, CFX, PHOENICS, STAR-CD, COMSOL, Fluidyn...). Dans notre cas, nous avons choisi le code commercial FLUENT qui a été développé spécifiquement pour la simulation de tous types d'écoulements réactifs (compressible, incompressible, laminaire ou encore turbulent). En fait, le logiciel FLUENT permet de résoudre les équations de Navier-Stokes impliquant les phénomènes physiques complexes comme la turbulence, le transfert thermique, les réactions chimiques et les écoulements multiphasiques.

Il existe une grande variété de méthodes de discrétisation, mais les plus souvent utilisées en CFD sont : les méthodes des différences finies, les méthodes de volumes finis et les méthodes des éléments finis (Guesmi 2012).

- **Différences finies (MDF):** Le principe fondamental de cette méthode consiste à remplacer les dérivées partielles aux points du maillage par le développement de Taylor, en remplaçant les dérivées dans les équations différentielles par des différences finies on obtient un système d'équations algébriques pour les valeurs de l'inconnue dans chaque point du maillage.
- **Éléments finis (MEF):** Cette méthode consiste à mailler l'espace en régions élémentaires, la grandeur recherchée est représentée par une approximation polynomiale. Dans les éléments du maillage on recherche des volumes de l'inconnue

en supposant que, dans ce domaine, l'inconnue varie linéairement en fonction des coordonnées.

- **Volumes finis (MVF):** C'est la méthode la plus utilisée par les codes commerciaux. Cette méthode consiste à partager le domaine de calcul en plusieurs volumes, où chaque volume entoure un nœud. Elle permet de conserver la masse, la quantité de mouvement et l'énergie dans tous les volumes finis ainsi que dans tout le domaine de calcul.

#### IV.6.1. La méthode des volumes finis

La méthode de discrétisation utilisée par FLUENT est la méthode des volumes finis. Cette méthode repose sur :

- Une génération du maillage: division du domaine physique en volumes de contrôles.
- Une discrétisation de différentes équations par intégration sur des volumes de contrôles permettant d'obtenir ainsi un système d'équations algébriques pour chaque variable.

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. Après discrétisation d'une équation de conservation d'une grandeur  $\Phi$  (pouvant être la densité de masse, de quantité de mouvement ou d'énergie) par la méthode des volumes finis, nous obtenons pour chaque volume de contrôle du maillage dont le centre est le point « X » une équation générique de la forme (Meziane 2011):

$$b_X \Phi_X = \sum_{nb} b_{nb} \Phi_{nb} + S \quad (\text{II. 60})$$

Avec	$\Phi_X$ :	valeur de $\Phi$ au point X ;
	$\Phi_{nb}$ :	valeur de $\Phi$ au point centrale des cellules adjacentes;
	$b_X$ et $b_{nb}$ :	coefficient dépendant de l'équation aux dérivées partielles;
	$S$ :	terme source générique ;

Sur la Figure II. 20 sont représentés les volumes de contrôle.

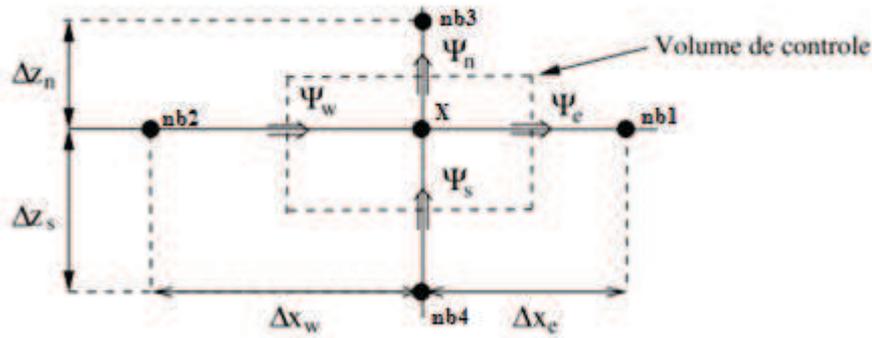


Figure II. 22 : Volume de contrôle 2D (Rome 2006)

#### IV.6.2 Maillage

Définir le domaine de calcul est une des premières étapes de la simulation. Il s'agit de choisir le nombre de dimensions (de 1 à 3) et la forme géométrique de la zone à modéliser. Ensuite, il faut définir un maillage du domaine : c'est-à-dire découper le domaine en mailles élémentaires. Le choix du type et de la taille du maillage est un problème délicat. Il est important de faire un maillage suffisamment fin pour que les résultats aient une bonne précision et reproduisent l'ensemble des phénomènes, par contre un grand nombre de maillage conduit à des temps de calcul très important.

En fonction de la complexité de la forme géométrique du domaine, nous pouvons choisir dans entre un maillage structuré, non structuré ou hybride. Sur Figure II. 23 sont représentés les différents types de maillage utilisé par Fluent.

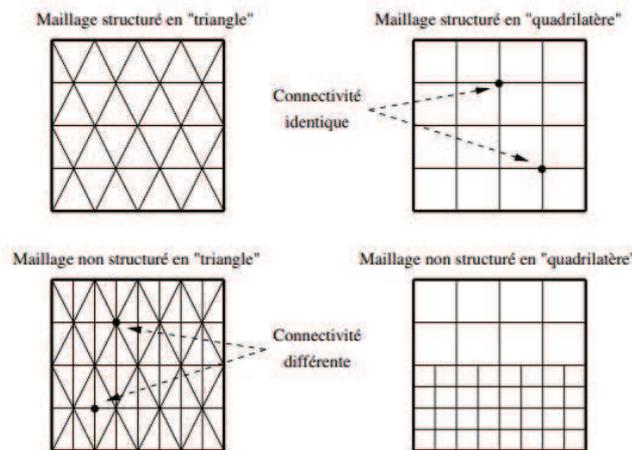


Figure II. 23 : Types de maillage utilisé par FLUENT (Rome 2006)

Nous distinguons plusieurs types de maillages, définis par le nombre de nœuds associés à chaque élément (Figure II. 22) et par le nombre de liaisons pour chaque nœud.

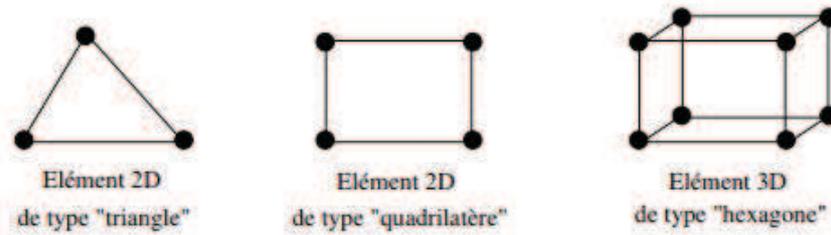


Figure II. 24 : Quelques types d'éléments d'un maillage (Rome 2006)

Le logiciel de calcul CFD FLUENT® est un solveur, il ne comporte pas de mailleur. Le maillage se fait avec Meshing qui est également édité par ANSYS dans Workbench. Après la génération du maillage et avant d'entamer la simulation, il est nécessaire de s'assurer de la qualité du maillage. Ce dernier joue un rôle important dans la précision et la stabilité du calcul. Le critère à respecter pour avoir un maillage correct est le rapport de forme (Equi-angle skew), qui caractérise l'inclinaison de la cellule. Les différentes qualités du maillage sont présentées dans le

Tableau I. 2 en fonction du rapport de forme.

Rapport de forme	Qualité
$Q_{EAS} = 0$	Equilatéral (Parfait)
$0 < Q_{EAS} \leq 0.25$	Excellent
$0.25 < Q_{EAS} \leq 0.5$	Bien
$0.5 < Q_{EAS} \leq 0.75$	Acceptable
$0.75 < Q_{EAS} \leq 0.9$	Faible
$0.9 < Q_{EAS} \leq 1$	Très faible
$Q_{EAS} = 1$	Dégénérer

Tableau II.2 : Qualité de maillage

### IV.6.3. Convergence

La convergence est déterminée à partir de la valeur des résidus :

$$R^\Phi = b_X \Phi_X - \sum_{nb} b_{nb} \Phi_{nb} - S$$

Ceux-ci sont déterminés dans chaque maille élémentaire du maillage à chaque itération pour chaque variable (densité, vitesse, énergie, densité des espèces chimiques). Les valeurs des

résidus nous renseignent sur la convergence de l'équation associée à chaque variable. La valeur des résidus, leur évolution ainsi que la valeur de l'inconnue sont des éléments importants pour faire l'évaluation de la convergence (Meziane 2011). Le critère de convergence, reposant sur la somme des résidus normalisés sur l'ensemble des points du domaine de calcul, s'écrit de la façon suivante:

$$\left| \frac{\sum_X (b_X \Phi_X - \sum_{nb} b_{nb} \Phi_{nb} - S)}{\sum_X b_X \Phi_X} \right| < \varepsilon_\phi \quad (\text{II. 61})$$

Nous avons utilisé, le long de ce travail, les critères de convergence  $\varepsilon_\phi$  recommandés dans le manuel FLUENT qui sont de  $10^{-6}$  pour toutes les grandeurs.

## V. Diagnostics des plasmas de dépôt de diamant

Les campagnes de mesure présentées dans le cadre de cette thèse n'en constituent pas la principale partie car elles ont été réalisées en parallèle à ce travail de thèse mais toujours au sein de l'équipe. Cependant ces mesures sont indispensables à la compréhension et à la validation de la physico-chimie présente au sein du réacteur plasma. L'importance et la diversité des résultats expérimentaux utilisés lors des comparaisons avec nos différentes études numériques nous laissent penser qu'une présentation rapide des techniques appliquées est nécessaire.

### V. 1. Spectroscopie optique d'émission (OES)

Dans un plasma, la désexcitation des espèces d'un niveau élevé  $E_2$  vers un niveau inférieur  $E_1$  s'accompagne de l'émission de photons d'énergie  $\Delta E$ . La spectrométrie d'émission optique (OES) consiste à analyser ce rayonnement afin d'en déduire les températures et les densités des espèces qui composent le milieu étudié. C'est une technique de caractérisation qualitative qui présente l'avantage d'être non intrusive, et qui est largement éprouvée depuis de nombreuses années.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II. 62})$$

Avec  $h$  : la constante de Planck ( $= 6.62 \cdot 10^{-34}$  J.s) ;  
 $\nu$  : la fréquence du photon émis [ $s^{-1}$ ] ;

$c$  : la célérité de la lumière dans le vide [ $\approx 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ].

Afin d'interpréter les signaux obtenus par spectroscopie d'émission, il convient de définir les différentes cinétiques de production des espèces excitées électroniquement et des cinétiques de désexcitation radiatives et non radiative qui conditionnent le rayonnement du plasma.

La raie spectrale d'émission de l'espèce excitée est caractérisée non seulement par sa position sur le spectre (longueur d'onde), mais aussi par son intensité. Cette dernière s'exprime par :

$$I_{21} = h \nu_{21} A_{21} n_2 \quad (\text{II. 63})$$

Avec

$I_{21}$ :	intensité d'une raie d'émission [ $\text{W.m}^{-3}$ ] ;
$A_{21}$ :	probabilité de transition : coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée ;
$n_2$ :	densité de la population de l'état émetteur $E_2$ .

La population de l'état émetteur  $E_2$  dépend des processus radiatifs et collisionnels dans le plasma,

$$n_2 = f(n_e, T_e, T_i, \text{chimie}, n_j, \dots)$$

La spectroscopie d'émission peut dans certains cas être utilisée pour le dosage des espèces présentes dans un plasma. En effet, l'intensité lumineuse d'une raie atomique ou moléculaire est proportionnelle à la population de l'état excité radiatif. Le problème est de déduire de ces mesures la densité de l'espèce dans son état fondamental à partir de la densité d'un état radiatif. Pour cela, outre la connaissance du schéma cinétique de production/ désexcitation, il est nécessaire de posséder un étalon permettant de s'affranchir des variations de la densité et de la température des électrons. La spectroscopie d'émission optique (OES) a permis de déterminer la densité de l'hydrogène atomique en utilisant de l'argon comme actinomètre. Le lecteur est invité à consulter de nombreux articles ou thèses réalisés au LSPM pour plus de précisions.

La température des gaz peut être par ailleurs obtenue par la mesure de la température de rotation de certaines espèces moléculaires telles que  $\text{C}_2$  (Derkaoui 2012). La spectroscopie d'émission a également été utilisée pour estimer la température des électrons (Gicquel 2012), (Derkaoui 2014a).

Pour la mesure de la densité de bore effectué au LSPM en 2013/2014, des mesures d'intensités des raies du doublet résonnant du bore atomique (249.7 nm) ont été réalisés au cœur du plasma ( $z=1.6$  cm) par OES.

Le système de collection de la lumière émise par le plasma est représenté sur la Figure II. 25.

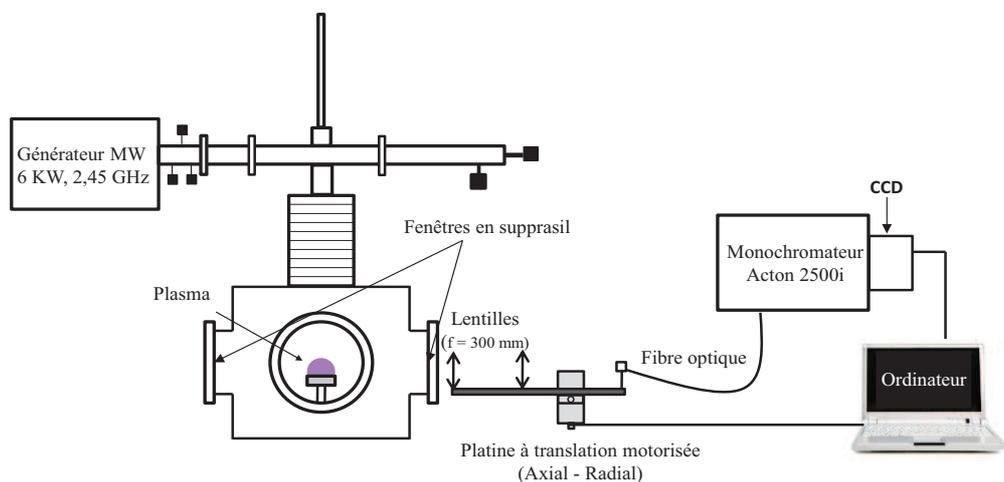


Figure II. 25 : Montage optique OES

L'émission optique du plasma micro-onde est analysée par un spectromètre Acton 500 avec une distance focale de 0,5 m en utilisant des réseaux 600 et 2400  $\text{trait.mm}^{-1}$  et une caméra ICCD intensifiée équipée d'un capteur de haute résolution (Andor iStar, DH734-18F-03). L'image du plasma a été réalisée à l'aide d'une lentille achromatique de focale  $f = 150$  mm sur une fibre connectée au spectromètre. Les raies spectrales du doublet du bore atomique à 249.7 nm ont été enregistrées avec un réseau 2400  $\text{trait.mm}^{-1}$  avec un temps d'intégration de  $50 \times 500$  ms (

Tableau II.3).

Espèces	Longueur d'ondes (nm)	Transition
B	249.678	$3^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2}$
	249.772	$3^2S_{1/2} - 2^2P_{3/2}$

Tableau II.3: Caractéristiques spectrales des raies observées dans le plasma micro-onde en utilisant l'OES (Hamann 2014)

La densité absolue du bore atomique est déterminée à partir de la mesure des intensités relatives des raies du doublet du bore  ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2,3/2}$ . Comme cela est montré sur le diagramme de Gotrian présenté ci-dessous (Figure II. 27), le bore atomique présente un doublet dans l'UV. L'intensité de ce doublet peut être utilisée pour obtenir une concentration du bore atomique dans des milieux plasma. Cette méthode a été proposée par Lavrov *et al.* (Lavrov 2003) et elle n'est applicable que dans le cas où l'état inférieur est un multiplet et l'état supérieur est un singulet. Lorsque l'état fondamental est un multiplet, l'auto-absorption d'un état peut avoir lieu. Ceci se traduit par un rapport des intensités de raie mesurées qui diffère de celui émis par le plasma. On dit qu'il est déformé par la réabsorption.

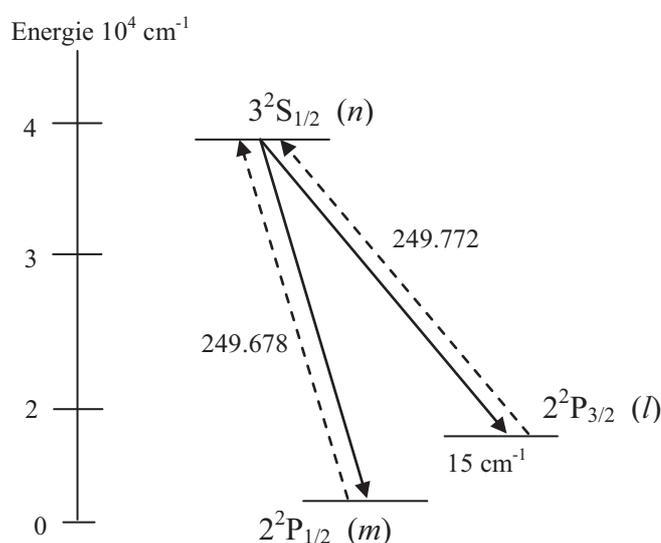


Figure II. 26 : Diagramme de Gotrian pour la transition  ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{1/2,3/2}$ . En trait plein les schémas de désexcitation et en pointillé celui d'excitation (Lavrov 2003)

L'utilisation de cette méthode nécessite un certain nombre d'hypothèses qui sont les suivantes :

- (i) Le plasma est homogène ;
- (ii) La population totale de l'état fondamental est beaucoup plus grande que celle de toutes les populations des états excités du bore ;
- (iii) L'écart énergétique entre les niveaux des multiplets est très petit devant l'énergie thermique du gaz, ce qui signifie que les densités de population des niveaux  $2^2P_{3/2}$  et  $2^2P_{1/2}$  obéissent à la loi de Boltzmann ( $\Delta E \ll kT$ ) ;
- (iv) Les profils de raies d'émission et d'absorption sont identiques, et déterminés par élargissement Doppler avec un profil de raie Gaussien

Dans le cas des atomes de bore, la différence d'énergie entre les deux états du niveau fondamental est seulement égale à  $15 \text{ cm}^{-1}$ , et en accord avec l'hypothèse (iii), on peut écrire:

$$\frac{N_l}{N_m} = \frac{g_l}{g_m} e^{-(E_l - E_m)/kt} \approx \frac{g_l}{g_m} = 2$$

Avec  $g_l = 4$  et  $g_m = 2$  qui sont les poids statistiques des deux états  $2^2P_{3/2}$  et  $2^2P_{1/2}$ .

Les densités de population des niveaux  $m$  et  $l$  s'expriment comme il suit:

$$N_l = \frac{2}{3} N_0 \quad \text{et} \quad N_m = \frac{1}{3} N_0$$

Où  $N_0$  est la densité de population totale qui est proche de la densité totale des atomes de bore dans le plasma selon l'hypothèse (ii).

En tenant compte de l'hypothèse (iv), le coefficient d'absorption d'une transition particulière peut être écrit selon :

$$\kappa_{ni}(\nu) = \kappa_{ni}^0 e^{-\omega^2} \quad (\text{II. 64})$$

Avec

$$\omega = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D} (\nu - \nu_0)$$

$n$  est la notation pour le niveau supérieur et  $i = l$  ou  $m$  est la notation pour les niveaux inférieurs du doublet de bore,  $\Delta\nu_D$  est la largeur Doppler en  $\text{cm}^{-1}$  à mi-hauteur et  $\nu_0$  est le nombre d'onde au centre de la raie.

$\kappa_{ni}^0$  est le coefficient d'absorption au centre de la raie. L'expression de ce coefficient est donnée par :

$$\kappa_{ni}^0 = \frac{1}{8\pi} \sqrt{\frac{m_u}{2\pi k}} \left( \sqrt{\mu} \frac{g_n A_{ni}}{g_i \nu_{ni}^3} \right) \frac{N_i}{\sqrt{T}} \quad (\text{II. 65})$$

Avec  $\nu_{ni}$  est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $m_u = 1.66053873 \times 10^{-27} \text{ kg}$ .  $\mu$  est la masse atomique réduite estimée à 10,185 à partir des abondances relatives des deux isotopes du bore,  $k$  est la constante de Boltzmann en  $\text{J.K}^{-1}$ ,  $A_{ni}$  en  $\text{s}^{-1}$  et  $N_i$  en  $\text{cm}^{-3}$ .

La fonction de Ladenburg-Levi est donnée par l'équation (II. 66). Cette fonction décrit la contribution due à la réabsorption.

$$S(k_{ni}^0) = 1 - \frac{\kappa_{ni}^0 L}{2! \sqrt{2}} + \frac{(\kappa_{ni}^0 L)^2}{3! \sqrt{3}} - \frac{(\kappa_{ni}^0 L)^3}{4! \sqrt{4}} + \dots \quad (\text{II. 66})$$

Lavrov *et al.* ont ainsi montré que le rapport des intensités des raies du doublet du bore atomique dépend uniquement du rapport des coefficients d'Einstein et du rapport des fonctions de Ladenburg-Levi pour les deux transitions (Équation (II. 67)).

$$\frac{I_{nm}}{I_{nl}} = \frac{A_{nm} S(K_{nm}^0 L)}{A_{nl} S(K_{nl}^0 L)} \quad (\text{II. 67})$$

De plus, le rapport  $\frac{I_{nm}}{I_{nl}}$  dépend uniquement des paramètres du plasma  $L$ ,  $N_0$  et  $T_g$ . Si les paramètres  $L$  et  $T_g$  sont déterminés, le rapport  $\frac{I_{nm}}{I_{nl}}$  peut être tracé en fonction de  $N_0$ .

La température de gaz a été déterminée dans d'autres études expérimentales menées au LSPM par des mesures de TALIF sur H, par OES sur C<sub>2</sub> et par CARS sur H<sub>2</sub> (Gicquel1994), (Gicquel 1996a), (Derkaoui 2012)et TDLAS (Rond 2014). La longueur d'absorption  $L$  peut être estimée grâce aux résultats de simulations numériques (*cf* chapitre IV).

Un exemple d'un tel calcul réalisé au LSPM en collaboration avec l'équipe du Pr Röpcke (Röpcke 2006) est présenté sur la Figure II. 27. La courbe (1) représente le rapport  $\frac{I_{nm}}{I_{nl}}$  en fonction de la densité  $N_0$  du bore atomique pour  $T_g = 2800 \pm 150$  K et une longueur d'absorption moyenne  $L$  de  $5 \pm 0.5$  cm. Les lignes horizontales (2 et 3) montrent deux exemples de mesures de rapports d'intensités des doublets de résonance du bore atomique avec et sans l'ajout de 1% de méthane dans le mélange H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour une pression de 300 mbar, une puissance de 4000 W, un débit de 500 sccm et 66 ppm de diborane.

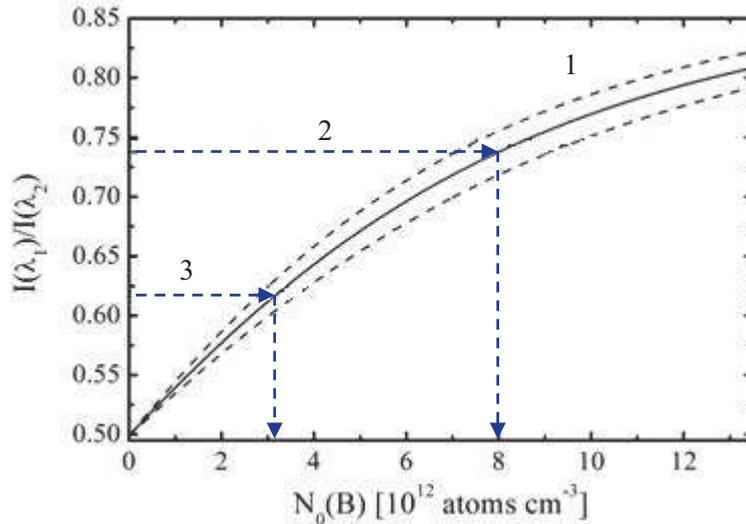


Figure II. 27 : Rapports d'intensité calculées,  $I(\lambda_1) / I(\lambda_2)$ , en fonction de la concentration de l'état fondamental de bore atomique  $N_0$  pour  $T_g = 2800 \pm 150$  K et de longueur d'absorption moyenne  $L = 5 \pm 0,5$  cm, courbe 1. Deux flèches horizontales représentent des mesures de rapport des intensités des raies du doublet de résonance du bore atomique dans  $H_2/B_2H_6$  (ligne 2), et dans  $H_2/B_2H_6$  avec 1% de  $CH_4$  (ligne 3) ( $p = 200$  mbar,  $P = 3$  kW, 66 ppm  $B_2H_6$ ) (Hamann 2014)

Les points de croisement des lignes horizontales avec la courbe (1) donnent des valeurs de densité de bore respectivement de  $7.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $3.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour des plasmas sans et avec méthane,

## V. 2. Spectroscopie d'absorption IR par diodes lasers accordables en longueur d'onde (TDLAS)

Parmi les méthodes non invasives de diagnostics des plasmas, la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge à diodes lasers accordables (TDLAS) dont le domaine spectral est compris entre 3 et 20  $\mu\text{m}$  ( $600 - 350 \text{ cm}^{-1}$ ), est une technique qui permet de mesurer des densités de molécules et de radicaux.

Une des applications importantes de la TDLAS concerne l'étude de la décomposition des hydrocarbures dans une variété de plasmas ou de flammes.

Le diagnostic du réacteur métallique a été réalisé à l'aide d'un système IR compact et transportable, nommé IRMA "InfraRed Multicomponent Acquisition System", appartenant au groupe de Pr J. Röpcke de l'INP-Greifswald en Allemagne, dont une description détaillée est donnée dans (Röpcke 2000). IRMA est un dispositif optique à passages multiples qui peut être transporté et installé pour étudier des réacteurs plasmas. Le dispositif expérimental utilisé au LSPM pour les mesures IR est présenté sur la Figure II. 28.

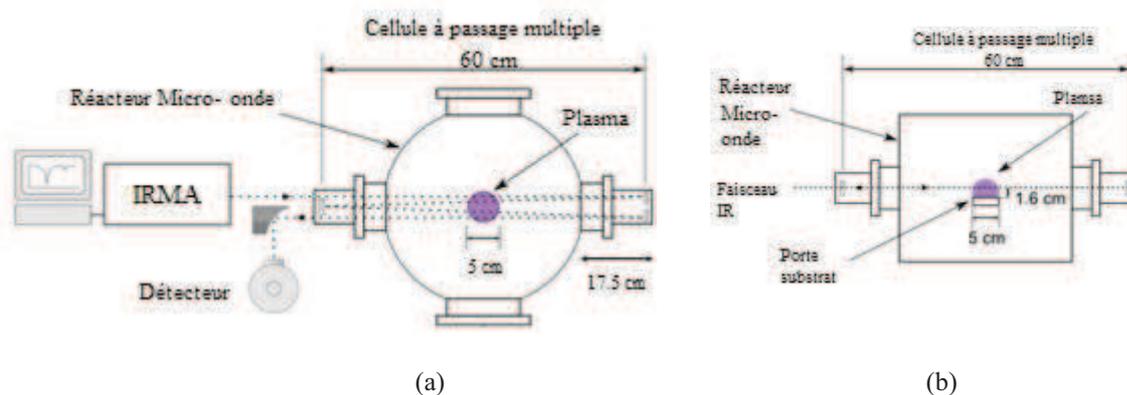


Figure II. 28 : (a) Vue de dessus et (b) vue de face du dispositif expérimental (Rond 2014)

Le réacteur utilisé pour les mesures de TDLAS est équipé de deux brides optiques fermées par des fenêtres KBr. Celles-ci permettent l'introduction du faisceau IR à l'intérieur de la cloche de manière à fournir un accès optique au plasma (1.6 cm au-dessus du substrat). Le chemin optique parcouru par le faisceau IR est de 60 cm (2 x 17.5 cm pour les deux brides + 25 cm pour la cavité elle-même). La très grande distance entre les fenêtres optiques et le plasma permet d'éviter le dépôt de carbone sur les fenêtres ce qui affecterait les mesures d'absorption. La zone d'intérêt de notre étude, le plasma, ne représente que 8 % du chemin optique (~ 5 cm). Quatre passages optiques ont été réalisés conduisant à une longueur optique totale à l'intérieur du réacteur de 2.4 m (Rond 2014).

L'émission IR (Largeur de raie  $\sim 10^{-4}$ ) de quatre diodes laser réglables indépendamment est utilisée pour exciter les espèces étudiées. Le rayonnement des lasers est combiné dans un seul faisceau qui pénètre dans le plasma à travers une fenêtre de KBr, se réfléchit quatre fois dans la cavité grâce à des miroirs revêtus d'or et quitte le réacteur à travers une deuxième fenêtre de KBr. Une fois le faisceau IR sorti du réacteur, il est focalisé sur un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide. L'identification des raies et les mesures de leurs positions spectrales absolues ont été effectuées avec des spectres de gaz de référence bien déterminés et un étalon de plage spectrale libre connue (Rothman 2003).

Des mesures TDLAS du radical méthyle ( $\text{CH}_3$ ), de quatre hydrocarbures stables ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et du diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ont été réalisées dans le réacteur métallique. Sur la Figure II. 29 est montré un exemple d'un spectre d'absorption enregistré sur une plage spectrale centrée à  $1314,0 \text{ cm}^{-1}$ . On observe trois raies d'absorption de  $\text{CH}_4$  et deux raies de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . La courbe en pointillés correspond à une mesure du gaz d'alimentation (5% de méthane dilué dans de l'hydrogène, sans décharge ( $p=25 \text{ mbar}$ )) et la courbe en trait plein a été obtenue

dans un plasma de 25 mbar/ 600 W et 5% de CH<sub>4</sub>. Cette figure illustre la décomposition de CH<sub>4</sub> et la formation de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en présence d'un plasma.

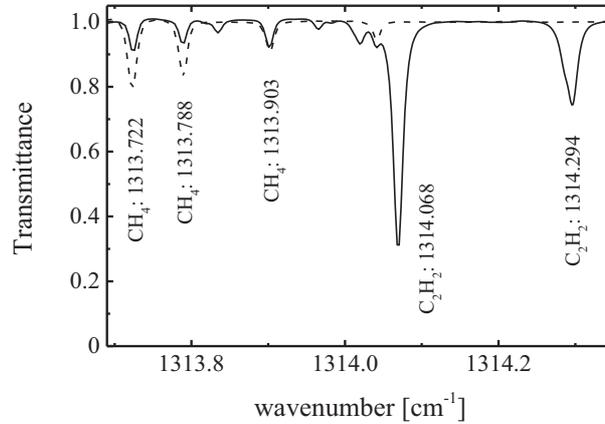


Figure II. 29 : Spectres d'absorption du gaz d'alimentation (pointillés) et d'un plasma H<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> (trait plein) (25 mbar / 0,6 kW, 5% CH<sub>4</sub>), mesurés avec le système IRMA (Rond 2014)

Le Tableau II.4 donne les raies d'absorption utilisées pour les mesures, leurs positions et les forces de raies.

Espèces	Position [cm <sup>-1</sup> ]	Forces de raies [cm <sup>-1</sup> / (molécule cm <sup>-2</sup> )]	Réf
CH <sub>4</sub>	1313.722	$5.596 \times 10^{-22}$	(Rothman-2003)
CH <sub>3</sub>	612.413	$2 \times 10^{-20}$	(Lombardi-2005)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1314.068	$3.650 \times 10^{-20}$	(Deschenaux-1999)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2994.091	$3.795 \times 10^{-21}$	(Deschenaux-1999)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2993.472	$1.980 \times 10^{-20}$	(Deschenaux-1999)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2599.78	$2.1 \times 10^{-18}$	

Tableau II.4: Caractéristiques des raies d'absorption IR utilisés pour la mesure de concentrations (Rond2014), (Hamann 2014)

L'utilisation de la loi de Beer-Lambert, qui nous permet d'obtenir la densité d'espèces à partir du signal d'absorption, nécessite la connaissance de la température du milieu absorbant et de la longueur d'absorption. L'application de cette loi est critique dans notre cas d'étude où le gaz ne constitue pas un milieu homogène à une température uniforme. En effet, le chemin optique traverse une zone de fort gradient thermique. La température du cœur du plasma peut atteindre plus de 3000 K, tandis que les régions froides près des parois refroidies à l'eau sont proches de 300 K. Etant donné que la cinétique est pilotée uniquement par des processus thermiques, les distributions spatiales des espèces montrent également une inhomogénéité

importante le long du chemin optique (Gicquel1994), (Gicquel1998), (Gicquel 2012), (Derkaoui 2012). Ce point sera discuté au chapitre III.

## **VI. Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter les différents outils, aussi bien numériques qu'expérimentaux, utilisés au cours de ce travail. Nous avons présenté les principales approches physico-chimiques et les hypothèses simplificatrices qui ont été adoptées pour décrire les décharges micro-ondes de dépôt de diamant utilisées au LSPM.

Nous avons détaillé le principe du modèle de plasma 1D qui aboutit à la description de la décharge en termes d'équations de bilans des espèces chimiques, d'énergie des électrons et de l'énergie totale. Les différents termes collisionnels et de transport figurant dans ces équations ont été donnés. Nous avons en particulier discuté les méthodes de détermination des constantes cinétiques, des données thermodynamiques et des coefficients de transport nécessaires à la mise en œuvre de ce modèle. Nous avons également discuté des différents termes sources (en volume et en surface).

Dans un second temps, nous avons énoncé quelques concepts de base de la CFD. Une présentation détaillée des modèles numériques ainsi que des hypothèses faites a été réalisée. Une introduction au logiciel FLUENT à travers la présentation de la méthode numérique de résolution des équations de Navier-Stokes a aussi été réalisée.

Enfin nous avons introduit succinctement les différentes méthodes de diagnostics des plasmas auxquelles nous avons eu accès qui permettent d'accéder à des mesures de densités d'espèces en vue de valider les modèles.

## Références bibliographique

- (Angus1993) J. C. Angus, A. A., R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang, Y. Wang. Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering (1993).
- (Behringer2002) K. Behringer, U. Fantz, "The influence of opacity on hydrogen excited-state population and applications to low-temperature plasmas", *New J. Phys.*, **2**, 23 (2002).
- (Bird 2002) R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*. Wiley, New York (2002).
- (Booth1989) J. Booth, G. Hancock, N. Perry & M. Toogood, *Journ. Appl. Phys.*, **66**, p5251 (1989).
- (Breton 1997) Breton (1997). Optimisation et contrôle d'un réacteur de dépôt de couches minces de diamant par plasma assisté par microondes à l'aide de la spectroscopie d'émission, Université Paris XIII.
- (Calcote 1981) H.F. Calcote; "mechanisms of soot nucleation in flames\_ a critical review"; *Comb. Flame*, **42**,215 (1981).
- (Calcote 1988) H.F. Calcote et D.G. Keil; "ion-molecule reactions in sooting acetylene-oxygene flames"; *Comb. Flame*, **74**, 131 (1988).
- (Calcote 1994) H.F. Calcote et D.E. Jensen, "Ion-Molecule in Flames"; dans "Soot formation in combustion", édité par F. P. Schafer, V. I. Goldanskii et J. P. Toennies (Springer-Verlag, 1994), 291 (1994)
- (CHEMKIN 2000) CHEMKIN (2000). « A SOFTWARE PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS ». TechnicalSupport. CHE-036-1. CHEMKIN Collection Release 3.6.
- (Derkaoui 2012) N. Derkaoui. « Étude des plasmas micro-ondes à haute densité de puissance en systèmes H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour le dépôt de diamant ». Thèse de l'université de Paris XIII (2012).
- (Derkaoui 2014a) Derkaoui (2014a). "Determining electron temperature and electron density in moderate pressure H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma." *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**: 205201.
- (Derkaoui 2014b) Derkaoui (2014b). "Spectroscopic analysis of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal." *J. Appl. Phys.* **115**: 233301.
- (Duten 2000) X. Duten. « Etude spectroscopique et modélisation de réacteurs de dépôt de films de diamant par plasma micro-onde, fonctionnant en régime continu et pulsé ». Université Paris XI, Orsay, Université Paris XI, Orsay. Thèse de doctorat (2000).
- (Duxbury2005) G. Duxbury, N. Langford, M. T. McCulloch, and S. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **34**, 1 (2005).
- (Faist1994) J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson and A. Y. Cho, *Science*, 1994, **265**, 553–556

- (Fernandez Moguel 2009) L. Fernandez Moguel., (2009). "Modélisation par CFD de la précipitation de carbonate de baryum en réacteur à lit fluidisé » Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- (Gear1967) C. W. Gear, "*The numerical integration of Ordinary Differential Equations*", Math. Comput.**21**, 145 (1967).
- (Guesmi 2012) M. H. Guesmi et al, (2012) Méthodes de résolution numériques. Cours GEM3 S3 M1. ENIS Sfax
- (Gicquel1994) A. Gicquel, K. Hassouni, S. Farhat, Y. Breton, C. D. Scott et M. Lefebvre, "*Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor*", Diamond Relat. Mater.**3**, 581 (1994).
- (Gicquel 1996a) Gicquel A., Chenevier M., Breton Y., Petiau M., Booth J.P. and Hassouni K. (1996). « Ground state and excited state H-Atom temperatures in a microwave plasma diamond deposition reactor.» J.Phys III**6** 1167-1180.
- (Gicquel 1996b) A. Gicquel, K. Hassouni, Y. Breton, M. Chenevier et J. C. Cubertafo, (1996). "*Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy*", Diamond Relat. Mater.**5**, 336.
- (Gicquel1998) A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi et M. Dubus, "*Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors*", J. Appl. Phys.**83**, 7504 (1998).
- (Gicquel 2012) Gicquel (2012). "Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency." Chemical Physics 398: 239-247.
- (Gicquel 2014) A. Gicquel, F. Silva, C. Rond, N. Derkaoui, O. Brinza, J. Achard, G. Lombardi, A. Tallaire, A. Michau, K. Hassouni, Ultra-fast deposition of diamond by plasma enhanced CVD, Comprehensive hard materials, book, Editor Elsevier, 3 (2014) 217-268 (2014).
- (Gilbert 1983) R. G. Gilbert, K. Luther, and J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87: 169 (1983).
- (Gorodesky2005) Gorodetsky, A. E., R. K. Zalavutdinov, et al. "*Increased recombination of CH3 radicals on stainless steel*." Journal of Nuclear Materials**337-339**: 892-896 (2005).
- (Hamann 2014) S. Hamann, C. Rond, A. V. Pipa M. Wartel, G. Lombardi, A. Gicquel, and J. Röpcke (2014). "Spectroscopic study of H<sub>2</sub> microwave plasmas with small admixtures of CH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> used for doped diamond deposition." Plasma Sources Science and Technology 23(4): 045015
- (Harris1997) S. J. Harris et A. M. Weiner, "*Reaction kinetics on diamond : Measurement of H-atom destruction rate*", J. Appl. Phys.**74**, 1022 (1993).
- (Hassouni1996) K. Hassouni, S. Farhat, C. D. Scott et A. Gicquel, "*Modeling of species and energy transport in moderate pressure H<sub>2</sub> plasmas obtained under diamond deposition discharge conditions*", J. Phys. III France**6**, 1229 (1996).
- (Hassouni1997) K. Hassouni, C. D. Scott, S. Farhat, A. Gicquel et M. Capitelli, "*Non-maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H<sub>2</sub>*

- plasmas*", Surf. Coat. Technol.**97(1)**, 391 (1997).
- (Hassouni1998) K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat et A. Gicquel, "*Modeling of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> moderate-pressure microwave plasma used for diamond deposition*", Plasma Chem. Plasma Process.**18(3)**, 325 (1998).
- (Hassouni 1999) K. Hassouni, A. Gicquel, M. Capitelli (1999) "Self-consistent relaxation of the electron energy distribution function in excited H<sub>2</sub> postdischarges" **59** (3)
- (Hassouni2001) K. Hassouni, X. Duten, A. Rousseau et A. Gicquel, "*Investigation of chemical kinetics and energy transfer in a pulsed microwave H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> plasma*", Plasma Sources Sci. Technol.**10(1)**, 61 (2001).
- (Hassouni 2006) Hassouni. K., et al., (2006). "Formation of soot particles in Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave discharges during nanocrystalline diamond deposition: A modeling approach" Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 6, pp. 1127–1145, 2006
- (Hassouni 2010) Hassouni K., Silva F., and Gicquel A., (2010). "Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas." Journal of Physics D Applied Physics **43** 153001.
- (Herlin1991) N. Herlin, M. P., M. Lefebvre et P. Alnot. "*Rotational energy transfer on a hot surface in a low-pressure flow studied by CARS*." Surf. Sci**258**: 381 (1991)
- (Hirschfelder 1967) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis et R. B. Bird, The molecular theory of gases and liquids. Eds J. Wiley and Sons, New York (1967).
- (Jolly2005) Jolly, J. and J. P. Booth. "*Atomic hydrogen densities in capacitively coupled very high-frequency plasmas in H-2: Effect of excitation frequency*." Journal of Applied Physics**97(10)** (2005)
- (Kae-Nune1996) P. Kae-Nune, J. Perrin, J. Guillon et J. Jolly, "*Mass spectrometry detection of radicals in SiH<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> glow discharge plasmas*", Plasma Sources Sci. Technol.**4**, 250 (1995).
- (Kazarinov1971) R. F. Kazarinov and R. A. Suris, Sov. Phys. Semicond., 1971, 5, 707
- (Koemtzopoulos 1993) C. R. Koemtzopoulos, D. J. Economou et R. Pollard, "*Hydrogen dissociation in a microwave discharge for diamond deposition*", Diamond Relat. Mater.**2**, 25 (1993).
- (Kim1991) Y. C. Kim et M. Boudart, "*Recombination of O, N, and H atoms on silica: kinetics and mechanism*", Langmuir**7**, 2999 (1991).
- (Köhler 2002) Köhler, W. & Wiegand, S., 2002. Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2002>
- (Krasnoperov 1993) Lev N. Krasnoperov, Ilia J. Kalinovski, Hae Nuh Chu, and David Gutman. Heterogeneous reactions of hydrogen atoms and methyl radicals with a diamond surface in the 300-1133 K temperature range. The Journal of Physical Chemistry, 97(45):11787–11796, November 1993.
- (Kuo 1986) Kuo, K.K.-yun, 1986. Principles of Combustion 2e éd., New York: Wiley-Interscience.

- (Lavrov 2003) Lavrov, O. M., Pipa. A V and Röpcke (2003). "On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen " *Plasma Sources Sci. Technol***12**: 576.
- (Lee1984) J.H. Lee, "Basic governing equations for the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles", AIAA paper N° 84-1729 (1984).
- (Leroy1997) O. Leroy, J. P., J. Jolly, M. Péalat et M. Lefebvre. "Thermal accommodation of a gas on surface and heat transfer in CVD and PECVD experiments." *J. Phys. D: Appl. Phys***30**: 499 (1997)
- (Lombardi2003) Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> utilisés pour le dépôt de diamant. CNRS LIMHP – UPR 1311 – Université Paris XIII Nord, L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY (2003).
- (Loureiro1989) J. Loureiro ., C. M. Ferreira. "Electron and Vibrational Kinetics in the Hydrogen Positive Column." *J. Phys. D: Appl. Phys.***22**: 1680-1691 (1989).
- (Mazouffre 2002) Mazouffre (2002). "Two-photon laser induced fluorescence spectroscopy performed on free nitrogen plasma jets." *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**: 439.
- (Merk 1959) Merk, H.J., 1959. The macroscopic equations for simultaneous heat and mass transfer in isotropic, continuous and closed systems. *Applied Scientific Research*, 8(1), p.73-99.
- (Mesbahi 2013) A. Mesbahi. « Effets hydrodynamique dans un réacteur à plasma de croissance de diamant : approche numérique et expérimentale ». Thèse de l'université de Paris XIII (2013).
- (Meziane 2011) Meziane. M, (2011). « Modélisation 2D et 3D d'un écoulement gazeux instationnaire activé par décharges couronne dans un réacteur multi-pointes plan dédié à la décontamination des gaz. » Thèse de doctorat. Université de Toulouse.
- (Mohasseb 2006) Mohasseb. F., (2006). « Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par des plasmas micro-ondes de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar » Thèse de doctorat. Université Paris 13. LSPM.
- (Monéger2009) Monéger. D., « Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par CVD assistée par plasma micro-onde en régimes continu et pulsé – Application à la réalisation de filtres à onde acoustiques de surface », Thèse de l'Université Université Paris XI 2009
- (Mozetic1991) Mozetic, M., M. Drobnic, et al. "Recombination of neutral hydrogen atoms on AISI 304 stainless steel surface." *Applied Surface Science***144-145**: 399-403 (1991).
- (Neufeld1972) P. D. Neufeld, A. R. Jansen et R. A. Aziz, "Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals  $\Omega^{(l,s)*}$  for the Lennard-Jones (12-6) potential", *J. Chem. Phys.***57**, 1100 (1972).
- (Radhakrishan K. Radhakrishan et A. C. Hindmarsh. "Description and use of LSODE, the

- 1993) Livermore Solver for Ordinary Differential Equations", NASA, UCRL-ID-113855 (1993).
- (Reid1987) R. C. Reid, J. M. Prausnitz et B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, 4th edition, New York (1987).
- (Rome 2006) C. Rome., (2006). « Une méthode de raccordement de maillages non-conformes pour la résolution des équations de Navier-Stokes » Thèse de doctorat. Université de Bordeaux I,
- (Rond 2006) Rond. C., « ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET NUMÉRIQUE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE ET RADIATIVE HORS D'ÉQUILIBRE A L'AVANT D'UNE ONDE DE CHOC STATIONNAIRE. » Application aux entrées atmosphériques de Mars et Titan, Thèse de l'Université Université de Provence ( Aix Marseille I ), 2006
- (Rond 2014) C. Rond, S. Hamann, M. Wartel, G. Lombardi, A. Gicquel, and J. Röpcke (2014). "Infrared Spectroscopic and Modeling Studies of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Microwave Plasma Gas Phase at high pressure/high power"
- (Röpcke 2000) J. Röpcke, L. Mechold, M. Käning, J. Anders, F. G. Wienhold, D. Nelson et M. Zahniser, "IRMA: A tunable infrared multicomponent acquisition system for plasma diagnostics", *Rev. Sci. Instrum.* 71(10), 3706 (2000).
- (Röpcke 2006) Röpcke (2006). "Application of mid-infrared tuneable diode laser absorption spectroscopy to plasma diagnostics." *Plasma Sources Sci. Technol.* 15: 148–168.
- (Rothman 2003) Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, Benner D C, Birk M, Brown L R, Carleer M R, Chackerian C, Chance K, Coudert L H, Dana V, Devi V M, Flaud J M, Gamache R R, Goldman A, Hartmann J M, Jucks K W, Maki A G, Mandin J Y, Massie S T, Orphal J, Perrin A, Rinsland C P, Smith M A H, Tennyson J, Tolchenov R N, Toth R A, Vander Auwera J, Varanasi P and Wagner G 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 96 139
- (Schwaederle 2015) L. Schwaederle, P. Brault, C. Rond, A. Gicquel, "Molecular dynamics calculations of CH<sub>3</sub> sticking coefficient onto diamond surfaces." *J. Phys.* (to be published 2015)
- (Scott 1996)
- (Smith) G. P. Smith, D. M. G., M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, J. W.C. Gardiner, V. V. Lissianski et Z. Qin. "GRI Mech 3.0".  
[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- (Takashima2001) S. Takashima, M. Hori, et al. "Absolute concentration and loss kinetics of hydrogen atom in methane and hydrogen plasmas." *Journal of Applied Physics* 90(11): 5497-5503 (2001).
- (Tan1994) Tan, W. *Vac. Sci. Technol.* A12(4): 1216 (1994).
- (Troe 1974) J. Troe. (1974). "Fall-off Curves of Unimolecular Reactions". *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* Volume 78, Issue 5, pages 478–

488, Mai 1974.

- (Tserepi1994) A.D. Tserepi, and T. A. Miller. "Two-photon absorption laser-induced fluorescence of H atoms: A probe for heterogeneous processes in hydrogen plasmas." *Journal of Applied Physics* **75**(11): 7231-7236 (1994).
- (Wartel 2013a) M. Wartel, C. Duluard, C. Rond, N. Derkaoui, A. Gicquel (2013). Atomic Hydrogen density and temperature measurements by Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence in a High Power Density H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Microwave Plasma. The XXXI edition of the International Conference on Phenomena in Ionized Gases Grenade, Spain.
- (Wartel 2013b) M. Wartel, C. Rond, N. Derkaoui, C. Duluard, A. Gicquel (2013). Detection of Hydrogen Atoms by Two Photons Absorption Laser Induced Fluorescence in a High Power Density H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Microwave Plasma. The 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics. Kerkrade, Netherlands.
- (Wartel 2014a) M. Wartel, C. Duluard, X. Aubert, C. Rond, A. Gicquel (2014). Determination of absolute atomic hydrogen densities by TALIF in a H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma at high power and high pressure. 9th International Workshop Strong Microwaves and Terahertz Waves. Volga river, Russia.
- (Wartel 2014b) M. Wartel, C. Duluard, X. Aubert, C. Rond, A. Gicquel (2014). Determination of absolute atomic hydrogen densities by Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence in a H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Microwave Plasma at High Pressure and High Microwave Power. Gas Discharge 2014. Orléans, France: 718-721.
- (Wood 1961) B.J. Wood, H. Wise. (1961) "KINETICS OF HYDROGEN ATOM RECOMBINATION ON SURFACES I", *The Journal of Physical Chemistry* **65**, p. 1976
- (Wood 1963) B.J. Wood, J.S. Mills, H. Wise. (1963). "ENERGY ACCOMMODATION IN EXOTHERMIC HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS", *The Journal of Physical Chemistry* **67**, p. 1462
- (Yos1963) J. M. Yos. "*Transport properties of nitrogen, hydrogen, oxygen and air to 30000 K*", Avco Corp., Research and Advance Development Div., RAD-TM-63-7 (1963).

---

## **Chapitre III : Description de la phase gazeuse en milieu H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

---

## I. Introduction

L'étude proposée dans ce chapitre repose sur une approche couplée entre expérience et modélisation. Elle vise à déterminer la composition de la phase gazeuse en hydrocarbures et à valider un schéma cinétique de mélange gazeux H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Ce chapitre est composé de deux parties : la première partie est dédiée à une comparaison entre les résultats de simulation obtenus avec le modèle 1D radial développé au laboratoire et les mesures intégrées de TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy), qui ont été effectuées dans le cadre d'un projet franco-allemand « PROCOPE » avec l'équipe du Pr. Röpcke. Les espèces CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ont été sondées suivant une ligne de visée pour une position donnée ( $z=1.6$  cm), et les valeurs moyennes de densités absolues ont été déterminées pour de nombreuses conditions opératoires en termes de pression, puissance et composition de gaz. Des simulations ont été réalisées pour les mêmes conditions et les résultats numériques sont également moyennés selon la direction radiale du réacteur. Dans un premier temps une étude à basse densité de puissance est présentée, pour laquelle nous proposons une étude paramétrique en découplant le rôle de la puissance de celui de la pression. Dans un deuxième temps, nous présentons une analyse détaillée du plasma réalisée à haute densité de puissance

La deuxième partie de ce chapitre comporte une étude hydrodynamique du réacteur métallique à plasma de dépôt de diamant, en utilisant le code ANSYS Fluent 14.0 ce qui permet une description 2D de la géométrie du réacteur et également de prendre en compte l'écoulement du gaz à l'intérieur du réacteur.

Ainsi cette partie propose d'étudier l'influence de la géométrie en comparant les résultats obtenus avec le calcul 1D présentés dans la première partie avec ceux issus d'un calcul fluide 2D effectué sous le logiciel Fluent. De plus une étude de sensibilité du modèle cinétique est réalisée à travers deux schémas cinétiques : le premier schéma cinétique est fondé sur celui utilisé au LSPM dans le code 1D H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (60R) et le deuxième est un modèle issu du logiciel CHEMKIN (43R) et correspondant au modèle cinétique M4 présenté dans la thèse de A. Mesbahi (Mesbehi2013).

## II. Comparaison Modèle 1D / expériences en milieu H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Les mesures de la densité des hydrocarbures ont été réalisées en partenariat avec le laboratoire INP de Greifswald (Allemagne) dans le cadre d'une collaboration financée par le programme PROCOPE. En effet le choix des méthodes de diagnostic employées pour caractériser les concentrations des espèces carbonées au sein du réacteur a été motivé par l'expertise du groupe du Pr Jurgen Röpcke dans le domaine des techniques spectroscopiques d'absorption infra-rouge. De plus cette méthode avait été préalablement utilisée au laboratoire pour caractériser des plasmas réalisés à basse densité de puissance dans un réacteur Bell Jar (Lombardi2005a).

Rappelons que les espèces ont été sondées par TDLAS suivant une ligne de visée pour une position axiale donnée ( $z=1.6$  cm), ce qui ne permet d'obtenir qu'une valeur moyenne radiale des densités. La détermination de la densité absolue des espèces au sein des plasmas de dépôt de diamant est en fait difficile et entachée d'erreurs dues à la forte inhomogénéité en température du gaz le long du chemin optique, inhérente à la nature des plasmas étudiés. En effet, d'après la loi de Beer-Lambert, il est nécessaire de déterminer les longueurs d'absorption ainsi que les températures de gaz associées aux différentes espèces sondées qui dépendent des différentes zones parcourues. Compte tenu de la forte inhomogénéité du plasma, les longueurs d'absorption des espèces dans le réacteur seront déterminées numériquement alors que les températures seront estimées expérimentalement.

Les résultats expérimentaux seront présentés et comparés aux calculs issus du modèle 1D radial qui seront également intégrés le long de la direction radiale du réacteur. Cette approche a été justifiée par un accord satisfaisant obtenu entre les mesures IR TDLAS et les valeurs intégrées radialement issues du modèle radial 1D dans le cas du réacteur Bell Jar (en cloche) pour les conditions de basse pression/ basse puissance (Lombardi2005a).

### II.1. Résultats issus du modèle 1D radial

Le code radial développé précédemment au laboratoire a été adapté à la géométrie du réacteur métallique utilisé dans le cadre de cette thèse et présenté dans le chapitre I. L'équation de transport a été résolue sur un maillage de 100 points le long de la direction radiale depuis le centre du réacteur jusqu'à la paroi métallique.

Afin de comparer les mesures TDLAS (le principe de la méthode est présenté dans le chapitre II) avec les résultats de simulation obtenus avec le modèle radial 1D, il est nécessaire d'évaluer les profils des espèces le long de la totalité du chemin optique, y compris à l'intérieur les bras optiques (17,5 cm de long chacun). Nous avons pour cela appliqué le modèle présenté dans (Lombardi2005b) qui consiste à modéliser les bras en tant que cylindres dans lesquels les concentrations des espèces et la température ne varient pas.

Les profils radiaux de température des gaz  $T_g$  et de la fraction molaire de l'hydrogène atomique  $x_H$  pour six conditions de pression/ puissance, de 25 mbar/ 600 W à 270 mbar/ 4000 W, et 4% de méthane sont présentés sur la Figure III. 1.

Les valeurs calculées sont en bon accord avec les profils axiaux de  $T_g$  et  $x_H$  qui ont été mesurés précédemment pour différentes conditions expérimentales (Gicquel2012), (Derkaoui2014). On peut identifier 3 zones caractéristiques de la température de gaz en accord avec (Derkaoui2012). (i) La zone de chauffage des espèces (zone plasma) où la température de gaz est la plus élevée (entre 2300 et 3200 K), est définie par la région  $1\text{ cm} < r < 2\text{ cm}$ . La fraction molaire de l'hydrogène varie de 0,01 à 0,35 lorsque le couple pression/ puissance augmente de 25 mbar/ 600 W à 270 mbar/ 4000 W selon le modèle 1D radial. (ii) La zone supérieure du plasma où le gradient de température est important (entre 700 et 2000 K /cm) est comprise entre 2 et 5 cm. La distribution spatiale des espèces montre également une diminution importante le long de l'axe radial. (iii) Enfin la zone hors-plasma ( $5\text{ cm} < r < 12.5\text{ cm}$ ) présente une température de gaz qui est faible ( $< 500\text{ K}$ ) à cause du refroidissement par eau de la double paroi.

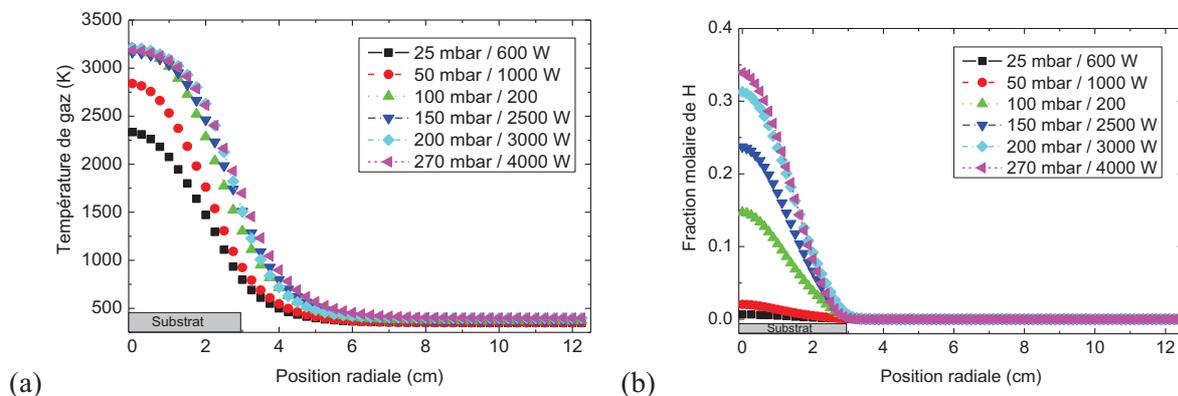


Figure III. 1 : Profils radiaux calculés de (a) la température de gaz et de (b) la fraction molaire de l'hydrogène atomique sur la gamme 25 mbar/ 600 W - 270 mbar/ 4000 W – 4%  $CH_4$

Sur la Figure III. 2 sont présentés les profils radiaux des principales espèces contenant du carbone ( $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ) pour six conditions, de 25 mbar/ 600 W à 270 mbar/ 4000 W

et 4% de méthane. La distribution des hydrocarbures le long de l'axe radial varie avec le couple pression/puissance. Les espèces  $CH_4$  et  $C_2H_6$  sont principalement présentes hors de la décharge ( $r > 3$  cm) (Figure III. 2(a) et (b)). La dissociation de ces espèces augmente dans le volume de plasma lorsqu'on augmente la pression et la puissance micro-onde en raison de l'augmentation de la température du gaz. A 270 mbar/ 4000 W, le méthane est presque totalement dissocié ( $x_{CH_4} = 6 \times 10^{-6}$ ) dans le plasma et la fraction molaire de  $C_2H_6$  est beaucoup plus grande en dehors du plasma que dans le plasma (7 ordres de grandeur).

Pour toutes les conditions expérimentales étudiées,  $C_2H_2$  semble être la principale espèce contenant du carbone dans la décharge où il est produit (voir la Figure III. 2(c)). La valeur maximale de  $x_{C_2H_2}$  augmente avec le couple puissance/ pression de  $1,5 \times 10^{-2}$  à  $2,3 \times 10^{-2}$ , en raison de l'influence de la température du gaz sur la production d'acétylène. La position du maximum de  $C_2H_2$  change également avec le couple pression/ puissance : à 25 mbar/ 600 W, il est situé dans le centre de la décharge et se déplace à la périphérie du plasma pour les plus hautes densités de puissance.

Le profil et la valeur de la fraction molaire de  $CH_3$  dépendent fortement du couple puissance/ pression (Figure III. 2(d)). La position du maximum de méthyle se déplace également du centre à la périphérie de la décharge en passant de 25 mbar/ 600 W à 270 mbar/ 4000 W. En outre, la valeur maximale de  $x_{CH_3}$  diminue avec le couple pression/ puissance de  $10^{-3}$  à  $5 \times 10^{-4}$ . Ces résultats montrent une forte dépendance de la composition du gaz en fonction de la température et confirment donc la forte inhomogénéité du plasma étudié.

Compte tenu des résultats numériques obtenus pour toutes les conditions de fonctionnement, les espèces stables ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ ) peuvent être considérées comme étant présentes dans l'ensemble du réacteur (tout le long de l'axe radial). En effet leurs fractions molaires restent quasiment constantes sur plus de 90% du chemin optique. En conséquence, la longueur d'absorption correspondante pour les espèces stables est définie comme étant le chemin optique total (2,4 m). En ce qui concerne le radical méthyle, sa distribution spatiale est fortement liée aux conditions expérimentales. À basse densité de puissance,  $CH_3$  est présent dans le volume plasma alors que pour des densités de puissance modérées (>50 mbar –1000 W),  $CH_3$  est situé en bordure de plasma (Gicquel 2001), (Lombardi2005b), (Hassouni2010), (Derkaoui2014). La longueur d'absorption correspondant pour le méthyle est

estimée au diamètre du plasma, à savoir 5 cm par passage optique, donc 20 cm avec notre montage optique (4 passages).

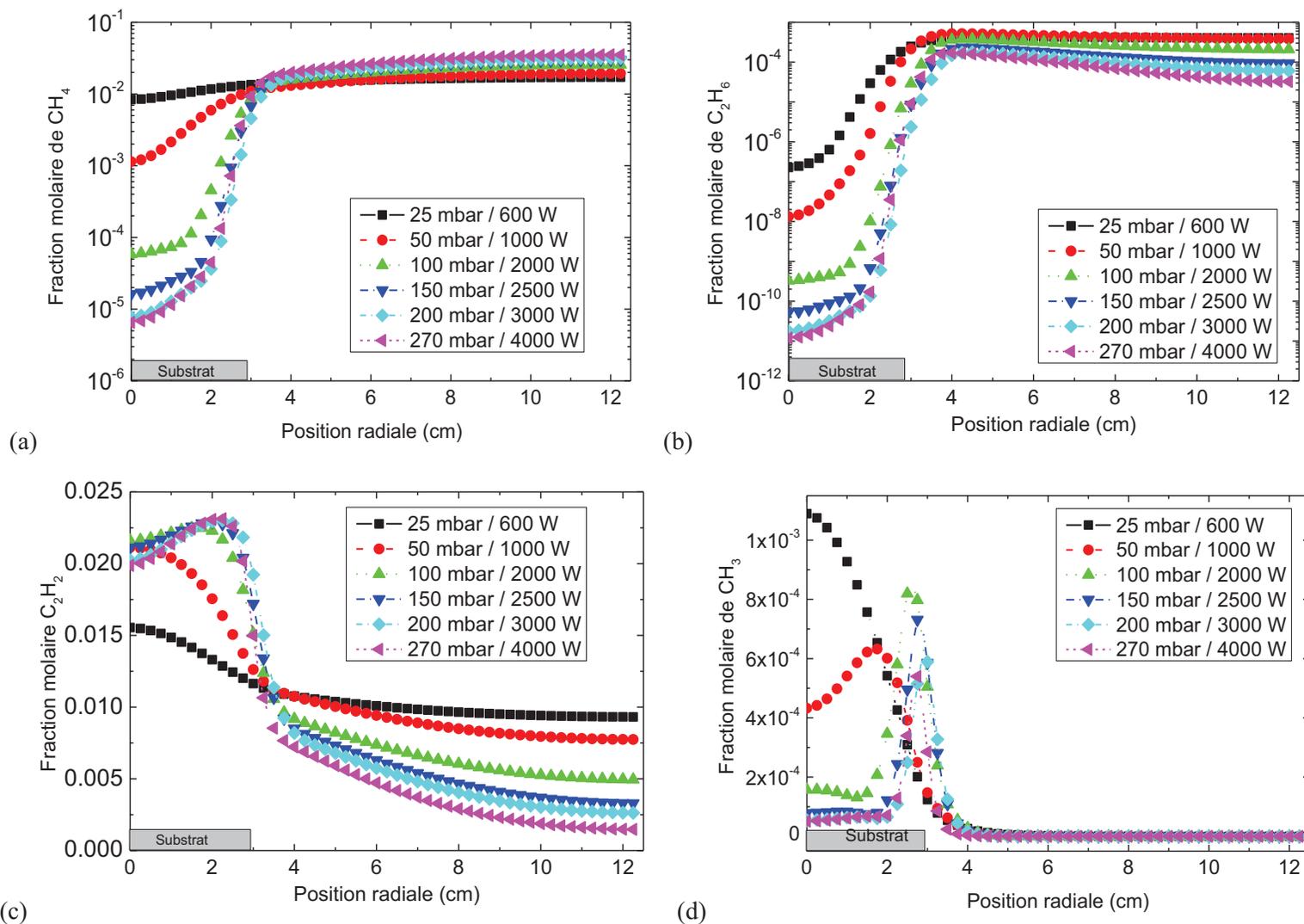


Figure III. 2 : Profils radiaux calculés des fractions molaires pour différents couples pression/puissance (de 25 mbar/ 600 W à 100 mbar/ 2000 W) de (a)  $CH_4$ , (b)  $C_2H_6$ , (c)  $C_2H_2$ , (d)  $CH_3$ , à  $z=1.6$  cm au-dessus de la surface du diamant et 4% de méthane

## II.2. Estimation de la température de gaz

La procédure de post-traitement des spectres d'absorption nécessite la définition d'une température moyenne le long du trajet optique pour chaque espèce. On distingue la température à l'extérieur du plasma appelée température de la zone froide (quelques centaines de Kelvin) et la température correspondant à la position de  $\text{CH}_3$ , appelée température de la zone chaude, qui est comprise entre 1200 K et 2500 K (Gicquel2012). Précisons que cette région ne correspond pas aux températures maximales atteintes dans le réacteur, celles-ci sont présentes au cœur du plasma, puisque  $\text{CH}_3$  est totalement dissocié dans des zones où la température du gaz est supérieure à 2200 K.

A basse densité de puissance, la détection du radical méthyle pour  $z = 1,6$  cm au-dessus du substrat permet de mesurer la température de la zone chaude par élargissement Doppler de la raie d'absorption de  $\text{CH}_3$  (Lombardi2004b). Sur la Figure III. 3 sont représentées les températures de la zone chaude en fonction de la pression de 27 à 49 mbar pour une puissance micro-onde constante de 600 W. Pour ces conditions de faibles densités de puissance, la température de gaz peut être considérée comme constante et proche de 2000 K ( $\pm 200$  K) pour des pressions variant de 25 à 50 mbar. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus antérieurement soit par calculs ou par des mesures (Gicquel1994), (Lombardi2005b), (Hassouni2010), (Derkaoui2014).

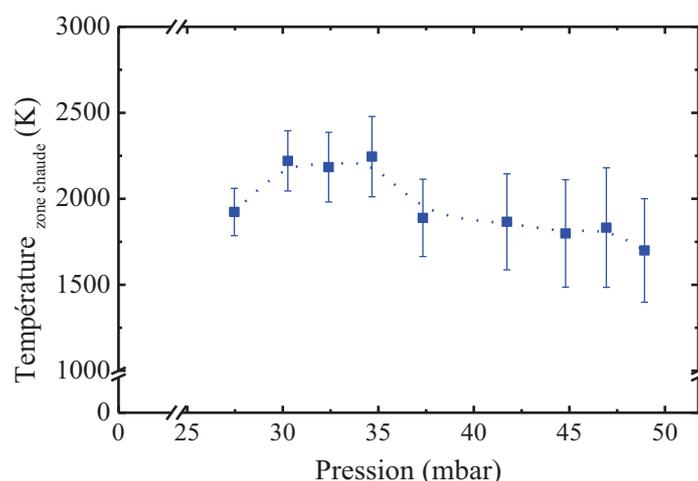


Figure III. 3 : Température de la zone chaude déterminée à faible puissance micro-onde à partir de l'élargissement Doppler de la raie d'absorption de  $\text{CH}_3$  à  $z = 1,6$  cm au-dessus du substrat de diamant en fonction de la pression pour une puissance constante de 600 W, avec 5% de  $\text{CH}_4$

Le méthane étant localisé à l'extérieur du plasma, la température du gaz de la zone froide peut être estimée quelle que soit la densité de puissance à partir du spectre d'absorption de  $CH_4$ . Ces mesures sont réalisées dans la plage spectrale proche de  $1314\text{ cm}^{-1}$  à l'aide du logiciel Q-MACsoft-HT (Neoplas-control 2011) et la température est déduite à partir d'une droite de Boltzmann. La variation de la température de la zone froide, mesurée à la position  $z=1,6\text{ cm}$  au-dessus du substrat de diamant, en fonction du couple puissance/puissance est présentée sur la Figure III. 4. La température moyenne de la zone froide augmente avec le couple pression/puissance de 340 K pour (30 mbar/ 600 W) à 425 K pour (400 mbar/ 3000 W). Dans cette large gamme de conditions de fonctionnement, de précédentes études (Gicquel1994), (Gicquel1996), (Gicquel2012), (Derkaoui2014) ont montré que la température maximale estimée au cœur du plasma augmente avec la densité de puissance. Par conséquent les phénomènes de transport assurent également une augmentation de la température à la périphérie du plasma malgré les double-parois refroidies par eau.

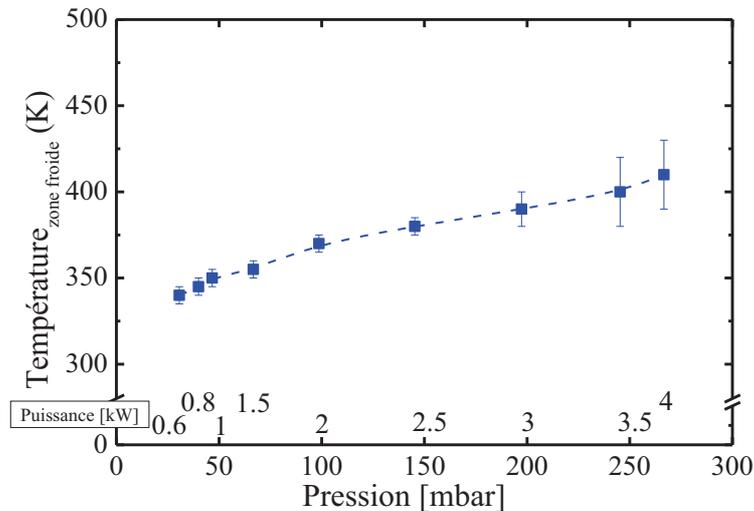


Figure III. 4 : Température moyenne de la zone froide à partir des spectres d'absorption de  $CH_4$  (droite de Boltzmann) en fonction des couples pression/ puissance et un mélange  $CH_4$  de 5%

### II.3. Etude à basse densité de puissance

Les fractions molaires des espèces  $CH_4$ ,  $CH_3$  (Figure III. 5(a)) et  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  (Figure III. 5(b)), mesurées à  $z = 1,6$  cm au-dessus du substrat de diamant dans le réacteur métallique, sont présentées en fonction des différentes densités de puissance (symboles ouverts) de 25 mbar/ 600 W à 100 mbar/ 2000 W et pour 4% de méthane. En plus des mesures réalisées dans le réacteur métallique, des mesures similaires obtenues à 1,5 cm au-dessus du substrat de diamant dans un réacteur Bell Jar pour 5% de méthane sont également présentées (symboles ouverts avec croix) (Lombardi2005a).

Dans les deux réacteurs (métallique et Bell Jar), les fractions molaires de  $CH_4$  sont proches de  $10^{-2}$  (Figure III. 5(a)). Cette valeur élevée s'explique par le fait que le méthane est peu dissocié et qu'il est majoritairement situé en dehors du plasma où la température de la zone froide est proche de 350 K. Aucune évolution de la fraction molaire de  $CH_4$  avec les couples pression/ puissance n'est observée dans le réacteur Bell Jar (compte tenu des barres d'erreur) alors que nous observons une légère baisse de  $1,6 \times 10^{-2}$  à  $0,47 \times 10^{-2}$  dans le réacteur métallique lorsque le couple pression/ puissance varie de 25 mbar/ 600 W à 100 mbar/ 2000 W. Les phénomènes de transport, à l'origine de l'augmentation de la température de la zone froide (Figure III. 4), ne sembleraient pas suffisamment efficaces en configuration Bell Jar pour provoquer la variation de température observée en réacteur métallique.

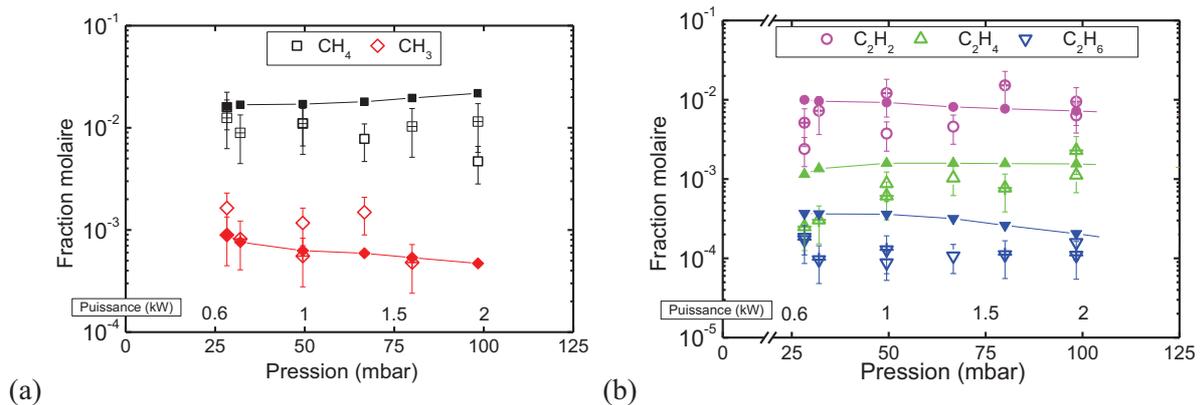


Figure III. 5 : Fractions molaires des espèces contenant du carbone intégrées le long du chemin optique en fonction des couples pression/puissance dans le réacteur métallique pour 4% de  $CH_4$  (symboles ouverts), dans le réacteur Bell Jar pour 5%  $CH_4$  (symboles ouverts avec croix) et calculés à partir du modèle 1D radial (symboles pleins liés) (a)  $CH_3$  et  $CH_4$  (b)  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$

La fraction molaire de CH<sub>3</sub> est légèrement plus élevée dans le réacteur métallique que dans le Bell Jar. Elle peut être considérée comme constante à environ  $1,5 \times 10^{-3}$  dans le réacteur métallique, tandis que dans le Bell Jar, elle diminue légèrement de  $9 \times 10^{-4}$  à  $5 \times 10^{-4}$  lorsque le couple pression/ puissance varie de 25 mbar/ 600 W à 100 mbar/ 2000 W (Figure III. 5(a)). Il est à noter que, dans le réacteur métallique, le radical méthyle n'a pu être détecté que dans des conditions de faible densité de puissance (70 mbar/ 1500 W).

Concernant les espèces contenant deux atomes de carbone, le même ordre de grandeur est obtenu par les mesures réalisées dans les deux réacteurs (métallique et le Bell Jar) lorsque le couple pression/ puissance varie (Figure III. 5(b)). La fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est quasi constante ( $\approx 1 \times 10^{-4}$ ) quel que soit le couple pression/puissance. La fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> montre un comportement constant ( $\approx 1 \times 10^{-3}$ ) pour la plage de pression/ puissance allant de 50 mbar/ 1000 W à 100 mbar/ 2000 W dans le réacteur métallique, tandis que des valeurs plus faibles sont observées pour des pressions/ puissances inférieures à 50 mbar/ 1000 W dans le réacteur Bell Jar. Enfin,  $x_{C_2H_2}$  augmente de  $2,4 \times 10^{-3}$  à 25 mbar/ 600 W jusqu'à  $6,3 \times 10^{-3}$  à 100 mbar/ 2000 W, ces dernières valeurs étant légèrement inférieures dans le réacteur métallique par rapport au Bell Jar.

Nous pouvons conclure de cette comparaison que les procédés chimiques intervenant dans le réacteur métallique et dans le Bell Jar sont très proches et que les deux conceptions conduisent à un fonctionnement similaire de la cavité micro-onde.

Les mesures réalisées dans le réacteur métallique (symboles ouverts) ont été également comparées aux résultats obtenus à partir du modèle 1D radial (symboles pleins liés) (Figure III. 5(a) et la Figure III. 5(b)). Les ordres de grandeur des fractions molaires des espèces obtenues par TDLAS sont en accord avec les résultats de simulation pour les différentes conditions de pression/ puissance étudiés. En particulier, le comportement constant des fractions molaires de CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est bien reproduit numériquement. Néanmoins, en ce qui concerne les principales espèces contenant du carbone, quelques divergences apparaissent pour  $x_{C_2H_2}$  à basse pression/ basse puissance (25 mbar/ 600 W) et  $x_{CH_4}$  à haute pression/ haute puissance (100 mbar/ 2000 W). En raison de la complexité du plasma et des hypothèses faites par le modèle 1D radial, ces différences ont de nombreuses causes possibles. Pour analyser ces résultats, une étude a été réalisée en découplant le rôle de la puissance de celui de la pression.

Une étude paramétrique de l'influence de la puissance sur les fractions molaires des espèces contenant un seul atome de carbone et des espèces contenant deux atomes de carbone mesurées dans le réacteur métallique est présentée sur la Figure III. 6 (a) et la Figure III. 6 (b), respectivement pour quatre conditions de pression. Les mesures sont représentées par les symboles et les calculs par les symboles liés.

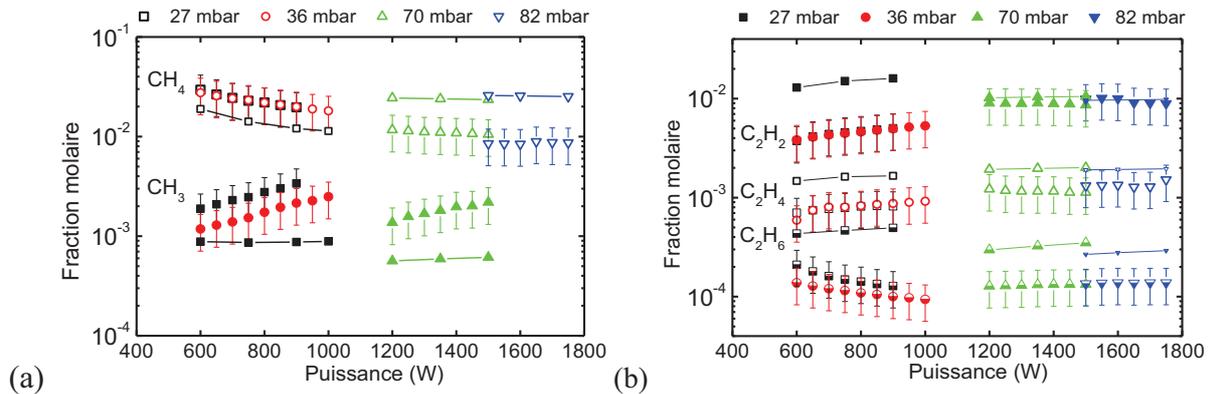


Figure III. 6 : Fractions molaires des espèces contenant du carbone intégrée le long du chemin optique en fonction de la puissance dans le réacteur métallique de (a)  $CH_4$ ,  $CH_3$  et (b)  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  à des différentes pressions, une teneur en  $CH_4$  de 5%. Les valeurs calculées et intégrées à partir du modèle 1D radial sont indiquées par les symboles pleins liés

Indépendamment de la pression, la fraction molaire mesurée de  $CH_3$  augmente avec la puissance. La formation de  $CH_3$  est contrôlée par la température du gaz qui régit l'équilibre rapide de  $CH_4$  et  $CH_3$ . Son domaine d'existence s'étend de 1500 à 2200 K, avec un pic de production situé à environ 1650 K (Gicquel 2001), (Lombardi2005b). A basse densité de puissance, l'augmentation de la puissance se traduit par une augmentation importante de la température au cœur du plasma qui provoque ainsi une plus grande dissociation du méthane. En ce qui concerne les quatre autres espèces ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ), deux comportements différents sont observés expérimentalement. D'une part, pour les conditions de pression les plus élevées (70 et 82 mbar) la variation de puissance à une pression fixe n'a pas une influence majeure sur les fractions molaires des espèces. De 1200 W à 1750 W,  $x_{CH_4}$  et  $x_{C_2H_2}$  restent constants à environ  $10^{-2}$ ,  $x_{C_2H_4}$  est égal à  $1,5 \times 10^{-3}$  et  $x_{C_2H_6}$  est proche de  $1,5 \times 10^{-4}$ . D'autre part, pour les conditions de plus faible de pression (27 et 36 mbar), les fractions molaires des espèces varient avec la puissance. De 600 W à 1000 W,  $x_{CH_4}$  et  $x_{C_2H_6}$  diminuent d'environ 30% alors que  $x_{C_2H_2}$  et  $x_{C_2H_4}$  augmentent légèrement. Ces résultats proviennent du schéma cinétique qui comporte un fort couplage entre  $CH_4$  et  $C_2H_2$  ainsi qu'entre  $CH_3$  et  $C_2H_6$  (Hassouni1998), (Lombardi2005b). Les évolutions des fractions molaires calculées par le

modèle 1D radial sont globalement en bon accord avec les expériences, seules les diminutions observées pour  $CH_3$  et  $C_2H_6$  à basse densité de puissance ne sont pas reproduites. D'un point de vue quantitatif, le modèle propose des valeurs du même ordre de grandeur que celles mesurées par TDLAS. Toutefois, on peut souligner certains écarts par rapport aux mesures. Ceux-ci peuvent être dus à diverses sources comme une estimation approximative de la longueur d'absorption, les incertitudes sur les constantes de réactions ou le schéma cinétique incomplet qui ne tient pas compte des espèces lourdes contenant du carbone telles que les précurseurs de suies (HAP) (Hassouni2006).

Pour compléter cette étude, l'influence de la pression sur les fractions molaires des espèces à un seul atome de carbone et les espèces contenant deux atomes de carbone mesurées dans le réacteur métallique sont présentées sur la Figure III. 7(a) et la Figure III. 7(b), respectivement pour cinq puissances micro-ondes différentes. Les mesures sont comparées aux résultats obtenus à partir des valeurs moyennes du modèle 1D (symboles pleins liés) (Figure III. 7). L'accord obtenu est très bon, ainsi la dépendance des fractions molaires avec la pression est bien simulée. On notera cependant que pour une puissance micro-onde plus grande, l'influence de la pression n'est pas bien reproduite par le modèle 1D pour le méthane.

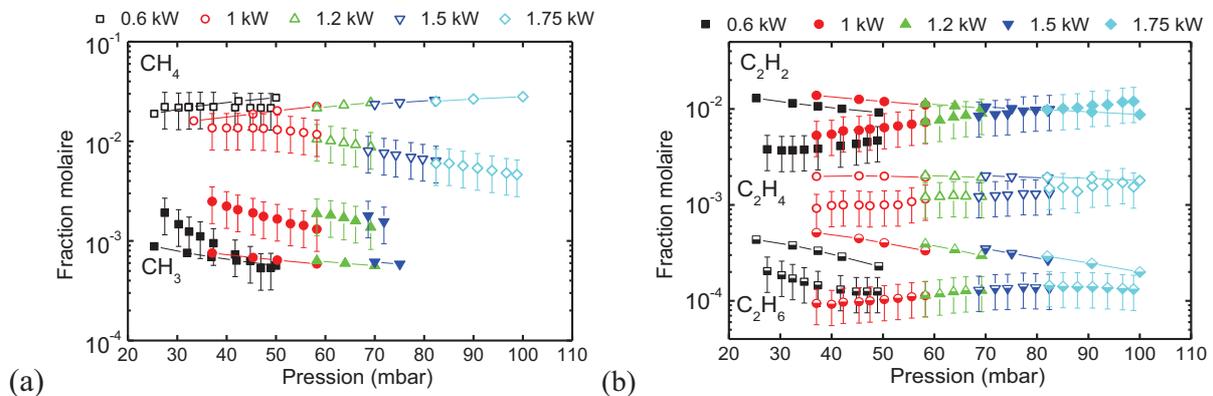


Figure III. 7 : Fractions molaires des espèces contenant du carbone intégrées le long du chemin optique en fonction de la pression de (a)  $CH_4$ ,  $CH_3$  et (b)  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  pour différentes puissances de plasma, à 5% de  $CH_4$ . Les valeurs calculées à partir du modèle 1D radiale sont indiqués par les symboles pleins liés

Expérimentalement, pour 600 W, les fractions molaires de  $CH_4$  et de  $C_2H_2$  sont constantes en fonction de la pression et égales respectivement à  $2 \times 10^{-2}$  et  $4 \times 10^{-3}$ . Pour une puissance plus élevée, toutes les deux varient dans une plage de  $5 \times 10^{-3}$  à  $1,3 \times 10^{-2}$ , la fraction molaire de  $C_2H_2$  augmente avec la pression alors que la fraction molaire de  $CH_4$  diminue (pour une

puissance fixe). La transformation efficace de CH<sub>4</sub> en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est ici mise en évidence, confirmant les résultats obtenus par Ashfold *et al.* (Bulter2009), (Ma 2009).

La fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> peut être considérée comme constante en fonction de la pression pour les puissances étudiées. Pour une puissance micro-onde égale à 600 W, la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> diminue lorsque la pression augmente, tandis que pour une puissance plus élevée, la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> peut être considérée comme constante en fonction de la pression.

La fraction molaire de CH<sub>3</sub> diminue avec l'augmentation de la pression pour une puissance constante (Figure III. 7(a)), en particulier pour une condition de faible puissance (600 W), où  $x_{CH_3}$  diminue de  $2 \times 10^{-3}$  à 27 mbar à  $6 \times 10^{-4}$  à 50 mbar. Selon les mesures et la modélisation (Figure III. 4), l'augmentation de la pression dans une gamme limitée n'entraîne pas une modification significative de la température des gaz. De précédents résultats (Derkaoui2012) ont montré que  $x_H$  diminue avec l'augmentation de la pression. En effet, dans des conditions de basse pression/ puissance, la production de l'hydrogène atomique est essentiellement due à la dissociation de H<sub>2</sub> par impact électronique. L'augmentation de la pression conduit à une diminution de la température des électrons (Derkaoui2012) et donc à un processus de dissociation de H<sub>2</sub> moins efficace. En conséquence, la conversion de CH<sub>4</sub> en CH<sub>3</sub> par la réaction (CH<sub>4</sub>+H=>CH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>) est moins efficace quand la pression augmente dans cette gamme de pression et de puissance faible (25 mbar/ 600 W). Ce phénomène est de moins en moins marqué lorsqu'on augmente la pression car l'influence des électrons sur la dissociation de H<sub>2</sub> devient négligeable par rapport à la dissociation thermique (Hassouni1998). À la position z =1,6 cm au-dessus du substrat, les radicaux CH<sub>3</sub> ne sont plus détectés pour des couples pression/ puissance supérieurs à 70 mbar/ 1500 W.

Nous pouvons donc affirmer que les réactions de dissociation par processus collisionnels lourd/lourd deviennent plus efficaces lorsque la pression augmente en raison de l'augmentation de T<sub>g</sub> alors que les mécanismes impliquant les électrons sont moins efficaces en raison de la diminution de température électronique.

Les résultats numériques (symboles liés) sont en accord avec toutes les mesures pour la condition 600 W et ils reproduisent correctement l'évolution des fractions molaires de CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pour l'ensemble des conditions étudiées. En revanche l'influence de la pression pour une puissance supérieure à 600 W n'est pas conforme aux observations expérimentales pour

CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La dépendance en pression du mécanisme de conversion CH<sub>4</sub> ⇌ C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> n'est pas correctement décrite dans notre modèle. De plus l'augmentation de pression a pour conséquence la diminution des phénomènes de transport, terme qui constitue une limite dans l'approche 1D adoptée.

Pour conclure sur la pertinence de la modélisation, cette approche découplée nous permet de souligner que si les effets de la puissance sont assez bien reproduits, l'accord sur l'influence de la pression n'est pas parfait. Par exemple, le comportement de la fraction molaire de CH<sub>4</sub> en fonction de la puissance est bien reproduit (Figure III. 7(a)) contrairement à l'effet de pression Figure III. 6 (a)). La comparaison des résultats obtenus pour des conditions de faibles densités de puissance sont globalement satisfaisants. Cependant l'étude de sensibilité en pression permet de mettre en évidence les limitations de notre modèle pour des conditions de haute pression. Nous allons donc poursuivre ce chapitre en étudiant les résultats obtenus à plus haute densité de puissance.

#### II.4. Etude à haute densité de puissance

Le réacteur métallique est dédié à la croissance de diamant pour des conditions de haute pression et haute puissance. Ces conditions de fonctionnement sont optimales pour la croissance du diamant polycristallin et monocristallin permettant une haute pureté et une vitesse de croissance élevée.

En raison de la diminution importante de la fraction molaire de CH<sub>3</sub> avec le couple pression/ puissance, due à l'augmentation de T<sub>g</sub>, observée dans la section précédente, le radical méthyle n'a pas été détecté dans les conditions de haute pression et haute puissance micro-onde (à une distance de 1,6 cm du substrat de diamant).

Les mesures des fractions molaires de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> réalisées par TDLAS sont présentées sur la Figure III. 8 en fonction de différents couples pression/ puissance, allant de 25 mbar/ 600 W à 270 mbar/ 4000 W avec 4% de méthane. Les résultats expérimentaux (symboles ouverts) et numériques (symboles pleins liés) sont présentés en termes de fractions molaires (Figure III. 8(a)) et de densités (Figure III. 8(b)).

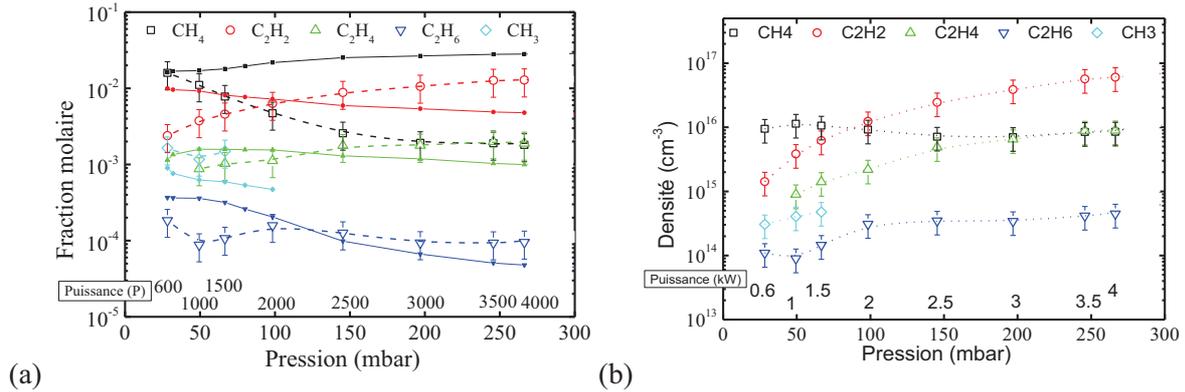


Figure III. 8 : Mesures intégrées le long du chemin optique des espèces contenant du carbone en fonction du couple puissance /pression obtenues dans le réacteur métallique en présence de 4%  $CH_4$  : (a) Fractions molaires mesurées (Symboles ouverts) et calculées à partir de la moyenne du modèle 1D radial (symboles pleins liés) (b) densités mesurées (symboles ouverts)

Expérimentalement nous observons que la dissociation du méthane augmente fortement avec le couple pression/ puissance. La fraction molaire de  $CH_4$  diminue de  $1,6 \times 10^{-2}$  à 25 mbar/ 600 W à  $1,9 \times 10^{-3}$  à 200 mbar/ 3000 W, puis reste constante ( $x_{CH_4} = 1,8 \times 10^{-3}$ ) jusqu'à 270 mbar/ 4000 W. Simultanément, la fraction molaire de  $C_2H_2$  augmente de  $2,4 \times 10^{-3}$  à 25 mbar/ 600 W à  $1 \times 10^{-2}$  à 200 mbar/ 3000 W et reste presque constante jusqu'à 270 mbar/ 4000 W ( $x_{C_2H_2} = 1,3 \times 10^{-2}$ ).

La conversion de  $CH_4$  en  $C_2H_2$  est un processus majeur pour les couples haute pression/haute puissance. La formation de l'acétylène semble être associée à une légère augmentation de la fraction molaire de  $C_2H_4$  de  $9 \times 10^{-4}$  à  $2 \times 10^{-3}$  dans la gamme de conditions expérimentales étudiées. A l'inverse, la fraction molaire de  $C_2H_6$  reste quasiment constante et proche de  $10^{-4}$ .

La hiérarchie des espèces contenant du carbone varie avec le couple puissance/ pression. À basse puissance/pression, le méthane est la principale espèce ( $n_{CH_4} = 10^{16} cm^{-3}$  à 25 mbar/ 600 W) et la hiérarchie des espèces contenant de carbone est :  $n_{CH_4} > n_{C_2H_2} > n_{C_2H_4} > n_{CH_3} > n_{C_2H_6}$ . À haute puissance/pression, l'acétylène est prédominant ( $n_{C_2H_2} = 6 \times 10^{16} cm^{-3}$  à 270 mbar/ 4000 W) et la hiérarchie des espèces contenant du carbone est:  $n_{C_2H_2} > n_{CH_4} = n_{C_2H_4} > n_{C_2H_6}$ . L'inversion des principales espèces contenant du carbone ( $CH_4 \leftrightarrow C_2H_2$ ) se produit à environ 100 mbar/ 2000 W et un équilibre entre le  $CH_4$  et le  $C_2H_4$  apparaît à partir de 200 mbar/ 3000 W.

Les mesures sont comparées aux résultats obtenus à partir des valeurs moyennes issues du modèle 1D radial (symboles pleins liés) (Figure III. 8). D'une part, un bon accord est obtenu

pour les fractions molaires de  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  en termes d'ordre de grandeur et d'évolution à haute densité de puissance. D'autre part, le modèle radial 1D ne permet pas une bonne simulation des fractions molaires de  $CH_4$  et  $C_2H_2$  pour des hautes densités de puissance. La fraction molaire du méthane est surestimée d'un ordre de grandeur et le processus de dissociation n'augmente pas avec le couple pression/ puissance. En conséquence, la fraction molaire de l'acétylène diminue conduisant à une sous-estimation d'un facteur 3 à 270 mbar/ 4000 W.

Comme précédemment, afin d'améliorer la compréhension des processus chimiques dans le plasma, l'influence de la pression et de la puissance sur les fractions molaires des espèces est considérée indépendamment. Les effets de la pression et de la puissance sur les fractions molaires des espèces contenant du carbone sont présentés respectivement sur la Figure III. 9(a) et la Figure III. 9(b).

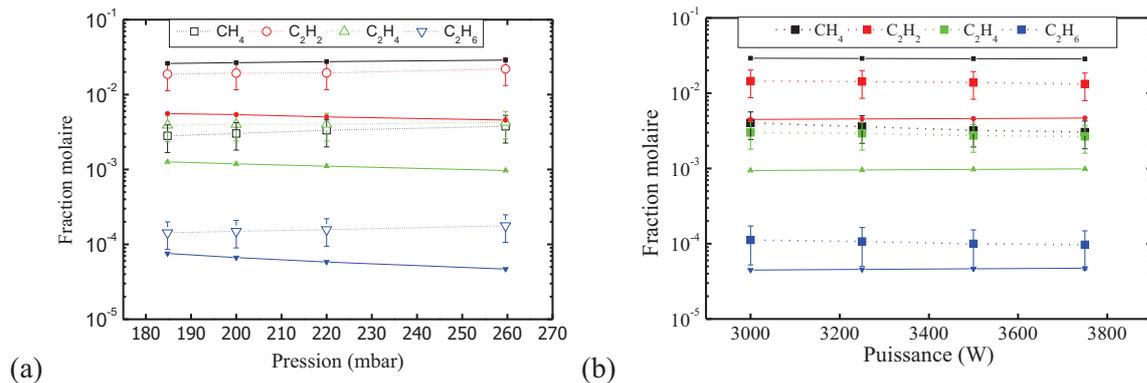


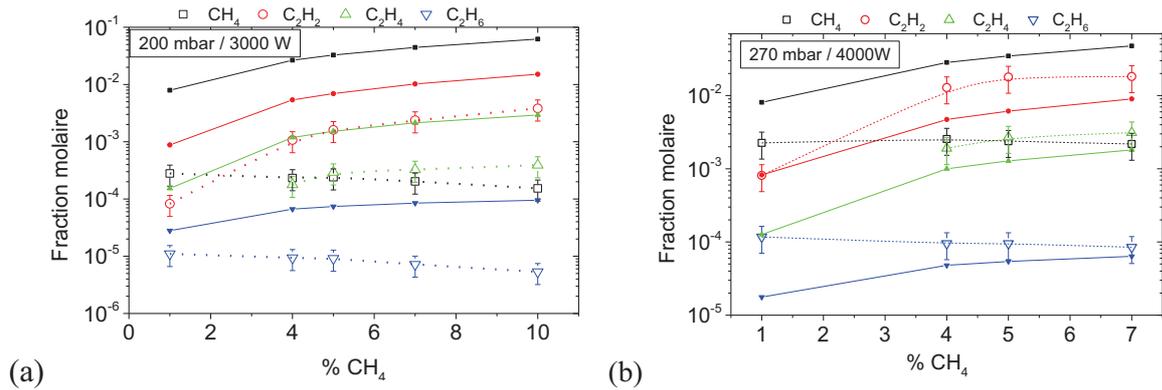
Figure III. 9 : Fractions molaires mesurées et intégrées des espèces contenant du carbone le long du réacteur métallique pour 5% de  $CH_4$  (symboles ouverts) et calculées à partir de la moyenne du modèle 1D radial (symboles pleins liés) en fonction de (a) la pression avec  $p=3000$  W (b) la puissance pour une pression de  $p=270$  mbar

Contrairement aux résultats expérimentaux obtenus à basse pression et puissance (Figure III. 7), la variation de pression (de 185 mbar à 260 mbar) n'a pas d'effet significatif sur les fractions molaires des espèces étudiées ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ) pour une puissance constante de  $P = 3000$  W. Comme précédemment, les valeurs absolues des fractions molaires calculées présentent un écart avec celles mesurées, notamment pour  $CH_4$  et  $C_2H_2$ . Cependant le comportement constant des fractions molaires avec la pression est bien reproduit par le modèle 1D. Pour de telles pressions, les phénomènes diffusifs sont négligeables devant les mécanismes réactionnels, la composition du gaz est donc principalement pilotée par le schéma cinétique. L'augmentation de pression diminue les phénomènes de transport qui restent

toutefois négligeables devant la chimie. Ainsi, contrairement aux conditions de basse pression, les résultats ne sont pas impactés par la mauvaise prise en compte des termes de transport dans le modèle 1D.

Comme nous l'avons obtenu pour une pression de 82 mbar (Figure III. 5), les fractions molaires des espèces présentent un comportement constant en fonction de la puissance micro-onde (à partir de 3000 W à 3750 W). A de telles pressions, les échanges d'énergie sur les modes internes des molécules sont très efficaces, ainsi l'augmentation de puissance micro-onde ne se traduit pas par une augmentation de température. Par conséquent les mécanismes réactionnels restent identiques et les fractions molaires constantes. Cette évolution est parfaitement reproduite par le modèle 1D radial.

Enfin, une étude paramétrique sur l'influence de l'ajout de méthane dans le gaz d'alimentation sur les fractions molaires des espèces étudiées est présentée en Figure III. 10 pour deux conditions de haute pression/ puissance (200 mbar/ 3000 W et 270 mbar/ 4000 W). Pour la première condition, la teneur en méthane varie de 1 à 10% (Figure III. 10(a)), tandis que pour la deuxième condition elle varie de 0% à 7% (Figure III. 10(b)). Au-dessus de cette valeur la formation de suies dans le réacteur métallique est trop importante pour garantir le fonctionnement correct du réacteur. Les évolutions des fractions molaires mesurées pour les deux conditions expérimentales donnent des résultats similaires. Dans les deux cas, lorsqu'on augmente le pourcentage de  $CH_4$  dans le gaz source,  $x_{C_2H_6}$  et  $x_{CH_4}$  diminuent légèrement alors que  $x_{C_2H_4}$  et  $x_{C_2H_2}$  augmentent. Il est également intéressant de noter une inversion de la composante principale de carbone;  $x_{CH_4}$  est supérieur à  $x_{C_2H_2}$  pour 1% de  $CH_4$  alors qu'elle devient inférieure à partir de 2% de méthane. Ce résultat met de nouveau en évidence la conversion efficace de  $CH_4$  en  $C_2H_2$  qui devient plus importante lorsqu'on augmente la teneur en méthane.



(a) Figure III. 10 : Fractions molaires des espèces contenant du carbone intégrées le long du chemin optique mesurées dans le réacteur métallique (symboles ouverts) et calculées à partir de la moyenne du modèle 1D radial (symboles pleins liés) en fonction du pourcentage de méthane pour (a)  $p = 200$  mbar et  $P = 3000$  W (b)  $p = 270$  mbar et  $P = 4000$  W

Les mesures sont également comparées aux moyennes calculées issues du modèle 1D radial (symboles pleins liés), (Figure III. 9). Sans tenir compte des écarts sur les ordres de grandeur qui ont été préalablement discutés, l'évolution de la fraction molaire de  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$  estimée par le calcul est en bon accord avec les mesures. Cependant, des différences existent concernant la variation des fractions molaires de  $CH_4$  et  $C_2H_6$ . Alors que les résultats expérimentaux indiquent une diminution, le modèle prédit une augmentation pour les deux conditions expérimentales. Le modèle ne permet pas de décrire la dépendance de la hiérarchie des espèces carbonées avec le méthane pour les hautes densités de puissance alors qu'un bon accord qualitatif avait été obtenu pour les faibles densités de puissances (Lombardi2005a).

## II.5. Conclusion

Les mesures de la densité des espèces  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  réalisées par TDLAS ont été effectuées dans une large gamme de conditions de pression et de puissance. Ces résultats nous procurent une base solide pour la compréhension des phénomènes dans les réacteurs de dépôt de diamant. Il faut cependant rappeler que ces mesures procurent des valeurs moyennées radialement qui reposent sur les estimations d'une part des longueurs d'absorption de chacune des espèces sondées et d'autre part des températures de gaz de chaque zone sondée. Des erreurs importantes sont donc inévitables. Les mesures ont été systématiquement comparées aux résultats de simulation obtenus avec un modèle 1D radial.

Alors que le modèle est globalement en assez bon accord avec les valeurs expérimentales à faible densité de puissance (ordres de grandeur et variation en fonction de la puissance), des écarts non négligeables ont été observés sur les fractions molaires des espèces contenant du carbone lorsque le couple pression/ puissance est augmenté. En revanche, les évolutions des fractions molaires avec soit la pression soit la puissance se sont avérées être de meilleure qualité pour les conditions de haute densité de puissance.

Ces résultats sont symptomatiques des limitations intrinsèques à un modèle 1D pour prendre en compte correctement les phénomènes de transport. Il apparaît donc nécessaire de développer un modèle géométrique plus complexe permettant une simulation 2D du plasma.

En conséquence, nous consacrons la suite de ce chapitre à présenter les résultats de simulation reposant sur un modèle 2D fluide effectué avec le logiciel Fluent que nous avons utilisé pour la simulation des plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> fonctionnant à haute densité de puissance.

### III. Mise en place du modèle fluide 2D sur la base du logiciel Fluent

La procédure de modélisation du problème sur l'espace de travail ANSYS consiste en trois étapes :

- Préprocesseur : la création de la géométrie et le maillage du domaine,
- Processeur : l'entrée des données des simulations et les conditions aux limites
- Post-processeur : la sortie des résultats des calculs et leur exploitation.

La création de la géométrie et le maillage du domaine seront réalisés avec le logiciel Workbench. Dans cette partie nous précisons aussi les zones où sont définies les conditions aux limites, le type de la condition à préciser et la nature des zones.

La résolution par le processeur se fait en chaque point du maillage, le code de calcul utilisé dans le cadre de ce travail est le code commercial Fluent®. Il repose sur la méthode des volumes finis, détaillée dans le chapitre II, qui consiste à résoudre le bilan local des flux dans un petit volume de contrôle, les valeurs des différentes variables hors les points du maillage sont déterminées par interpolation.

#### III.1.Géométrie

La géométrie utilisée (Figure III. 11) est celle du réacteur métallique présenté dans le chapitre II. Le réacteur présente une géométrie axisymétrique selon un axe "z", ayant pour origine le substrat ( $z = 0$  cm), et pour extrémité la fenêtre en quartz ( $z = 14$  cm). Le réacteur a une hauteur de 20 cm et un diamètre égal à 25 cm. L'entrée du gaz est positionnée en haut du réacteur sur l'axe de symétrie pour  $z=14$  cm et simulée par un petit orifice de 0.25 cm de diamètre. La sortie du gaz est placée en bas du réacteur à  $z=0$  cm par un orifice plus large ayant un diamètre de 2 cm. Les parois du réacteur sont en métal (acier), en haut du réacteur à  $z=14$  cm se trouve un hublot en quartz. Le substrat est à la position  $z=6$  cm et s'étend de  $y=0$  cm à  $y=3$  cm.

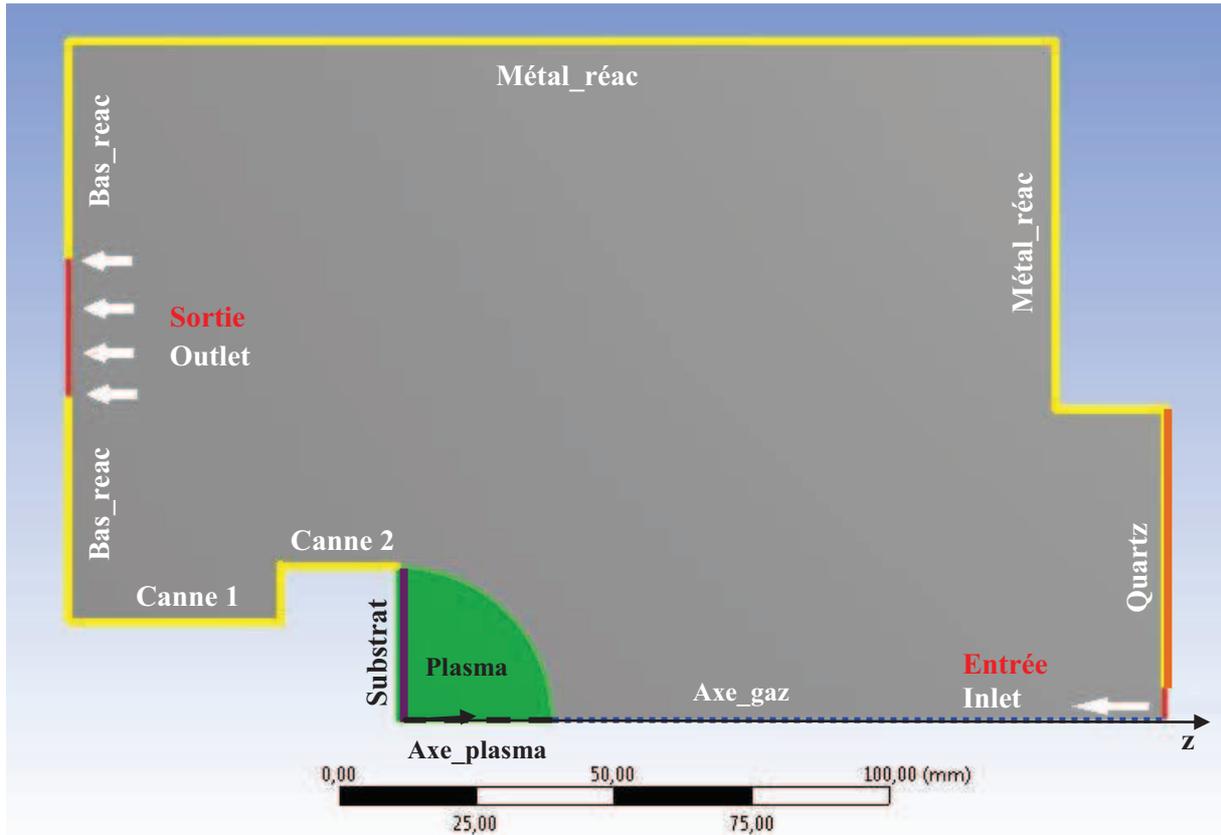


Figure III. 11 : Représentation de la géométrie du réacteur et des domaines de calcul

### III.2. Maillage

La première étape d'une méthode numérique pour l'intégration d'un système d'équations aux dérivées partielles est la discrétisation du domaine. Une étape clé pour faire la modélisation en CFD est donc la création du maillage. Elle est bien connue pour avoir une influence non négligeable sur les résultats.

La structure du maillage défini n'est pas régulière, car dans les zones à forts gradients de température, de concentration ou de vitesse le maillage doit être fin afin de représenter correctement les variations. Dans notre cas d'étude, un maillage carré très fin d'un pas de 0.25 mm a été réalisé au niveau du plasma, et un maillage carré plus large ayant un pas de 1.7 mm est utilisé sur le reste du réacteur (Figure III. 12).

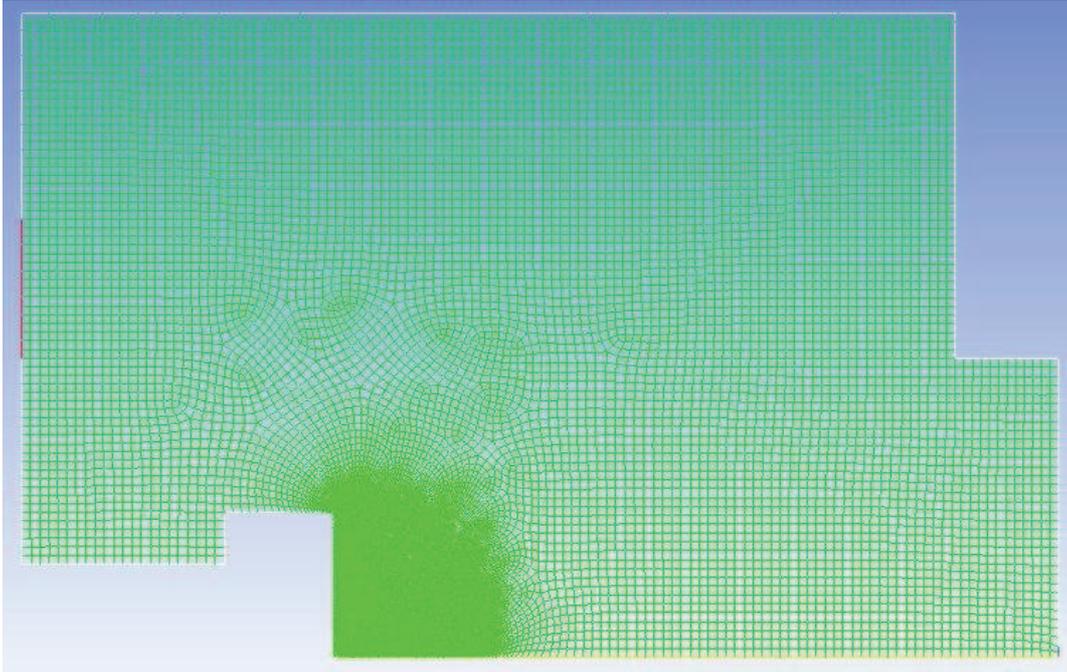


Figure III. 12 : Maillage du réacteur

### III.3. Conditions aux limites

La condition limite d'entrée du gaz est donnée par une condition de débit  $Q$  constant (en sccm, standard centimètre cubes par minute), où la température et la pression sont respectivement  $T_0=273.15$  K et  $P_0=1$  atm, avec une composition de gaz de :  $x_{CH_2}=0.95$ ,  $x_{CH_4}=0.05$ .

La sortie de gaz est caractérisée par une condition limite thermique de 600 K. Les murs métalliques du réacteur, le substrat et le hublot en quartz sont considérés comme des parois ayant des températures imposées de 300 K, 1120 K et 600 K respectivement.

Le Tableau III. 5 regroupe les différentes conditions aux limites adoptées.

Notation	Nature	Conditions limites dynamique	Conditions limites thermique	Composition
Axe_gaz	Axes	-	-	-
Axe_plasma	Axes	-	-	-
Bas_reac	Wall	0	300 K	-
Canne_1	Wall	0	400 K	-
Canne_2	Wall	0	800 K	-
Inlet	Mass flow inlet	7.4 10 <sup>-7</sup> kg/s	350 K	x <sub>H2</sub> = 0.95 x <sub>CH4</sub> = 0.05
Metal_reac	Wall	0	-	-
Outlet	Pressure outlet	-	600 K	-
Quartz	Wall	0	600 K	-
Substrat	Wall	0	1120 K	-

Tableau III. 5 : Conditions limites mises en place pour la simulation

### III.4. Choix des modèles

Cette partie est consacrée à la description des modèles mis en application dans nos simulations. Pour ce faire nous expliquons étape par étape les motivations et les justifications retenues.

#### III.4.1. Modèle hydrodynamique

Le choix du modèle hydrodynamique repose sur le calcul du nombre de Reynolds qui est par définition le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot L}{\mu}$$

Avec  $V$  : est la vitesse caractéristique du fluide (m/s) ;  
 $L$  : est la dimension caractéristique (m) ;  
 $\mu$  : est la viscosité dynamique du fluide (kg/m.s).

Pour nos conditions expérimentales standards (p=200 mbar,  $\Phi=200$  sccm) nous obtenons un nombre de Reynolds  $Re = 0.25$  à partir des valeurs suivantes :  $V = 3 \times 10^{-2}$  m/s,  $D = 25 \times 10^{-2}$  m,  $\rho = 2,7 \times 10^{-3}$  kg.m<sup>-3</sup> et  $\mu = 8,2 \times 10^{-5}$  Pa.s. Cette valeur faible (< 1) justifie le choix du modèle laminaire que nous adoptons dans nos simulations.

#### III.4.2. Modèle réactionnel

La sélection du modèle réactionnel est liée essentiellement d'un côté aux conditions dans lesquelles se déroulent les mécanismes réactifs (régime d'écoulement, pression, vitesse ...) et

d'un second côté à l'ensemble des modèles mis à disposition par la bibliothèque du logiciel Fluent. Le logiciel Fluent dispose d'un modèle appelé « Species transport », qui permet de décrire un écoulement laminaire avec une vitesse de réaction finie (modèle «Laminar Finite Rate»). Ce modèle est adopté dans le cadre de la simulation des écoulements réactifs en régime laminaire, il calcule le terme source chimique en se reposant sur l'équation d'Arrhenius et peut être accepté pour des faibles fluctuations turbulentes si la réaction chimique est lente.

### III.5. Terme source et densité de puissance

A haute densité de puissance, rappelons que les processus dans le plasma sont principalement régis par des processus collisionnels entre particules lourdes (Gicquel 2001), (Hassouni 2010), (Gicquel 2012) qui sont donc fortement dépendants de la température du gaz.

La partie la plus importante pour la simulation du plasma est donc 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 de dépôt de diamant.

La densité de puissance micro-onde est représentée par un terme source injecté dans une demi-sphère au-dessus du substrat (Figure III. 11). La distribution de la puissance est modélisée par une gaussienne 2D ( $1/4$  de sphère avec une symétrie axiale) déterminée à partir d'expériences de spectroscopie d'émission mesurant l'intensité d'une raie d'argon (Hassouni1998), (Derkaoui2012), (Gicquel2012), (Derkaoui2014) (décrit dans le chapitre I - V.3). Ce moyen permet de simuler de façon réaliste le profil de puissance micro-onde couplée au plasma.

Sur la Figure III. 11 est présenté le profil de densité de puissance obtenu à partir d'une mesure sur la raie d'argon et utilisé dans le modèle 1D (a) et les termes sources injectés à l'entrée du modèle 2D fluide (b) pour la condition 200 mbar/ 3000 W.

Cette gaussienne est introduite dans le logiciel Fluent à l'aide d'un modèle UDF (User-Defined Functions) codé en langage C, chargé et compilé par le solveur Fluent.

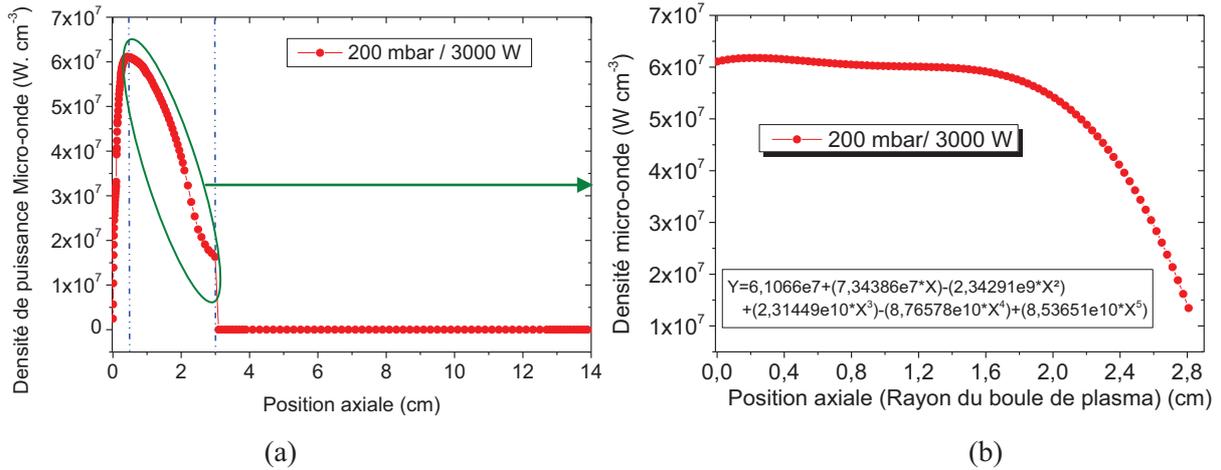


Figure III. 13 : Profils de densité de puissance injectée dans le modèle 1D plasma (a) et dans le modèle 2D fluide (b), 200 mbar/ 3000 W

Sur la Figure III. 12 est représenté le terme source de dépôt d'énergie dans le plasma pour une condition de calcul 200 mbar/ 3000 W.

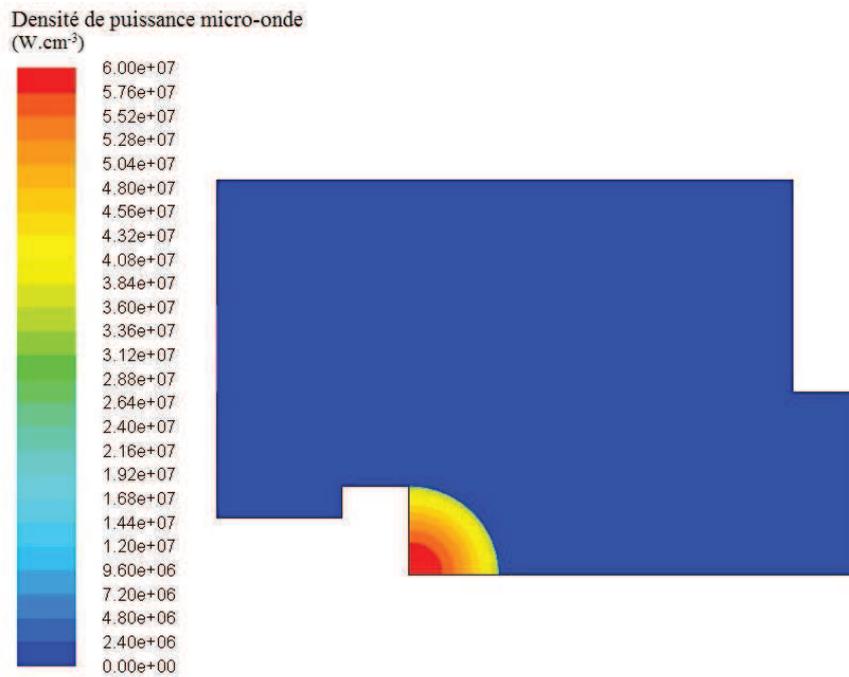


Figure III. 14: Répartition du dépôt d'énergie (W. cm<sup>-3</sup>) pour 200 mbar/ 3000W

### III.6. Schémas réactionnels

Pour ce travail, nous avons besoin de décrire les mécanismes réactionnels en volume mais également à la surface des différentes parois constituant le domaine d'étude. Nous avons choisi de simuler les mécanismes réactionnels en volume par deux schémas cinétiques différents qui ont été précédemment utilisés au laboratoire : le premier schéma cinétique est celui couramment utilisé au LSPM dans le code 1D H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Hassouni 1998) et validé à basse densité de puissance tandis que le deuxième est le modèle cinétique M4 issu des travaux effectués dans le cadre de la thèse de A. Mesbahi (Mesbehi2013). Notons que ces deux modèles reposent sur des travaux effectués par des chercheurs relevant du domaine de la combustion. Rappelons, par ailleurs, que les réactions faisant intervenir les électrons ne sont pas prises en compte car elles sont négligeables à haute densité de puissance pour ce qui concerne la cinétique des espèces lourdes (haute pression/ haute puissance).

Pour les deux schémas cinétiques, la constante de vitesse est calculée à l'aide de la loi d'Arrhenius  $k = A.T^n \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$  où  $R$  est la constante du gaz parfait et  $T$  la température de gaz. La mise en place des schémas réactionnels se fait soit en intégrant les mécanismes dans FLUENT, soit à l'aide du module CHEMKIN.

#### III.7.1. Modèle cinétique 60R issu du code 1D

Le premier schéma cinétique utilisé pour cette étude est celui couramment utilisé au LSPM et notamment dans le code 1D H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Hassouni1998) dont nous avons présenté les résultats dans le paragraphe précédent. Notons que les réactions faisant intervenir les électrons ne sont pas prises en compte car elles sont négligeables vis à vis de la chimie en plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> fonctionnant à haute densité de puissance (Tableau A.I.1 et Tableau A.I.2).

Le modèle cinétique comprend 60 réactions (Tableau A.I.1 et Tableau A.I.2) permettant de décrire la chimie des 15 espèces suivantes :

H, H<sub>2</sub>,

C, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>\*, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>,

C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

### III.6.2. Modèle cinétique 43R issu de CHEMKIN

Le deuxième schéma cinétique est le modèle cinétique M4 présenté dans la thèse de A. Mesbahi (Mesbehi2013). Ce modèle provient du logiciel CHEMKIN (Farhat 1997). Ce modèle contient les 15 mêmes espèces et 43 réactions, il ne tient pas compte de la contribution électronique. Les réactions du schéma cinétique utilisé dans nos simulations sont présentées dans l'Annexe II (Tableau A-II-1).

### III.6.3. Réactions de surface

Dans le modèle cinétique réactionnel, les réactions de surface sont prises en compte.

Un premier modèle cinétique chimique qui décrit la croissance du diamant pour un mélange gazeux H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a été proposé par Harris *et al.* (Harris1990), (Harris1992), (Harris 1993). 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 saturées 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 est réalisée avec un atome de H saturant une liaison pendante adjacente (voir Figure III. 15). 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 (Harris1990), (Mesbehi2013).

Cette cinétique de surface qui comprend 8 espèces et 19 réactions (Tableau III. 6) a été prise en compte dans le modèle pour simuler l'effet de la surface de diamant en croissance. Ceci permet de décrire de façon plus précise la consommation des espèces à la surface.

A l'aide des deux réactions :



où « M » est le radical CH<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub> liée en surface, « R » correspond à un électron non apparié et « DMD » représente le diamant,

Nous pouvons ainsi accéder directement à une masse de diamant déposé par unité de temps en kg/m<sup>2</sup>s.

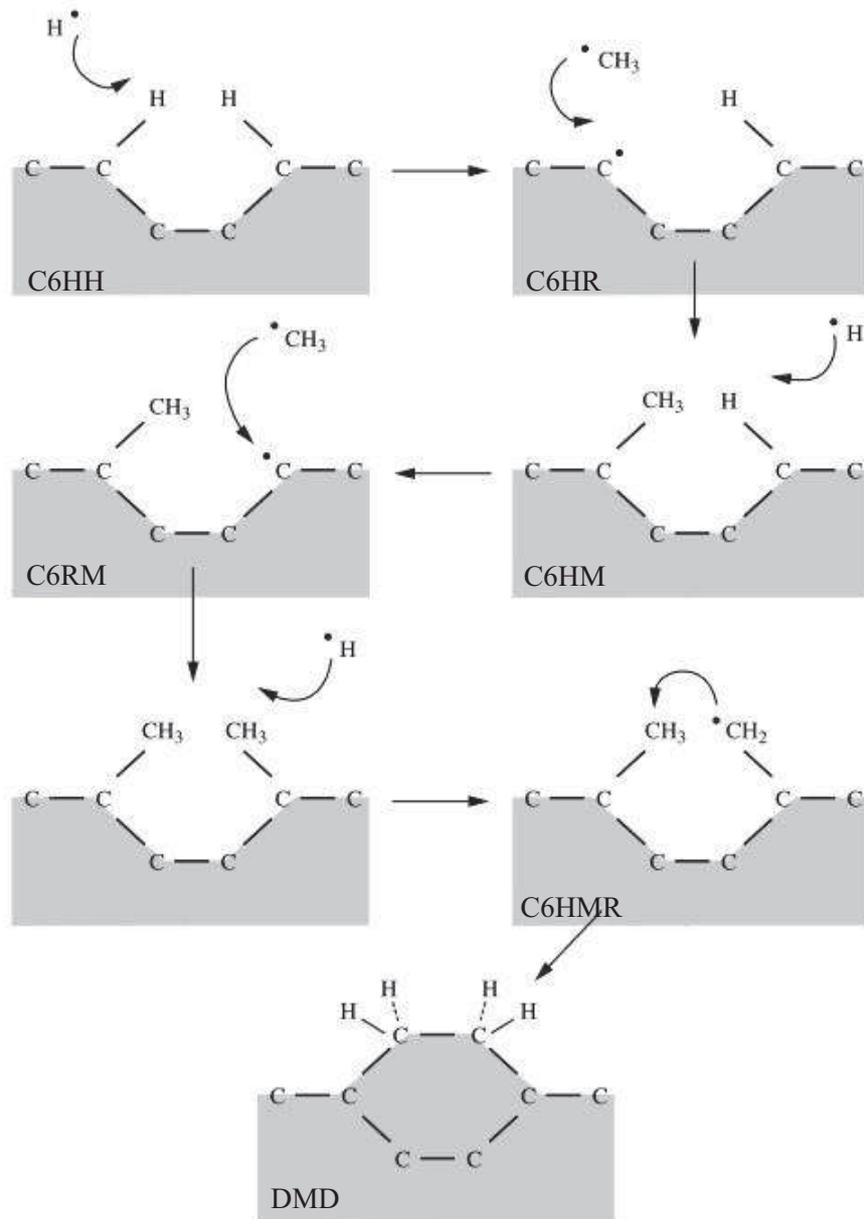


Figure III. 15 : Configuration de surface impliquée dans l'incorporation du radical méthyle (Harris1990), (May 2000)

N°	Réactions ( $k = A.T^n \cdot \exp(-E_a/k_B T)$ )	A [ $m^3 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$ ou $m^6 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-2}$ ]	n	E <sub>a</sub> [K]
1	C <sub>6</sub> HH + H ↔ C <sub>6</sub> HR + H <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>8</sup>	0.0	7300
2	C <sub>6</sub> HH+H↔ C <sub>6</sub> RH+ H <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>8</sup>	0.0	7300
3	C <sub>6</sub> HM+H↔C <sub>6</sub> RM+ H <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>8</sup>	0.0	0.0
4	C <sub>6</sub> HM+H↔ C <sub>6</sub> HMR+ H <sub>2</sub>	2.8 × 10 <sup>1</sup>	2.0	7700
5	C <sub>6</sub> HR +H↔C <sub>6</sub> HH	1.0× 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0
6	C <sub>6</sub> RH+H↔C <sub>6</sub> HH	1.0× 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0
7	C <sub>6</sub> RM+H↔C <sub>6</sub> HM	1.0× 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0
8	C <sub>6</sub> HMR+H↔C <sub>6</sub> HM	1.0× 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0
9	C <sub>6</sub> HMR↔C <sub>6</sub> RM	1.0 × 10 <sup>8</sup>	0.0	0.0
10	C <sub>6</sub> HR↔C <sub>6</sub> RH	1.0 × 10 <sup>8</sup>	0.0	0.0
11	C <sub>6</sub> HR+ CH <sub>3</sub> ↔C <sub>6</sub> HM	5.0 × 10 <sup>6</sup>	0.0	0.0
12	C <sub>6</sub> RR + CH <sub>3</sub> ↔C <sub>6</sub> RM	5.0 × 10 <sup>6</sup>	0.0	0.0
13	C <sub>6</sub> HMR + H ↔C <sub>6</sub> HR + CH <sub>3</sub>	3.0× 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0
14	C <sub>6</sub> HMR + H ↔ C <sub>6</sub> HH + DMD + H <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>8</sup>	0.0	7300
15	C <sub>6</sub> RM + H ↔ C <sub>6</sub> HH + DMD + H <sub>2</sub>	2.8 × 10 <sup>1</sup>	2.0	7700
16	C <sub>6</sub> HR + H ↔C <sub>6</sub> RR + H <sub>2</sub>	1.3 × 10 <sup>8</sup>	0.0	7300
17	C <sub>6</sub> RH + H ↔C <sub>6</sub> RR + H <sub>2</sub>	4.5	2.0	5000
18	C <sub>6</sub> RR + H ↔ C <sub>6</sub> HR	1.0 × 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0
19	C <sub>6</sub> RR + H ↔ C <sub>6</sub> RH	1.0 × 10 <sup>7</sup>	0.0	0.0

Tableau III. 6 : Réactions de surface prises en compte dans les simulations (Harris1990)

## IV. Comparaison modèle 1D plasma - modèle 2D avec le même schéma cinétique (60R)

Nous avons mis en évidence précédemment que les calculs moyennés radialement issus du modèle 1D ne permettaient pas de reproduire parfaitement les mesures de densités réalisées par TDLAS à haute densité de puissance. Une des limitations évoquées concernaient les approximations intrinsèques à la géométrie 1D simplifiée de la simulation, en particulier sur le transport. Le travail réalisé sur le logiciel Fluent permet de simuler une géométrie 2D de façon assez confortable. Ainsi cette partie propose d'étudier l'influence de la géométrie en comparant les résultats obtenus avec le calcul 1D présentés précédemment et un calcul fluide 2D effectué sous le logiciel Fluent, en considérant le même schéma cinétique pour les espèces lourdes (60R). Les conditions étudiées simulent un plasma  $H_2/CH_4$  fonctionnant à haute densité de puissance. Afin de raisonner sur les mêmes grandeurs, la comparaison entre les deux modèles est réalisée en représentant les différentes variables le long de l'axe de symétrie du réacteur (du porte-substrat au hublot en quartz), ainsi on raisonne en termes de distribution spatiale et non sur des valeurs moyennés radialement.

### IV.1. Température de gaz

Les profils de température de gaz le long de l'axe de symétrie calculés à 200 mbar/ 3000 W, 5%  $CH_4$  obtenus avec le modèle 1D axial plasma et le modèle 2D fluide avec le schéma cinétique 60R sont présentés sur la Figure III. 16.

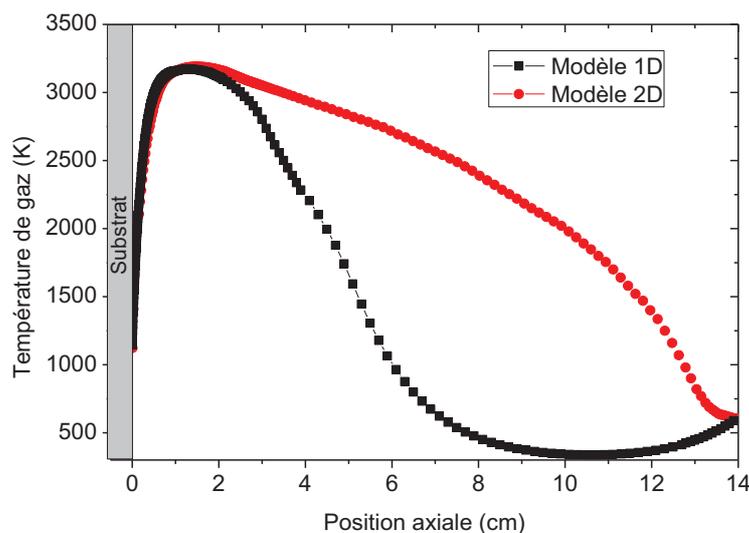


Figure III. 16 : Profils axiaux de température de gaz le long de l'axe de symétrie pour 200 mbar/ 3000 W et 5%  $CH_4$  calculés avec le modèle 1D plasma et le modèle 2D fluide (schéma 60R)

La température de gaz est contrainte par les conditions aux limites qui imposent une température égale à 1120 K à la surface du substrat de diamant ( $z=0$  cm) et 600 K au niveau du hublot supérieur ( $z = 14$  cm).

Bien que nous ayons utilisé le même schéma cinétique, nous remarquons que le profil de température de gaz calculé par le modèle 2D est très différent de celui calculé par le modèle 1D. Dans le cœur du plasma et à l'interface plasma/ surface, les deux modèles conduisent à une même description de la température sur la zone proche du substrat ( $z < 1.6$  cm). La composition du gaz dans cette zone où la température est élevée est principalement régie par les mécanismes réactionnels (en volume ou en surface), les phénomènes de transport étant négligeables. En revanche, dans la zone définie par  $z > 3.5$  cm, les profils de température calculés par les deux modèles sont très différents, sauf à la paroi ( $z=14$  cm) où la température de paroi est imposée. Ces résultats mettent en évidence les limitations du modèle 1D qui ne prend pas en compte les termes de convection et qui présentent une limitation sur la description de la diffusion.

Sur la Figure III. 17 est présentée une cartographie 2D de la température de gaz calculée à l'aide du modèle 2D fluide. Nous pouvons remarquer que la distribution de température ne présente pas de symétrie sphérique contrairement à la densité de puissance injectée. La distribution de température s'étend beaucoup plus vers la zone supérieure du réacteur que vers les parois latérales. L'entrée de gaz se faisant en haut de réacteur sur l'axe de symétrie à  $z=14$  cm et la sortie en bas de réacteur à  $z=0$  cm, ce phénomène n'est donc pas imputable à un phénomène de convection forcée liée à l'injection de gaz dans le réacteur. Cette distribution est justifiée par le profil 2D des vecteurs vitesses dans le réacteur, qui présentent un tourbillon au centre du réacteur avec des vecteurs vitesses dirigés vers la zone supérieure du réacteur (Figure III. 18) ce qui assure donc un transport efficace de la chaleur vers la partie haute du réacteur.

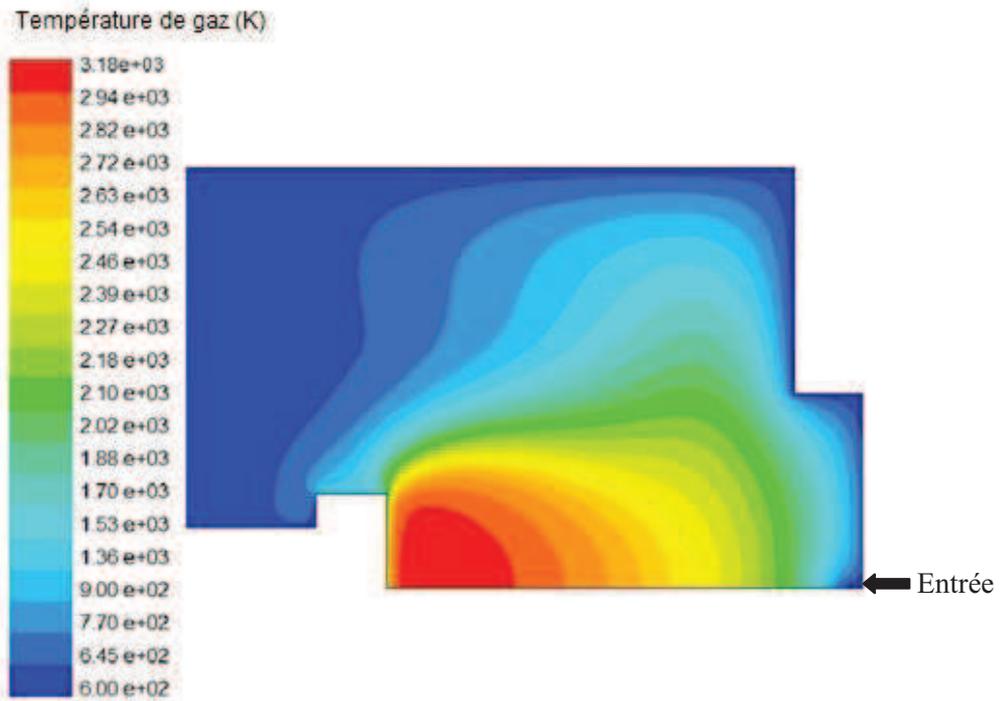


Figure III. 17 : Présentation 2D de la température de gaz (K) calculée avec le modèle fluide 2D (60R) à 200 mbar/ 3000 W, 5%  $CH_4$

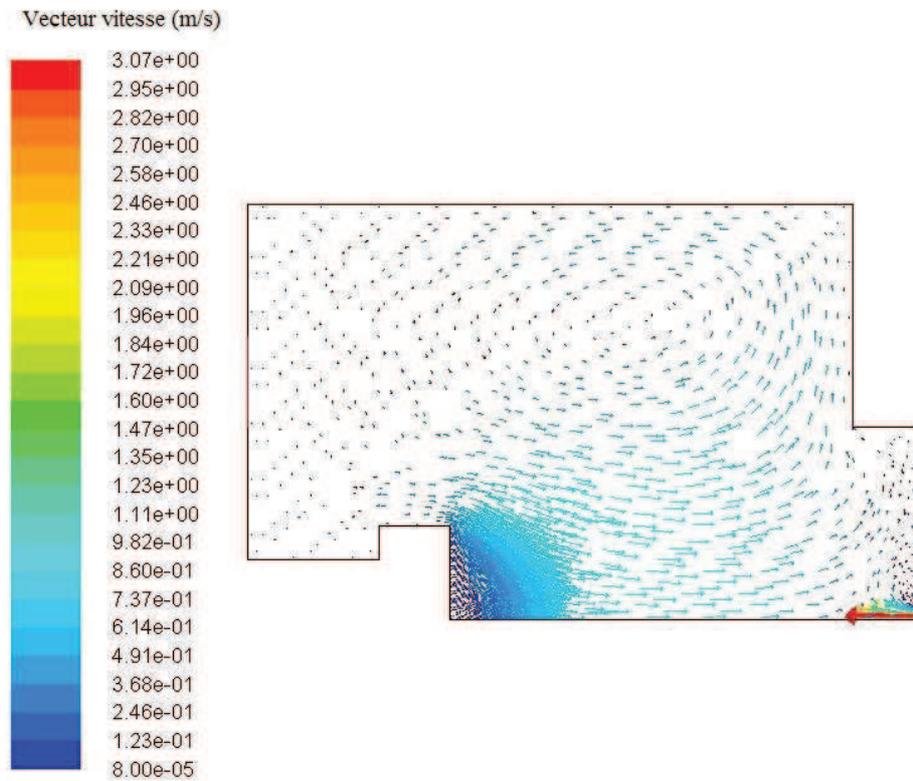


Figure III. 18 : Présentation 2D des vecteurs vitesses

## IV.2. Profils des espèces hydrogénées et hydrocarbonées

Les profils des fractions molaires de l'hydrogène atomique et des espèces à un seul atome de carbone ainsi que de la température de gaz à 200 mbar/ 3000 W et 5%  $CH_4$  calculées avec le modèle 1D plasma sont présentées sur la Figure III. 16(a) et avec le modèle 2D fluide sur la Figure III. 19 (b).

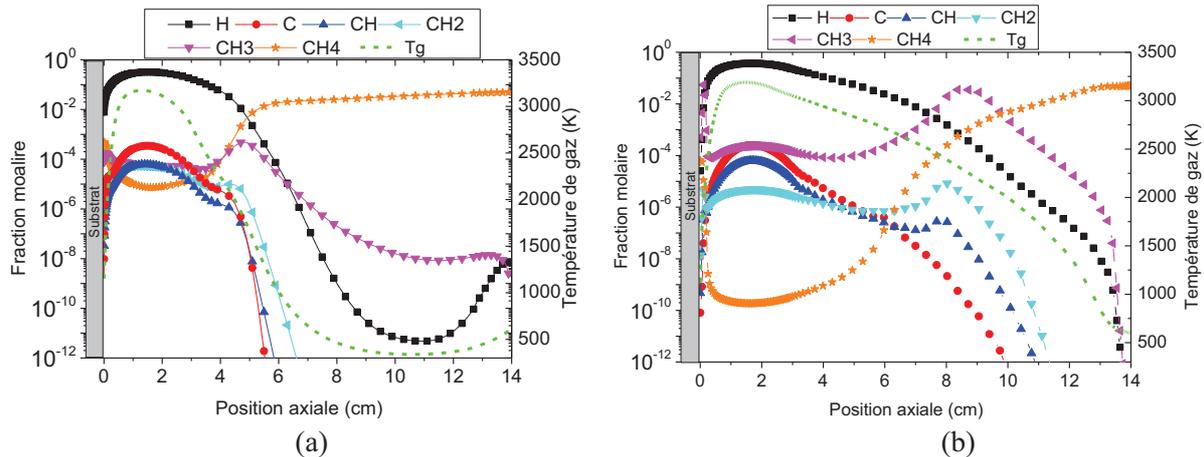


Figure III. 19 : Profils axiaux de l'hydrogène atomique, des espèces carbonées C1 et de la température de gaz pour 200 mbar/ 3000 W et 5%  $CH_4$  calculées avec (a) le modèle 1D plasma et (b) le modèle 2D fluide (60R)

Les profils de fractions molaires des espèces présentent le même comportement, à savoir ils sont contraints par l'évolution de la température de gaz. La comparaison entre les deux modèles montre que les profils des espèces sont assez similaires à l'intérieur de la zone plasma ( $z < 3$  cm) mais elle présente des variations non négligeables sur les valeurs de certaines fractions molaires. Bien que l'hydrogène atomique soit l'espèce majoritaire dans le plasma quel que soit le modèle utilisé, nous constatons que la hiérarchie des espèces en termes de fractions molaires au cœur de plasma (distance du substrat = 1.6 cm,  $T_g=3170$  K) n'est pas la même avec les deux modèles :

- pour le modèle 1D fluide  $x_H \gg x_C > x_{CH_2} \approx x_{CH_3} \approx x_{CH} > x_{CH_4}$
- pour le modèle 2D plasma  $x_H \gg x_C \approx x_{CH_3} > x_{CH} > x_{CH_2} > x_{CH_4}$

Dans le cœur du plasma à  $z = 1.6$  cm du substrat, les fractions molaires des espèces sont présentées dans le Tableau III. 8. Nous observons des valeurs assez similaires pour les espèces H, C, CH mais des différences très significatives apparaissent pour les espèces  $CH_2$  et  $CH_4$  et  $CH_3$  (le modèle 2D estime une fraction molaire du méthyle 4 fois plus grande). Dans

le modèle 2D et à 1,6 cm du substrat de diamant, le système réactionnel est déplacé vers la production de CH<sub>3</sub> alors que toutes les espèces mono-carbonées ont des fractions molaires plus faibles. Corrélativement, on observe une production très importante de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (facteur 27) et de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (facteur 5) avec le code 2D alors que toutes les autres espèces bicarbonées diminuent (Tableau III. 5).

	Espèces	Modèle 1D plasma	Modèle 2D fluide (60R)	Modèle 2D/Modèle 1D
1 mm de la surface	H	$5 \times 10^{-2}$	$6.8 \times 10^{-3}$	0.13
	C	$1.5 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-8}$	$2.6 \times 10^{-3}$
	CH	$2 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-7}$	0.16
	CH <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-6}$	0.45
	CH <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-2}$	337
	CH <sub>4</sub>	$1.7 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-2}$
1.6 cm de la surface	H	0.32	0.36	1.1
	C	$3.5 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$	0.68
	CH	$6.2 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-5}$	0.98
	CH <sub>2</sub>	$5.1 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-6}$	0.09
	CH <sub>3</sub>	$5.5 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-4}$	4.2
	CH <sub>4</sub>	$7.5 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-5}$
8 cm de la surface	H	$1.6 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^5$
	C	$1.4 \times 10^{-37}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{28}$
	CH	$2.6 \times 10^{-24}$	$2.6 \times 10^{-7}$	$10^{17}$
	CH <sub>2</sub>	$3.5 \times 10^{-17}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{11}$
	CH <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^4$
	CH <sub>4</sub>	$2.5 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$10^{-2}$

Tableau III. 7: Comparaison des fractions molaires de C, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> pour les modèles 1D et 2D (60 R) à 200 mbar/ 3000 W à 1 mm, 1.6 cm et 8 cm de la surface de substrat

A l'interface plasma/ surface (à 1 mm de la surface de substrat), les fractions molaires calculées avec le modèle 2D fluide des espèces H, CH et CH<sub>2</sub> sont relativement similaires à celles obtenues avec le modèle 1D plasma. Par contre, nous pouvons noter un fort accroissement de la fraction molaire du radical CH<sub>3</sub>, qui est multipliée par un facteur 337, au détriment de CH<sub>4</sub> qui est divisé par un facteur 17. Bien que les profils de température de gaz soient très proches, la valeur de T<sub>g</sub> calculée par le modèle 2D à 1 mm est de 100 K supérieure à celle du modèle 1D. Notons également que la position du maximum de fraction molaire n'est pas exactement le même (Tableau III.4).

De plus, dans la zone périphérique du plasma, le profil de température de gaz est plus large avec le modèle 2D fluide, ce qui a un effet sur l'évolution des fractions molaires des espèces. Dans cette dernière région du réacteur, les phénomènes de transport deviennent prépondérants devant les processus chimiques pour certaines espèces, notamment pour le modèle 1D puisque la température diminue fortement. Pour le modèle 1D plasma la diminution de température est réalisée entre 5 cm et 6 cm alors qu'elle intervient plus loin et de façon plus progressive dans le cas du calcul avec le modèle 2D fluide. Ainsi pour ce dernier cas, les fractions molaires des espèces présentes dans le plasma restent très significatives jusqu'à environ 8 cm ce qui n'est pas le cas pour les espèces simulées par le code 1D. Par exemple, pour  $z=8$  cm, la fraction molaire d'hydrogène est égale à  $1.5 \times 10^{-3}$  avec le modèle 2D ( $T_g=2500$  K) alors qu'elle est de  $1.6 \times 10^{-9}$  avec le modèle 1D ( $T_g=500$  K). La fraction molaire du méthane quant à lui passe de  $2.5 \times 10^{-4}$  en 2D à  $2.5 \times 10^{-2}$  en 1D.

Les profils de fraction molaire du méthane décrivent : (i) une décomposition très importante (supérieure à 98 %) dans la zone de décharge qui est plus élevée dans le cas de calcul avec le modèle 2D fluide, là où les températures de gaz dépassent 3000 K, et (ii) une recombinaison dans les zones plus froides, près des surfaces métalliques et de la surface de diamant.

Le profil axial de CH<sub>3</sub> est, tout comme cela est montré dans le calcul avec le modèle 1D plasma, principalement contrôlé par les profils de température de gaz et d'hydrogène atomique. Ceci est dû à l'équilibre rapide  $\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  (R85), dont les températures d'inversion sont données dans le Tableau III. 8. Les deux modèles présentent effectivement la même évolution du profil de fraction molaire à proximité du substrat, à savoir un maximum près de la surface (dont la position dépend du schéma cinétique) pour lequel le modèle 2D estime une valeur 294 fois plus grande que celle obtenue avec le modèle 1D (Tableau III.4). Les deux modèles conduisent à la quasi-disparition de CH<sub>3</sub> dans le cœur du plasma en raison des très fortes températures de gaz. A la périphérie du plasma, nous observons un deuxième maximum de fraction molaire dans les deux cas mais le modèle 2D le place plus loin du plasma ( $z=8$  cm) que le modèle 1D ( $z=4$  cm). A cette position également le modèle 2D conduit à une valeur plus importante de la fraction molaire de CH<sub>3</sub> (Tableau III. 8).

	Modèle 1D Plasma	Modèle 2D fluide
Inversion de CH <sub>3</sub> à proximité de la surface	T = 1822 K	T = 2000 K
	x <sub>CH<sub>3</sub></sub> = 1.7×10 <sup>-4</sup>	x <sub>CH<sub>3</sub></sub> = 5×10 <sup>-2</sup>
	z = 0.085 cm	z = 0.105 cm
Inversion de CH <sub>3</sub> en dehors du plasma	T = 1877 K	T = 2286 K
	x <sub>CH<sub>3</sub></sub> = 4.7×10 <sup>-4</sup>	x <sub>CH<sub>3</sub></sub> = 4×10 <sup>-2</sup>
	z = 4.7 cm	z = 8.54 cm

Tableau III. 8 : Température d'inversion de CH<sub>3</sub>

### IV.3. Profils des espèces C<sub>2</sub>Hy

Les fractions molaires des espèces à deux atomes de carbone ainsi que la température de gaz à 200 mbar/ 3000 W et 5% CH<sub>4</sub> calculées à l'aide du modèle 1D plasma sont présentées sur la Figure III. 20(a) et avec le modèle 2D fluide sur la Figure III. 20(b).

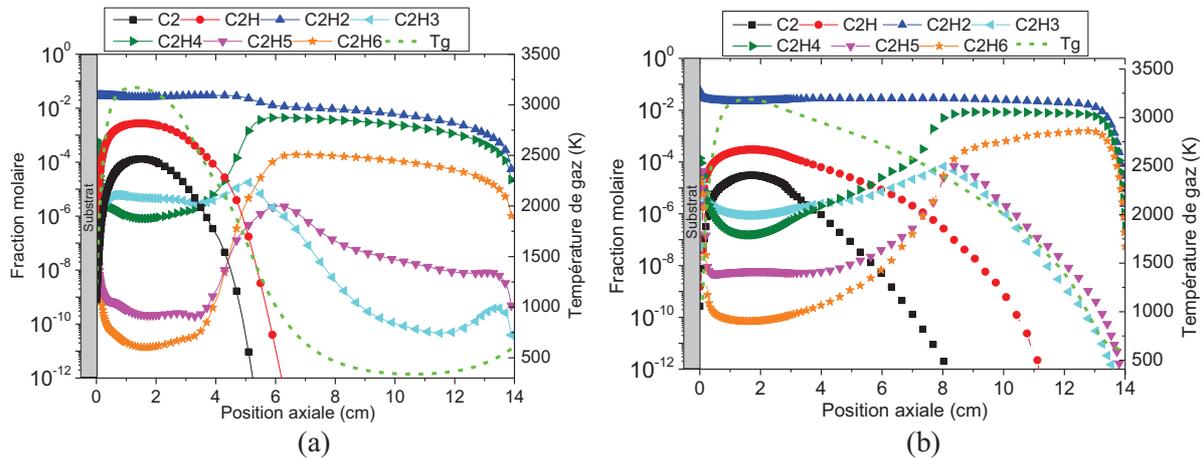


Figure III. 20 : Profils axiaux des espèces carbonées en C<sub>2</sub> et de la température de gaz pour 200 mbar/ 3000 W et 5% CH<sub>4</sub> calculées avec (a) le modèle 1D plasma et (b) le modèle 2D fluide (60R)

Quel que soit le modèle utilisé C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est la principale espèce contenant du carbone dans la décharge. Au cœur du plasma, la hiérarchie des espèces avec deux atomes de carbones est la même dans les deux cas :  $x_{C_2H_2} > x_{C_2H} > x_{C_2} > x_{C_2H_3} > x_{C_2H_4} > x_{C_2H_5} > x_{C_2H_6}$ . L'allure des profils des fractions molaires au cœur du plasma est assez similaire pour les deux calculs. Cette tendance est justifiée par le comportement du profil de température de gaz qui est presque identique pour les deux modèles dans la zone  $z < 1.6$  cm (Figure III. 16).

Dans le cœur du plasma à 1.6 cm du substrat les valeurs des fractions molaires des espèces sont présentées dans le Tableau III. 5. L'espèce majoritaire dans l'ensemble du réacteur est l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), avec des fractions molaires de l'ordre de  $2 \times 10^{-2}$  dans le centre de la décharge pour les deux modèles (1D et 2D). Les autres espèces présentent des variations plus

importantes selon le modèle utilisé, entre un facteur 4 pour C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et un facteur 27 pour C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. L'éthane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) est l'espèce ayant la plus faible fraction molaire dans le plasma environ 1.4×10<sup>-11</sup> pour le modèle 1D et 7×10<sup>-11</sup> pour le modèle 2D, et augmente hors de la zone la plus chaude de la décharge avec une pente plus importante par le calcul 1D.

Nous observons que la fraction molaire des espèces C<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H devient plus importante au cœur du plasma à cause de l'augmentation de la température du gaz qui favorise le processus de déshydrogénation. Les espèces C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> jouent un rôle important dans les réactions d'équilibres partiels avec les espèces stables, leur comportement est similaire.

	Espèces	Modèle 1D Plasma	Modèle 2D fluide (60R)	Modèle 2D/ Modèle 1D
<b>1 mm de la surface</b>	C <sub>2</sub>	6×10 <sup>-8</sup>	4×10 <sup>-8</sup>	0.66
	C <sub>2</sub> H	2×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-6</sup>	0.09
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3×10 <sup>-2</sup>	3.2×10 <sup>-2</sup>	1.1
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1×10 <sup>-5</sup>	1.8×10 <sup>-5</sup>	1.8
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.6×10 <sup>-5</sup>	3.2×10 <sup>-5</sup>	0.9
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.8×10 <sup>-9</sup>	4.5×10 <sup>-5</sup>	7.7×10 <sup>3</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8×10 <sup>-9</sup>	5.6×10 <sup>-6</sup>	700
<b>1.6 cm de la surface</b>	C <sub>2</sub>	1.3×10 <sup>-4</sup>	2.9×10 <sup>-5</sup>	0.22
	C <sub>2</sub> H	2.7×10 <sup>-3</sup>	2.9×10 <sup>-4</sup>	0.1
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.6×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-2</sup>	0.85
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	4.8×10 <sup>-6</sup>	8.7×10 <sup>-7</sup>	0.18
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	8.2×10 <sup>-7</sup>	1.5×10 <sup>-7</sup>	0.18
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.2×10 <sup>-10</sup>	5.9×10 <sup>-9</sup>	26.8
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.4×10 <sup>-11</sup>	7.0×10 <sup>-11</sup>	5
<b>8 cm de la surface</b>	C <sub>2</sub>	2.8×10 <sup>-23</sup>	2×10 <sup>-12</sup>	7 10 <sup>10</sup>
	C <sub>2</sub> H	3.3×10 <sup>-22</sup>	2.7×10 <sup>-7</sup>	8 10 <sup>14</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9×10 <sup>-3</sup>	2.8×10 <sup>-2</sup>	3
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2.9×10 <sup>-9</sup>	6.7×10 <sup>-5</sup>	2.3 10 <sup>4</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3.6×10 <sup>-3</sup>	5×10 <sup>-3</sup>	1.4
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10 <sup>-7</sup>	2.5×10 <sup>-5</sup>	2.5 10 <sup>2</sup>
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.6×10 <sup>-4</sup>	3×10 <sup>-5</sup>	0.18

Tableau III. 9 : Comparaison des fractions molaires de C<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour les modèles 1D et 2D (60R) à 200 mbar/ 3000 W à 1 mm, 1.5 cm et 8 cm de la surface de substrat

En revanche, dans la zone définie par z > 4 cm, les profils de toutes les espèces hydrocarbonées à deux atomes de carbone dans le cas du calcul numérique 2D sont plus étendus (entre 4 - 8 cm). Ceci est la conséquence du profil de la température de gaz qui

présente le même élargissement dans cette zone. Ainsi les valeurs calculées à  $z = 8$  cm par le modèle 2D donne des valeurs plus importantes pour l'ensemble des espèces sauf pour  $C_2H_6$ .

A l'interface plasma/surface les valeurs des fractions molaires calculées par les deux modèles sont proches pour les espèces  $C_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$  et  $C_2H_4$ . On notera en particulier le très bon accord obtenu sur l'acétylène qui est l'espèce carbonée majoritaire à proximité de la surface.

En revanche les profils des fractions molaires de certaines espèces à deux atomes de carbone présentent un comportement différent pour les deux modèles. Les profils de  $C_2H_5$  et  $C_2H_6$  présentent une augmentation suivie d'une diminution à proximité de la surface de diamant. Ainsi les valeurs des fractions molaires de ces espèces sont plus grandes de 2 à 3 ordres de grandeur avec la simulation en 2D par rapport à celles issues du calcul 1D plasma. Cette différence s'explique facilement par le fait que le modèle de croissance de diamant appliqué dans le modèle 2D (donc de consommation des espèces carbonées) n'est pas pris en compte dans le modèle 1D plasma.

#### IV.4. Validation expérimentale du modèle 2D (60 réactions)

Les mesures par TDLAS des fractions molaires de  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  sont représentées sur la Figure III. 21 en fonction de différents couples pression/ puissance, allant de 25 mbar/ 600 W à 270 mbar/ 4000 W avec 5 % de méthane introduit dans le gaz d'alimentation. Les résultats obtenus à partir des valeurs moyennées radialement du modèle 2D fluide (R60) sont présentées sur la Figure III. 21.

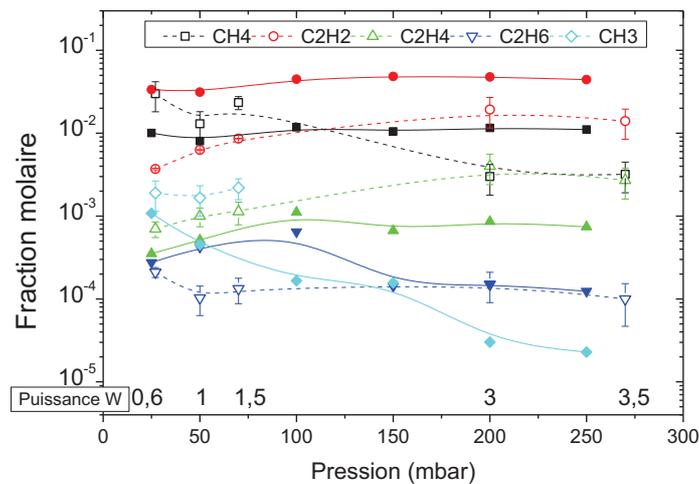


Figure III. 21 : Fractions molaires des espèces contenant du carbone en fonction du couple puissance/ pression obtenues dans le réacteur métallique à 5%  $CH_4$  mesurées et intégrées le long du chemin optique (symboles ouverts) et calculées à partir de la moyenne radiale du modèle 2D fluide 60R (symboles pleins liés)

L'influence de la densité de puissance sur les fractions molaires des espèces mesurées est bien reproduite par le modèle fluide 2D, excepté pour le méthyle dont la fraction molaire reste constante expérimentalement à bas couple pression/puissance. La comparaison entre les résultats issus du modèle 2D et les mesures expérimentales montre qu'ils sont en bon accord pour ce qui concerne les basses densités de puissance, sauf en ce qui concerne l'acétylène qui est surestimé d'un ordre de grandeur. A faible densité de puissance, la fraction molaire de CH<sub>3</sub> est sous-évaluée par le calcul d'un facteur 1 à 10 tout comme celle de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> qui est plus grande d'un facteur 2 à 4 à celle mesurée. De la même façon, le travail précédent réalisé sur le modèle 1D montrait, à basse densité de puissance, un accord acceptable avec l'expérience pour toutes les espèces sauf pour le méthane pour lequel le calcul surestimait les fractions molaires d'un ordre de grandeur à haute pression/ puissance (Figure III. 8).

A plus haute densité de puissance, comme pour le code 1D plasma, on observe un moins bon accord avec l'expérience. Le Tableau III. 6 présente un résumé des résultats obtenus à 200 mbar/ 3000 W avec le modèle 2D, un rappel des résultats issus du modèle 1D ainsi que les écarts entre les deux modèles et l'expérience.

	Espèces	Expérience (5% CH <sub>4</sub> )	Modèle 1D 60R (5% CH <sub>4</sub> )	Modèle 2D (60R) (5% CH <sub>4</sub> )	Modèle 1D 60R / expérience	Modèle 2D (60R) / expérience
Moyennes	CH <sub>4</sub>	3×10 <sup>-3</sup>	2.7×10 <sup>-2</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>	9	3.7
à 1.6 cm de la surface	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.9×10 <sup>-2</sup>	5.4×10 <sup>-3</sup>	4.7×10 <sup>-2</sup>	0.3	2.5
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4×10 <sup>-3</sup>	1.2×10 <sup>-3</sup>	8.6×10 <sup>-4</sup>	0.3	0.2
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.5×10 <sup>-4</sup>	6.7×10 <sup>-5</sup>	1.5×10 <sup>-4</sup>	0.4	1

Tableau III. 10 : Fractions molaires des espèces mesurées et calculées à partir de la moyenne radiale du modèle 2D fluide 60R et écarts entre valeurs expérimentales et numériques pour 200 mbar/ 3000 W.

Pour C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, le désaccord est maintenu des basses jusqu'aux hautes densités de puissance, celle-ci est surestimée d'environ un facteur 2 par rapport aux valeurs mesurées. Concernant C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, le modèle 2D sous-estime d'un facteur 5 la mesure de la fraction molaire tout comme le modèle 1D (facteur 3). La fraction molaire calculée de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est en très bon accord avec celle mesurée à haute densité de puissance. La fraction molaire calculée du méthane, qui présente un bon accord à basse densité de puissance, est surestimée d'un facteur 3.5 pour les hautes densités de puissance alors que le modèle 1D propose une valeur plus faible. Notons par

ailleurs que le calcul ne montre pas d'évolution du processus de dissociation avec le couple pression/ puissance.

De ces résultats nous pouvons déduire que le modèle 2D propose une description plus juste de l'influence de la densité de puissance sur les fractions molaires des espèces carbonées mais les améliorations apportées par une approche 2D ne suffisent pas à représenter correctement la composition gazeuse au sein de notre réacteur.

#### IV.5. Conclusion

Les deux modèles 1D plasma et 2D fluide utilisés avec le même schéma cinétique qui contient 60 réactions pour décrire la chimie des espèces lourdes en volume conduisent à des résultats présentant des similitudes et des différences.

Les deux modèles conduisent en effet à un assez bon accord au moins sur les ordres de grandeur lorsque des densités de puissance faibles sont mises en œuvre alors qu'à hautes densités de puissance, les deux modèles conduisent à un désaccord avec l'expérience, ceci étant particulièrement vrai pour les espèces  $CH_4$  et  $C_2H_2$ .

Parmi les différences observées entre les deux modèles, on note un profil de température de gaz plus large dans le cas du modèle 2D fluide conduisant à des profils de densité d'espèces également plus larges hors de la décharge.

On constate qu'à l'interface plasma/ surface (à 1mm de la surface de substrat), les fractions molaires calculées avec le modèle 2D fluide des espèces H, CH,  $CH_2$  sont assez proches de celles obtenues avec le modèle 1D plasma. Par contre, nous pouvons noter que le modèle 2D amène un fort accroissement de la fraction molaire du radical  $CH_3$ , qui est multipliée par un facteur 300, au détriment de  $CH_4$  qui est divisé par un facteur 17. Concernant les fractions molaires des espèces bicarbonées, on constate que les valeurs des fractions molaires calculées par les deux modèles sont proches pour les espèces  $C_2$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$  et  $C_2H_4$ . En revanche, les valeurs des fractions molaires des espèces  $C_2H_5$  et  $C_2H_6$  sont plus grandes de 2 à 3 ordres de grandeur par rapport à celles issues du calcul 1D plasma

Malgré les différences observées, le nouveau modèle physique ne permet pas de reproduire correctement les mesures de densités des espèces carbonées réalisées par TDLAS et nous en déduisons que le modèle chimique, bien qu'assez bien adapté à la modélisation des plasmas

de relative faible densité de puissance n'est pas adapté pour celle des plasmas à hautes densités de puissance.

Nous avons décidé d'utiliser un autre schéma cinétique (modèle « CHEMKIN » (43R au lieu de 60R)) déjà mis en place au LSPM dans le cadre de la thèse d'Amine Mesbahi (schéma M4). Ce modèle avait en effet conduit à une bonne estimation des vitesses de croissance de diamant monocristallin en appliquant le modèle de Harris et Goodwin. Les vitesses calculées étaient en effet en très bon accord avec les mesures expérimentales effectuées au LSPM dans le cadre de la thèse de Nadira Derkaoui.

## V. Comparaison modèle 2D avec schéma cinétique 60R (60 réactions) et CHEMKIN (43 réactions)

L'étude précédente (paragraphe précédent) a révélé un certain nombre de dissemblances entre les deux modèles étudiés et surtout n'a pas permis d'établir un modèle cinétique capable de décrire correctement le comportement du plasma.

Nous avons donc choisi de changer le schéma comportant 60 réactions par le schéma cinétique «CHEMKIN» 43R présenté en Annexe II (Tableau A-II-1) (schéma M4 de la thèse de A. Mesbahi). Dans cette partie, nous présentons une étude comparative entre les résultats issus du modèle 2D en utilisant les deux schémas cinétiques (60R et 43R).

### V.1. Température de gaz

Les profils de température de gaz calculées à 200 mbar/ 3000 W, 5%  $CH_4$  obtenus avec le modèle cinétique 60R et le modèle cinétique 43R sont présentés sur la Figure III. 19.

Les deux profils de températures sont identiques pour  $z < 3$  cm alors que le profil du modèle 2D (43R) s'écarte nettement de celui du modèle 2D (60R) et présente une pente plus importante de la température de gaz (donc une diminution de  $T_g$  plus rapide) que celle du modèle 2D (60R). Les deux atteignent la même valeur limite de 600 K à  $z = 14$  cm imposée par la condition à la paroi.

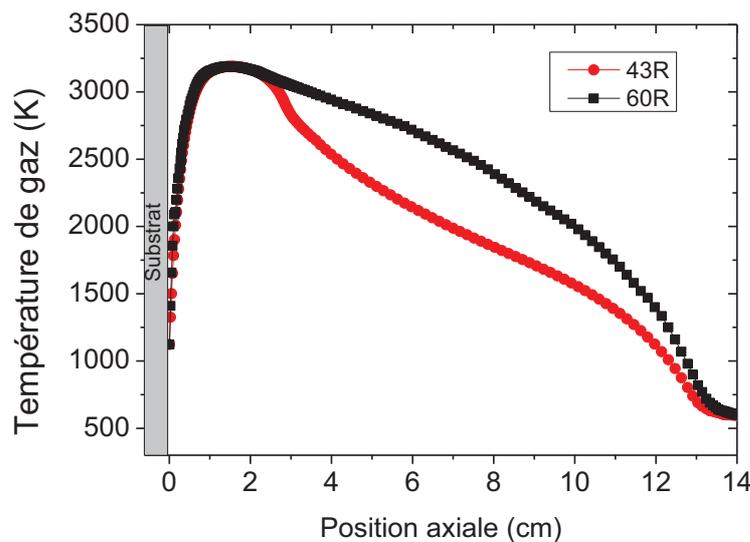


Figure III. 22 : Profils axiaux de température de gaz le long de l'axe de symétrie pour 200 mbar/ 3000 W et 5%  $CH_4$  calculés avec le modèle 2D fluide pour les schémas cinétiques 60R et 43R

Sur la Figure III. 20 est présentée une cartographie 2D de la température de gaz obtenue à l'aide du modèle 2D fluide avec le schéma cinétique « CHEMKIN » 43R.

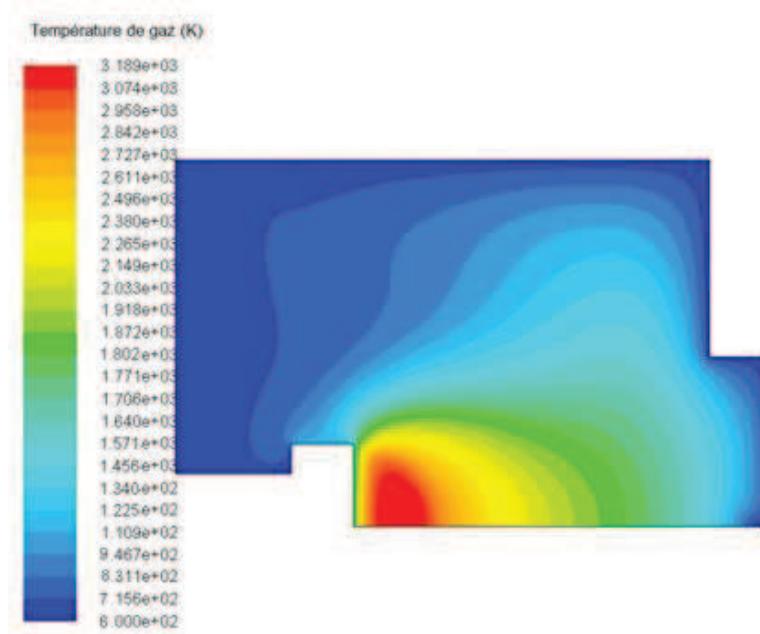


Figure III. 23: Présentation 2D de la température de gaz (K) calculée avec le modèle fluide 2D « CHEMKIN » 43R à 200 mbar / 3000 W, 5%  $CH_4$

La différence entre les deux profils de température de gaz pour les deux schémas cinétiques 60R et 43R, est due essentiellement à la distribution des chaleurs de réaction (Figure III. 24). La chaleur de réaction est beaucoup plus importante à la périphérie du plasma, entre  $z=3$  cm et  $z=10$  cm, pour le schéma 60R (0.3 W) alors qu'elle est de l'ordre de 0.06 W pour le schéma cinétique 43R.

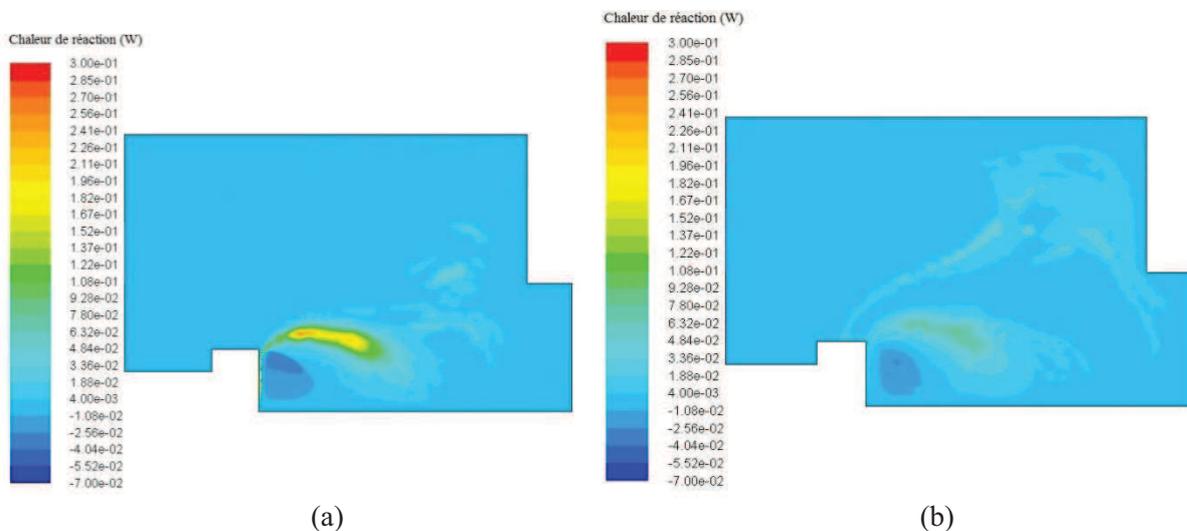


Figure III. 24 : Présentation 2D de la chaleur de réaction (W) pour (a) le modèle fluide 2D 60R et (b) le modèle fluide 2D 43R

## V.2. Profils des espèces hydrogénées et hydrocarbonées

Les fractions molaires des espèces à un seul atome de carbone ainsi que la température de gaz à 200 mbar/ 3000 W et 5% CH<sub>4</sub> calculées à l'aide du modèle 60R sont présentées sur la Figure III. 25 (a) et calculées avec le modèle 43R sur la Figure III. 25(b).

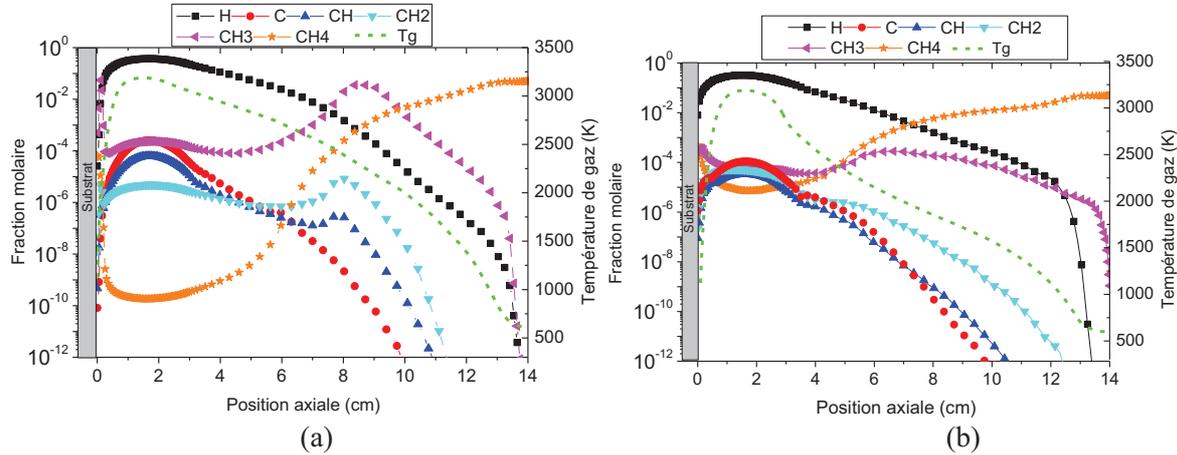


Figure III. 25 : Profils axiaux des espèces carbonées C1 et de la température de gaz pour 200 mbar/ 3000 W et 4% CH<sub>4</sub> calculées avec (a) le modèle 60R et (b) le modèle 43R

Dans la zone plasma, la hiérarchie des espèces est la suivante :

Modèle 60R :  $x_H \gg x_C \approx x_{CH_3} > x_{CH} > x_{CH_2} > x_{CH_4}$

Modèle 43R :  $x_H \gg x_C > x_{CH_3} \approx x_{CH_2} > x_{CH} > x_{CH_4}$

Au maximum de température (1,2 - 1,5 cm du substrat), les espèces H, C, CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> présentent des valeurs de fraction molaire similaires pour les deux schémas cinétiques, alors que la fraction molaire du méthane est plus petite de 5 ordres de grandeur dans le cas du schéma cinétique 60R (Figure III.25). Cette différence est justifiée par le fait que le modèle cinétique 60R présente 60 réactions, donc 17 réactions de plus que le modèle 43R comprenant trois réactions qui font intervenir le méthane dont deux réactions de consommation de CH<sub>4</sub> :



En dehors du plasma, à partir de  $z = 4$  cm, le profil de l'hydrogène atomique diminue avec pour les deux schémas cinétiques. La fraction molaire de CH<sub>4</sub> augmente dans le cas des deux modèles (60R et 43R) pour atteindre la même valeur ( $x_H \approx 0.05$ ) à  $z=14$  cm. La consommation de CH<sub>3</sub> est très marquée au centre du plasma pour les deux schémas cinétiques mais la fraction molaire du méthyle varie moins de long de l'axe pour le schéma 43R. Les profils de fractions molaires des espèces C, CH et CH<sub>2</sub> sont différents car ils sont fortement dépendants

du profil de température. En effet la consommation de ces espèces commence à partir de z=3 cm pour le calcul avec le schéma cinétique 43R alors qu'elle se produit plus tard spatialement pour le calcul avec le schéma cinétique 60R. Les différences entre les deux schémas cinétiques sont principalement dues aux profils de température de gaz qui diffèrent.

A l'interface plasma/ surface (1 mm de la surface), les fractions molaires des différentes espèces présentent des différences importantes entre les deux modèles 2D (60R) et 2D (43R) (Tableau III.7). A un millimètre de la surface, le rapport des fractions molaires de CH<sub>3</sub> en utilisant le code 2D avec les modèles (43R) et (60R) est de  $7 \cdot 10^{-3}$ , il est de 7,5 pour l'hydrogène atomique. Ainsi le code 2D (43R) conduit à une variation non négligeable des espèces clés pour le dépôt de diamant à l'interface plasma/ surface. Il produit plus d'hydrogène atomique et moins de radicaux CH<sub>3</sub> à l'interface plasma / surface. En revanche nous remarquons que les valeurs obtenues à 1 mm avec le modèle 2D (43R) sont assez proches de celles obtenues avec le code 1D bien que la température de gaz soit inférieure de 100 K. La fraction molaire de CH<sub>3</sub> est tout de même supérieure d'un facteur 2,3 en utilisant le code 2D 43R.

	Espèces	Modèle 1D plasma (60R)	Modèle 2D fluide (60R)	Modèle 2D fluide (43R)	Modèle 2D (43R)/ Modèle 2D (60R)	Modèle 2D (43R)/ Modèle 1D
1 mm de la surface	H	$5 \times 10^{-2}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-2}$	7.5	1
	C	$1.5 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-8}$	$7.4 \times 10^{-6}$	185	0.5
	CH	$2 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-6}$	4.5	0.75
	CH <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-6}$	1.3	0.5
	CH <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	2.3
	CH <sub>4</sub>	$1.7 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$	16	0.94
1.5 cm de la surface	H	0.32	0.36	0.32	0.88	1
	C	$3.5 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	0.45	0.31
	CH	$6.2 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-5}$	0.6	0.58
	CH <sub>2</sub>	$5.1 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-6}$	$5.1 \times 10^{-5}$	10.6	1
	CH <sub>3</sub>	$5.5 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^{-5}$	0.23	0.98
	CH <sub>4</sub>	$7.5 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-10}$	$7.4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^4$	0.98
8 cm de la surface	H	$1.6 \times 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	1.06	$10^6$
	C	$1.4 \times 10^{-37}$	$2.1 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-10}$	0.14	$2 \times 10^{27}$
	CH	$2.6 \times 10^{-24}$	$2.6 \times 10^{-7}$	$8.6 \times 10^{-10}$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{14}$
	CH <sub>2</sub>	$3.5 \times 10^{-17}$	$8.3 \times 10^{-6}$	$5.5 \times 10^{-8}$	$6.6 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^9$
	CH <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-3}$	720
	CH <sub>4</sub>	$2.5 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	20	0.2

Tableau III. 11 : Fractions molaires des espèces hydrogénées et hydrocarbonées calculées pour 200 mbar/ 3000 W, 5% CH<sub>4</sub> à 1 mm, 1.6 cm et à 8 cm de la surface de substrat

### V.3. Profils des espèces C<sub>2</sub>Hy

Les fractions molaires des espèces à deux atomes de carbone ainsi que la température de gaz à 200 mbar/ 3000 W et 5% CH<sub>4</sub> calculées avec le modèle 2D fluide pour la cinétique 60R et le schéma 43R sont présentées sur la Figure III. 26 (a) et (b).

Les profils des fractions molaires des espèces C<sub>2</sub>Hy obtenus avec le schéma 43R ont des profils généraux qui sont assez similaires à ceux issus du modèle cinétique 60R.

La hiérarchie des espèces en termes de fractions molaires au centre du plasma est la même pour les deux schémas cinétiques :

$$x_{C_2H_2} > x_{C_2H} > x_{C_2} > x_{C_2H_3} > x_{C_2H_4} > x_{C_2H_5} > x_{C_2H_6}$$

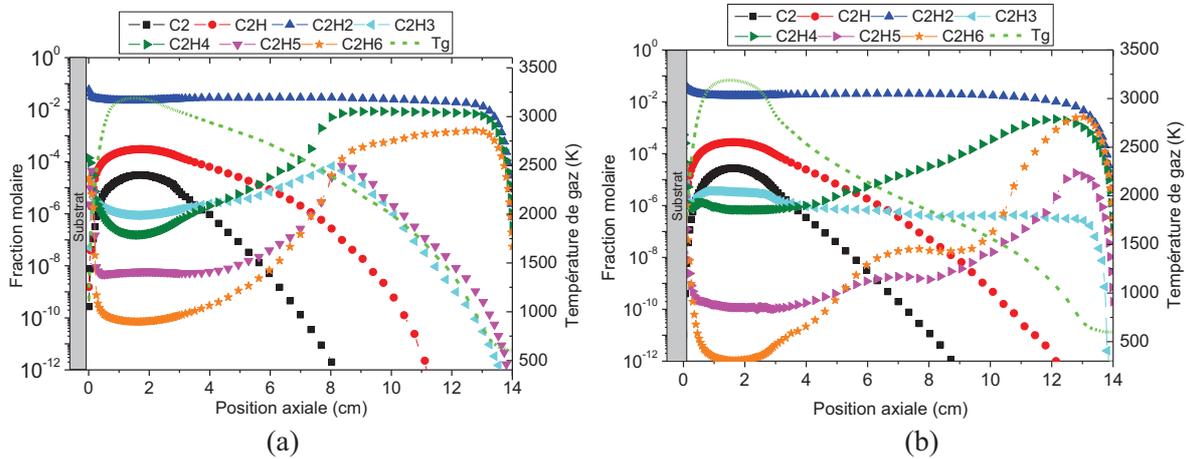


Figure III. 26 : Profils axiaux des espèces carbonées C<sub>2</sub> et de la température de gaz pour 200 mbar/ 3000 W et 4% CH<sub>4</sub> calculées avec (a) le modèle 60R et (b) le modèle 43R

Pour les espèces C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> les fractions molaires sont très proches partout dans la décharge. Pour les espèces C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> les fractions molaires sont plus importantes, d'un facteur 4, pour le schéma cinétique 43R au centre du plasma et une grande différence est aussi remarquée pour les espèces C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (facteur 10<sup>-2</sup>). Ces différences proviennent du fait que le modèle cinétique 60R comprend deux réactions de plus qui font intervenir les espèces C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : la réaction CH<sub>3</sub> + CH<sub>4</sub> ↔ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + H<sub>2</sub> qui favorise la production de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et la réaction CH<sub>3</sub> + M ↔ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + M qui permet de produire C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

A l'interface plasma/ surface, les fractions molaires des espèces C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> calculées avec le modèle 2D (43R) sont proches de celles obtenues avec le modèle 2D (60R), par contre pour les espèces C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> on observe des différences allant de ≈ 0.1 à 2 10<sup>-3</sup>

(Tableau III. 12). Les fractions molaires des espèces C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont proches de celles obtenues avec le modèle 1D, par contre pour les espèces C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> on observe des différences allant de  $\approx 0.1$  à 125.

	Espèces	Modèle 1D Plasma	Modèle 2D fluide (60R)	Modèle 2D fluide (43R)	Modèle 2D (43R)/ Modèle 2D (60R)	Modèle 2D (43R)/ Modèle 1D
<b>1 mm de la surface</b>	C <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$	$5.8 \times 10^{-9}$	0.14	$9.7 \times 10^{-2}$
	C <sub>2</sub> H	$2 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-6}$	1.33	0.13
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-2}$	1.15	1.2
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-6}$	0.36	0.66
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$3.6 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-5}$	1.3	1.16
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$5.8 \times 10^{-9}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-3}$	20.6
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$8 \times 10^{-9}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$10^{-6}$	0.18	125
<b>1.5 cm de la surface</b>	C <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-5}$	0.9	0.2
	C <sub>2</sub> H	$2.7 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	0.9	0.1
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$2.6 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$	0.77	0.65
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-6}$	$8.7 \times 10^{-7}$	$3.4 \times 10^{-6}$	4	0.7
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$8.2 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-7}$	4.7	0.85
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$2.2 \times 10^{-10}$	$5.9 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-10}$	$3.3 \times 10^{-2}$	0.9
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$1.4 \times 10^{-11}$	$7.0 \times 10^{-11}$	$10^{-12}$	$1.4 \times 10^{-2}$	0.07
<b>8 cm de la surface</b>	C <sub>2</sub>	$2.8 \times 10^{-23}$	$2 \times 10^{-12}$	$1.1 \times 10^{-11}$	5.5	$4 \times 10^{11}$
	C <sub>2</sub> H	$3.3 \times 10^{-22}$	$2.7 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-8}$	0.18	$1.5 \times 10^{14}$
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$9 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-2}$	0.7	2.2
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	$2.9 \times 10^{-9}$	$6.7 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-3}$	137
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$3.6 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$6.4 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-3}$
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-9}$	$5.6 \times 10^{-5}$	0.014
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$1.6 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-8}$	$6.6 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$

Tableau III. 12: Fractions molaires des espèces C<sub>2</sub> calculées pour 200 mbar/ 3000 W, 5% CH<sub>4</sub> à 1 mm, 1.5 cm et à 8 cm de la surface de substrat

En dehors du plasma, les profils des fractions molaires de C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sont pratiquement identiques, alors qu'ils sont différents pour le reste des espèces. En effet, la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> augmente pour atteindre un palier d'environ de  $10^{-2}$  vers z=8 cm et ensuite elle diminue au voisinage du hublot en quartz pour le calcul avec le schéma cinétique 60R. Au contraire, elle augmente progressivement et atteint un maximum de  $2 \times 10^{-3}$  vers z=12 cm et diminue par la suite dans le cas du calcul effectué avec le modèle 43R. L'éthane présente pratiquement le même comportement que C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Il est produit en dehors de la décharge et commence à se stabiliser vers z=8 cm avec le schéma cinétique 60R, alors que cette

production ne se manifeste que vers  $z=13$  cm dans le cas du modèle cinétique 43R. La fraction molaire de  $C_2H_5$  augmente et atteint un maximum à  $z=8$  cm pour le calcul avec le schéma cinétique 60R alors que ce maximum arrive plus tard spatialement (vers  $z=13$  cm) pour le calcul avec le schéma cinétique 60R.  $C_2H_3$  présente quasiment le même comportement que  $C_2H_5$ .

#### V.4. Validation expérimentale du modèle 2D (43R)

Les mesures TDLAS sont comparées aux résultats obtenus à partir des valeurs moyennées radialement obtenues à partir du modèle 2D fluide 43R (Figure III. 27).

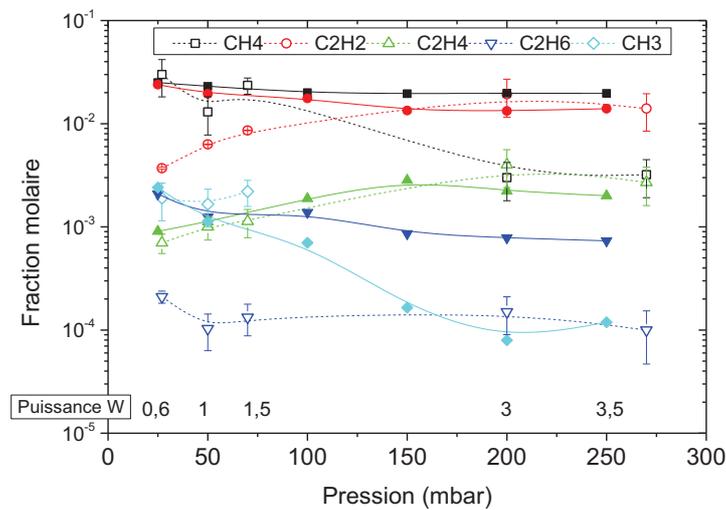


Figure III. 27 : Fractions molaires des espèces contenant du carbone en fonction du couple pression/ puissance obtenues dans le réacteur métallique en présence de 5%  $CH_4$  : mesurées et intégrées le long du chemin optique (symboles ouverts) et calculées à partir de la moyenne radiale du modèle 2D fluide 43R (symboles pleins liés)

L'espèce  $C_2H_4$  présente un très bon accord en termes d'évolution et de valeur de la fraction molaire sur toute la gamme de densité de puissance testée. Concernant l'acétylène, à basse densité de puissance la fraction molaire calculée est surestimée d'un ordre de grandeur pour 25 mbar/ 600 W mais l'écart entre les deux valeurs calculées et mesurées se réduit avec l'augmentation de la densité de puissance pour devenir faible à 250 mbar/ 4000 W. Les fractions molaires de  $CH_3$  calculées sont très proches de celles mesurées à faible densité de puissance. Notons que la fraction molaire de  $C_2H_6$  et son évolution en fonction de la densité de puissance n'est pas bien représentée par le modèle qui surestime d'un facteur 5 à un ordre de grandeur la fraction molaire mesurée. La fraction molaire du méthane calculée est presque constante et surestimée pour toutes les conditions étudiées ( $x_{CH_4} \approx 2 \times 10^{-2}$ ), cet écart

augmentant avec la densité de puissance. Ces résultats ainsi qu'une comparaison avec le schéma cinétique (43R) sont présentés dans le Tableau III.13.

Nous pouvons conclure que le modèle 2D fluide (43R) reproduit correctement la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et également celle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour les hautes densités de puissance mais assez mal celles de CH<sub>4</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> alors que le modèle 2D fluide (60R) reproduit correctement la valeur de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et propose une meilleure estimation de celle de CH<sub>4</sub>.

	Espèces	Expérience (5% CH <sub>4</sub> )	Modèle 2D (60R) (5% CH <sub>4</sub> )	Modèle 2D (43R) (5% CH <sub>4</sub> )	Modèle 2D (60R) / expérience	Modèle 2D (43R) / expérience
1.6 cm de la surface	CH <sub>4</sub>	3×10 <sup>-3</sup>	1.1×10 <sup>-2</sup>	1.9×10 <sup>-2</sup>	3.7	6.33
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.9×10 <sup>-2</sup>	4.7×10 <sup>-2</sup>	1.3×10 <sup>-2</sup>	0.25	0.68
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4×10 <sup>-3</sup>	8.6×10 <sup>-4</sup>	2.2×10 <sup>-3</sup>	0.2	0.55
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.5×10 <sup>-4</sup>	1.5×10 <sup>-4</sup>	7.8×10 <sup>-4</sup>	1	5.2

Tableau III. 13 : Fractions molaires des espèces calculées à partir de la moyenne radiale du modèle 1D plasma, 2D fluide 43R, les mesures intégrées le long du chemin optique et les rapports entre les valeurs numériques et expérimentales pour 200 mbar/ 3000 W.

## V.5. Conclusion

La comparaison entre les résultats issus du modèle 2D fluide en considérant deux schémas cinétiques différents (60R et 43R) montre un certain nombre de faits : (i) les deux profils de températures sont presque identiques pour  $z < 3$  cm, mais très différents pour  $z > 4$  cm ; (ii) les espèces H, C, CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> présentent des valeurs de fraction molaire proches pour les deux schémas cinétiques (60R et 43R) à 1.6 cm du substrat. CH<sub>4</sub> montre un comportement différent, la dissociation de méthane est beaucoup plus importante dans le calcul avec le schéma cinétique 60R qu'avec le schéma 43R.

De plus, les fractions molaires calculées avec le schéma cinétique 43R pour les espèces C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour les hautes densités de puissance, et CH<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub> pour les basses densités de puissance sont en très bon accord avec les mesures TDLAS. Par contre les calculs réalisés pour CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ne reproduisent pas les mesures.

Comme ceci avait été fait dans le cadre de la thèse de A. Mesbahi, nous allons comparer les vitesses de croissance obtenues à l'aide des deux modèles (43R et 60R) aux valeurs expérimentales obtenues dans le cadre de la thèse de N. Derkaoui. Ces résultats sont illustrés

sur la Figure III.28. Nous constatons que le schéma 60R, qui donne des résultats très différents en termes de densités des espèces CH<sub>3</sub> et H à l'interface plasma surface, conduit à des valeurs de vitesse de croissance bien supérieures aux valeurs mesurées.

Ainsi, bien que l'adéquation avec les mesures par TDLAS ne soit pas parfaite notamment pour les espèces CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, l'accord obtenu entre les fractions molaires de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (espèces majoritaires) obtenus par le code 2D 43R et les mesures effectuées par TDLAS ainsi que le très bon accord avec les vitesses calculées sur la base du modèle de Harris et Goodwin nous conduit à considérer que le code 2D 43R est le mieux adapté pour décrire les phénomènes physico-chimiques dans le réacteur fonctionnant à haute densité de puissance. Il sera cependant absolument nécessaire d'améliorer ce modèle afin de prendre en compte la formation des précurseurs de suies et également la formation des suies dans le futur. En effet des campagnes de mesures par TALIF ont clairement montré que le faisceau laser est d'autant plus fortement absorbé que la teneur en méthane est élevée, ceci provenant de la formation de suies dans le réacteur. Ainsi, nous considérons que, dans l'état des connaissances actuelles, il est difficile d'aller plus loin. Un travail exhaustif prenant en compte les réactions de formation des précurseurs des suies doit être mené pour améliorer le schéma cinétique du milieu réactif pour des conditions de hautes densités de puissance.

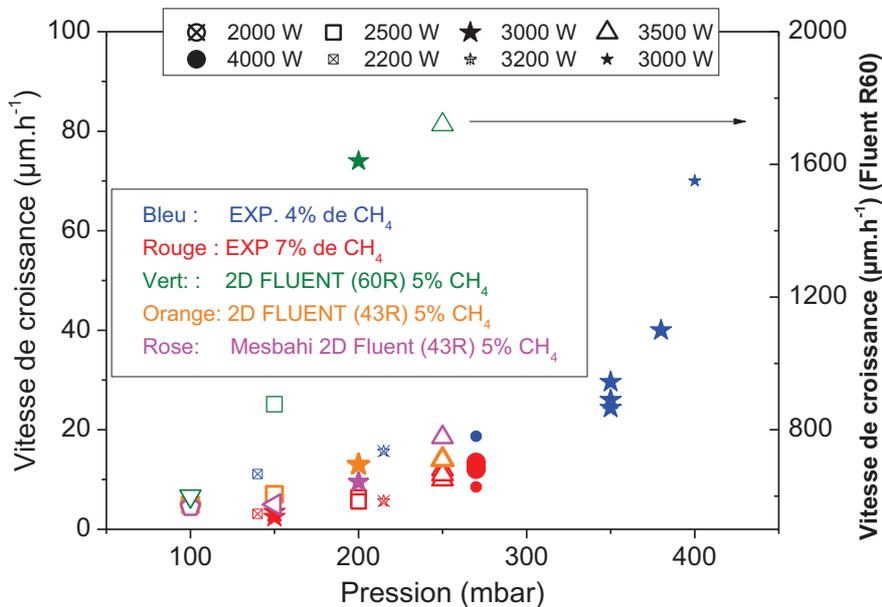


Figure III. 28 : Vitesse de croissance du diamant monocristallin (100) en fonction du couple pression/ puissance. Les symboles verts sont issus de ce travail 2D H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Les symboles rouges et bleus sont issus des résultats expérimentaux du LSPM pour deux % CH<sub>4</sub> (Derkaoui2012)). En rose : résultats de ((Mesbehi2013).

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une comparaison entre les résultats expérimentaux des mesures intégrées de TDLAS effectuées dans le réacteur métallique avec les moyennes radiales des résultats obtenus à partir de plusieurs codes de calcul utilisés pour simuler un plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

La première partie est consacrée à la validation du code plasma1D développé au LSPM. Dans la réalité, deux codes ont été développés au LSPM : un code axial pour avoir accès aux évolutions de la température du gaz ainsi qu'aux densités des espèces du plasma le long de l'axe et de les comparer à des mesures obtenues par actinométrie (OES) et TALIF, et un code radial destiné à obtenir des valeurs intégrées des densités des espèces carbonées du plasma afin de les comparer aux mesures effectuées par TDLAS. Ces codes, qui décrivent les processus thermo-chimiques de la décharge de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> le long de l'axe de symétrie du réacteur ou selon l'axe radial (trajet optique), ont été utilisés sur une large gamme de conditions expérimentales. Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse concerne essentiellement une étude paramétrique de l'influence du couple pression/ puissance ainsi que de l'influence de l'ajout de méthane sur les fractions molaires des espèces carbonées CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Les résultats ont montré que le modèle 1D plasma est globalement en assez bon accord avec les valeurs expérimentales à faible densité de puissance (ordres de grandeur et variation en fonction de la puissance), cependant des écarts non négligeables sont observés sur les fractions molaires des espèces contenant du carbone lorsque le couple pression/ puissance est augmenté. Ces résultats, montrant des écarts significatifs entre modèle et expérience, a révélé une limitation intrinsèque à l'utilisation d'une approche 1D radiale pour décrire les propriétés du plasma pour les conditions de haute densité de puissance. En raison de cette limitation, dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons utilisé un modèle 2D fluide conçu à partir du logiciel ANSYS Fluent dans lequel le terme source de production de chaleur est généré par un profil de densité de puissance micro-onde, cette méthode permet de reproduire de façon réaliste la distribution de la température dans le plasma.

Il faut remarquer que l'environnement Fluent ne permet pas de traiter l'ensemble des phénomènes physico-chimiques en particulier les collisions électrons- molécules puisqu'il serait alors nécessaire de calculer l'évolution de l'ensemble de paramètres plasma, notamment

la densité et la température des électrons. C'est ainsi que d'emblée notre approche ne peut concerner raisonnablement que l'étude des plasmas à haute densité de puissance, c'est-à-dire ceux pour lesquels seules les collisions entre espèces lourdes jouent un rôle dans la cinétique du milieu réactionnel. Cette approche repose en effet sur le fait que nous avons démontré depuis plusieurs années qu'à forte ou très forte densité de puissance la contribution des collisions électroniques à la chimie des espèces lourdes du plasma est négligeable.

La suite de ce chapitre a donc été consacrée à la comparaison entre les résultats issus de deux modèles : le modèle 1D plasma et un code 2D fluide en utilisant le même schéma cinétique qui contient 60 réactions pour décrire la chimie des espèces lourdes en volume. Ce dernier code prend en effet en compte les phénomènes de transport. Les résultats ont montré des différences significatives notamment sur la distribution de température du gaz en utilisant les deux codes. La comparaison entre les résultats issus du modèle 2D fluide 60R et celles mesurée par TDLAS montre un très bon accord pour C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mais une grande différence pour les espèces CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Les résultats ne reproduisent pas les mesures de densités des espèces carbonées réalisées par TDLAS.

Suite à cette constatation, nous avons décidé d'utiliser un autre schéma cinétique, un modèle « CHEMKIN » qui contient 43 réactions (schéma 43R) au lieu de 60. Ce schéma cinétique avait déjà reçu une attention particulière dans le cadre de la thèse de Amine Mesbahi et avait notamment conduit à une bonne estimation des vitesses de croissance de diamant monocristallin mesurées par ailleurs au LSPM en appliquant le modèle de Harris et Goodwin.

Nous avons donc implémenté ce nouveau schéma cinétique et observé des différences significatives dues aux différences entre les deux schémas cinétiques. Les profils de températures de gaz sont très différents en dehors de la zone de plasma pour les deux schémas cinétiques 60R et 43R. Cette différence a été attribuée à la valeur de la chaleur de réaction qui est plus importante dans le cas du modèle 2D 60R pour  $z = 3-10$  cm.

La comparaison entre les résultats obtenus avec le modèle 2D fluide 43R et celles mesurées par TDLAS montre un bon accord pour les fractions molaires de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (qui sont les espèces majoritaires dans le réacteur) aux hautes densités de puissance. Par ailleurs, les vitesses de croissance sont en parfait accord avec les vitesses mesurées expérimentalement alors que ce n'est pas du tout le cas pour le modèle 2D 60R qui conduit à des vitesses de croissance calculées extrêmement élevées.

Nous concluons finalement que même si le modèle 2D 43R ne reproduit pas parfaitement l'ensemble des résultats obtenus par TDLAS, il est le plus adapté pour reproduire les phénomènes se déroulant dans les plasmas que nous étudions, c'est à dire à très haute densité de puissance. Les voies d'amélioration du code 2D 43R passeront nécessairement par la prise en compte des réactions de formation des précurseurs de formation des suies (les HAP).

## Référence Bibliographique

- (Bulter2009) J. E. Bulter, Y. A. Mankelevich, A. Cheesman, J. Ma, M. N. R. Ashfold, "Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress." *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (36) 364201 (2009).
- (Derkaoui2012) N. Derkaoui. « *Étude des plasmas micro-ondes à haute densité de puissance en systèmes H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour le dépôt de diamant* ». Thèse de l'université de Paris XIII (2012).
- (Derkaoui2014) N. Derkaoui, C. Rond, K. Hassouni and A. Gicquel, "Spectroscopic analysis of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal." *J. Appl. Phys.* **115**: 233301 (2014).
- (Farhat 1997) Farhat, S. (1997). Conception d'un porte échantillon pour le dépôt de films de diamant par CVD plasma dans la gamme des températures 400°C - 1100°C: Contrôle thermique et mesures d'espèces à la surface par chromatographie en phase gaz. LIMHP. Villetaneuse.
- (Gicquel1994) A. Gicquel, K. Hassouni, S. Farhat, Y. Breton, C. D. Scott et M. Lefebvre, "Spectroscopic analysis and chemical kinetics modeling of a diamond deposition plasma reactor", *Diamond Relat. Mater.* **3**, 581 (1994).
- (Gicquel1996) A. Gicquel, K. Hassouni, Y. Breton, M. Chenevier et J. C. Cubertafon, "Gas temperature measurements by laser spectroscopic techniques and by optical emission spectroscopy", *Diamond Relat. Mater.* **5**, 336 (1996).
- (Gicquel1998) A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi et M. Dubus, "Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors", *J. Appl. Phys.* **83**, 7504 (1998).
- (Gicquel2012) A. Gicquel, N. Derkaoui, C. Rond, F. Benedic, G. Cicala, D. Moneger, K. Hassouni, "Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency." *Chemical Physics* **398**: 239-247 (2012).
- (Harris1990) S.J. Harris, "Mechanism for diamond growth from methyl radicals." *Applied Physics Letters*. **56**(23): p. 2298-2300 (1990).
- (Harris1992) S.J. Harris, 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: Switzerland. p. 193-200 (1992).
- (Harris1993) S.J. Harris, and D.G. Goodwin, "Growth on the reconstructed diamond (100) surface." *Journal of Physical Chemistry*. **97**(1): p. 23-28 (1993).
- (Hassouni1998) K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat et A. Gicquel, "Modeling of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> moderate-pressure microwave plasma used for diamond deposition", *Plasma Chem. Plasma Process.* **18**(3), 325 (1998).
- (Hassouni2006) K. Hassouni, G. Lombardi, X. Duten, G. Haegelar, F. Silva, A. Gicquel, T. A. Grotjohm, M. Capitelli and J. Röpcke, "Overview of the different aspects in

- modelling moderate pressure  $H_2$  and  $H_2/CH_4$  microwave discharges.*" Plasma Source Sci**15**: 117 (2006).
- (Hassouni2010) K. Hassouni, F. Silva, and A. Gicquel, "Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas." Journal of Physics D Applied Physics **43** 153001 (2010).
- (Lombardi2003) G. Lombardi, « *Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges  $H_2/CH_4$  et  $Ar/H_2/CH_4$  utilisés pour le dépôt de diamant.* »Thèse de doctorat CNRS LIMHP – UPR 1311 – Université Paris XIII Nord, L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY (2003).
- (Lombardi-2004a) G. Lombardi, K. Hassouni, F. Bénédic, F. Mohasseb, J. Röpcke and A. Gicquel, « *Spectroscopic diagnostics and modeling of  $Ar/H_2/CH_4$  microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition.* "Journal of Applied Physics**96** (11) 6739 (2004).
- (Lombardi2004b) G. Lombardi, G. D. Stancu, F. Hempel, A. Gicquel and J. Röpcke, "Quantitative detection of methyl radicals in non-equilibrium plasmas: a comparative study." Plasma Sources Science and Technology**13** (1) 27-28 (2004).
- (Lombardi2005a) G. Lombardi, K. Hassouni, G-D Stancu, L. Moechold, J. Röpcke and A. Gicquel, "Study of an  $H_2/CH_4$  moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition: modelling and IRTuneable diode laser diagnostic." Plasma Sources Sci. Technol.**14**: 440-450 (2005).
- (Lombardi2005b) G. Lombardi, K. Hassouni, G.-D. Stancu, L. Mechold, J. Röpcke and A. Gicquel, "Modeling of microwave discharges of  $H_2$  admixed with  $CH_4$  for diamond deposition." Journal of Applied Physics**98** 053303 (2005).
- (Ma2009) J. Ma, Andrew Cheesman, Michael N. R. Ashfold, Kenneth G. Hay, Stephen Wright, Nigel Langford, Geoffrey Duxbury and Yuri A. Mankelevich, "Quantum cascade laser investigations of  $CH_4$  and  $C_2H_2$  interconversion in hydrocarbon/ $H_2$  gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond." Journal of Applied Physics**106** (3) 033305-15 (2009).
- (May 2000) May (2000). Diamond thin films: a 21st-century material. School of Chemistry, University of Bristol, Bristol BS8 1TS, UK.
- (Mesbehi2013) A. Mesbahi. « *Effets hydrodynamique dans un réacteur à plasma de croissance de diamant : approche numérique et expérimentale*».Thèse de l'université de Paris XIII (2013).
- (Neoplas-control 2011) "Neoplas control GmbH, Q.-M.H. 1.2.8." from [www.neoplas-control.de](http://www.neoplas-control.de).
- (Wartel2013) M. Wartel, C. Rond, N. Derkaoui, C. Duluard, A. Gicquel, "Detection of hydrogen atoms by two photons absorption laser induced fluorescence in a high power density  $H_2/CH_4$  microwave plasma." The 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics. Kerkrade, Netherlands (2013).

---

**Chapitre IV : Modélisation des plasmas  
micro-onde H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> utilisés pour le  
dépôt de diamant**

---

## I. Introduction

Ce chapitre est dédié à une étude numérique décrivant la chimie des plasmas en milieux  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$  fonctionnant dans des conditions adaptées pour le dépôt de diamant dopé au bore. Ce travail vise à décrire la composition de la décharge en vue de tenter d'identifier l'espèce borée responsable du dopage p du diamant ainsi que l'espèce borée responsable de la formation des suies dans le plasma. Il s'inscrit dans la suite des travaux effectués au laboratoire sur (i) le dopage au bore du diamant monocristallin réalisé dans le cadre de la thèse de R. Issaoui (Issaoui R. 2010), (ii) le diagnostic expérimental des plasmas de dépôt de diamant dopé au bore réalisé dans le cadre de la thèse de M. Rayar (Rayar 2006), et (iii) un travail numérique préliminaire sur les plasmas  $H_2/CH_4/B_2H_6$  reposant sur un modèle 1D axial (Derkaoui 2012) dont nous proposons ici une amélioration. L'objectif de ce chapitre est de présenter une étude détaillée de la cinétique chimique des plasmas  $H_2/CH_4/B_2H_6$  validée par comparaison avec des mesures expérimentales et d'identifier les limites de validité du modèle. Ce travail vise également à mieux comprendre les phénomènes physiques et chimiques se déroulant au sein de la décharge afin d'optimiser le procédé.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons la description thermodynamique et physique des espèces borées prises en compte dans le modèle cinétique. L'approche utilisée, similaire à celle mise en place pour décrire la cinétique chimique des mélanges  $H_2/CH_4$ , consiste à ne considérer que les espèces borées contenant 1 ou 2 atomes de bore. Ceci résulte d'un manque important de données dans la littérature sur la cinétique des espèces borées et correspond à une volonté de simplification du modèle chimique (diminution du temps de calcul).

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'identification des schémas cinétiques simulant la chimie, homogène et hétérogène, des plasmas  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$ . Dans un souci évident de simplification, la première partie de cette étude concerne les mélanges  $H_2/B_2H_6$ , puis le schéma cinétique est étendu afin d'incorporer les espèces carbonées au modèle. Ce travail présente ainsi les mécanismes réactionnels identifiés dans la littérature associés à leurs constantes de réaction dans l'objectif de simuler les plasmas de dépôt de diamant dopé au bore.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous proposons une étude physico-chimique des plasmas H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Le peu de données sur la cinétique chimique et surtout la variation observée dans la littérature sur les constantes de réaction pour un même mécanisme ont fortement questionné la validité des données identifiées. Nous avons donc procédé à une étude préliminaire de la cinétique chimique. Malgré le caractère hors équilibre du plasma étudié, nous avons décidé de réaliser une comparaison entre un calcul à l'équilibre et la cinétique chimique sélectionnée. Cette comparaison permet de mettre en évidence les réactions non adaptées au plasma étudié et de montrer les limitations de notre modèle. Dans un deuxième temps, la description physico-chimique du plasma est réalisée par le code 1D de thermochimie développé au laboratoire et simulant le réacteur suivant la dimension radiale. Les simulations moyennées suivant l'axe optique du réacteur seront comparées à des mesures intégrées des densités absolues de B et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> réalisées par OES et TDLAS pour différentes conditions expérimentales.

La quatrième partie de cette étude concerne l'ajout de méthane dans le mélange plasmagène qui présente une influence très importante sur les caractéristiques du plasma. Comme précédemment, les résultats numériques intégrés radialement sont comparés à des mesures intégrées des densités absolues de B réalisées par OES pour différentes conditions expérimentales.

Pour mieux comprendre le phénomène de dopage qui est un processus de surface, la cinquième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la distribution axiale des espèces borées, du substrat de diamant jusqu'au hublot positionné en haut du réacteur à l'aide d'un modèle 1D axial (*cf*: chapitre I). Il s'agit ici d'effectuer une étude de sensibilité des paramètres clés du plasma sur la température de gaz et les densités des espèces. Nous étudions l'influence de la teneur en diborane dans le plasma sur la température de gaz, la densité des espèces hydrocarbonées et la densité des espèces contenant du bore prises en compte dans la cinétique réactionnelle du mélange gazeux. Ensuite nous étudions l'influence de la densité de puissance micro-onde (couple pression / puissance) sur la température de gaz et la densité des espèces borées. De plus une étude de l'influence de la teneur en méthane tout en maintenant le pourcentage de bore constant dans la décharge est présentée.

Puis, nous nous intéressons aux densités des espèces à proximité de la surface. Ces résultats sont confrontés aux résultats expérimentaux de croissance pour tenter d'interpréter l'évolution de l'efficacité de dopage en fonction des conditions opératoires.

Ensuite, nous proposons des premiers résultats de calcul pour lesquels notre schéma cinétique a été complété avec deux espèces aliphatiques relativement lourdes pouvant contenir à la fois des atomes de carbone et de bore.

Enfin, nous proposons une étude préliminaire réalisée sous le logiciel Fluent permettant de simuler la géométrie en deux dimensions du réacteur dans le cas des mélanges  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$ . Ces résultats seront comparés aux mesures expérimentales réalisées sur le bore atomique et le diborane ainsi qu'aux résultats obtenus avec le modèle 1D.

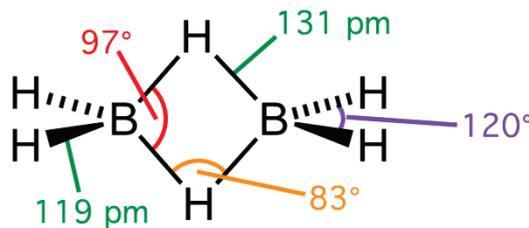
## I. Description physique du modèle

Dans le cadre du procédé de croissance de diamant monocristallin dopé au bore développé au laboratoire, le diborane a été choisi comme gaz précurseur du bore car, bien que hautement toxique, il présente une grande pureté (injecté en mélange avec de l'hydrogène) et sa composition ne fait pas intervenir de composé carboné (contrairement au triméthyle de bore)

### I.1. Les espèces borées

Le diborane,  $B_2H_6$ , est une molécule qui résulte de l'union de deux groupes borane  $BH_3$  liés par deux de leurs atomes d'hydrogène.

Sa formule est la suivante (Chemteam) :



Une étude bibliographique, détaillée dans la section II de ce chapitre, nous a permis d'identifier les espèces et les réactions pertinentes parmi les schémas réactionnels des espèces borées dans un mélange plasmagène  $H_2/CH_4/B_2H_6$  (Comerford 2005), (FTR 1996), (Harris 1998), (Liang 2008), (Ma 2010 a), (Rayar 2008). Par ailleurs, seules 7 espèces borées contenant au plus deux atomes de bore ont été prises en compte en raison de la forte température de gaz au sein de la décharge ( $> 1000K$ ). Ainsi les espèces considérées sont les suivantes :

- $BH_x$  : B, BH,  $BH_2$ ,  $BH_3$ ,
- $B_yH_x$  :  $B_2H_4$ ,  $B_2H_5$ ,  $B_2H_6$

## I.2. Coefficients thermodynamiques

Pour alléger la détermination des grandeurs thermodynamiques (la capacité calorifique  $C_p$ , l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$ ) au sein des codes de calcul, l'évolution de ces variables en fonction de la température est représentée par des expressions polynomiales. Deux jeux de polynômes sont actuellement accessibles, un premier défini par 7 coefficients (présenté dans le chapitre II) et un plus récent défini par 9 coefficients. (cf Annexe III-1)

Les bibliothèques de données thermodynamiques des espèces borées présentes dans la littérature proposent des données incomplètes pour décrire les 7 espèces borées considérées. Le Tableau IV. 14 récapitule ces données :

Source	Nombre de coefficients	Espèces
(Yu 1998)	7	BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
(Burcat 2002)	7	B, BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
(NASA9)	9	B, BH, BH <sub>2</sub> , BH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>

Tableau IV. 14: Références bibliographique des données thermodynamiques

La comparaison entre ces trois bases de données pour la capacité calorifique  $C_p$ , l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$  est présentée sur la Figure IV. 30. Nous pouvons remarquer que les calculs des différents coefficients donnent des résultats identiques quel que soit le modèle utilisé.

Le code existant avant le début de cette thèse fonctionnant avec un système polynomial à 7 coefficients, nous avons éliminé les coefficients issus de la NASA qui sont exprimés à partir de 9 coefficients (NASA9). Les autres sources étant individuellement incomplètes, nous avons choisi d'utiliser les coefficients thermodynamiques de B et BH issus de Burcat (Burcat 2002) et pour les autres espèces borées, nous utilisons les coefficients de Yu *et al.* (Yu 1998). (cf Tableau Annexe III-1).

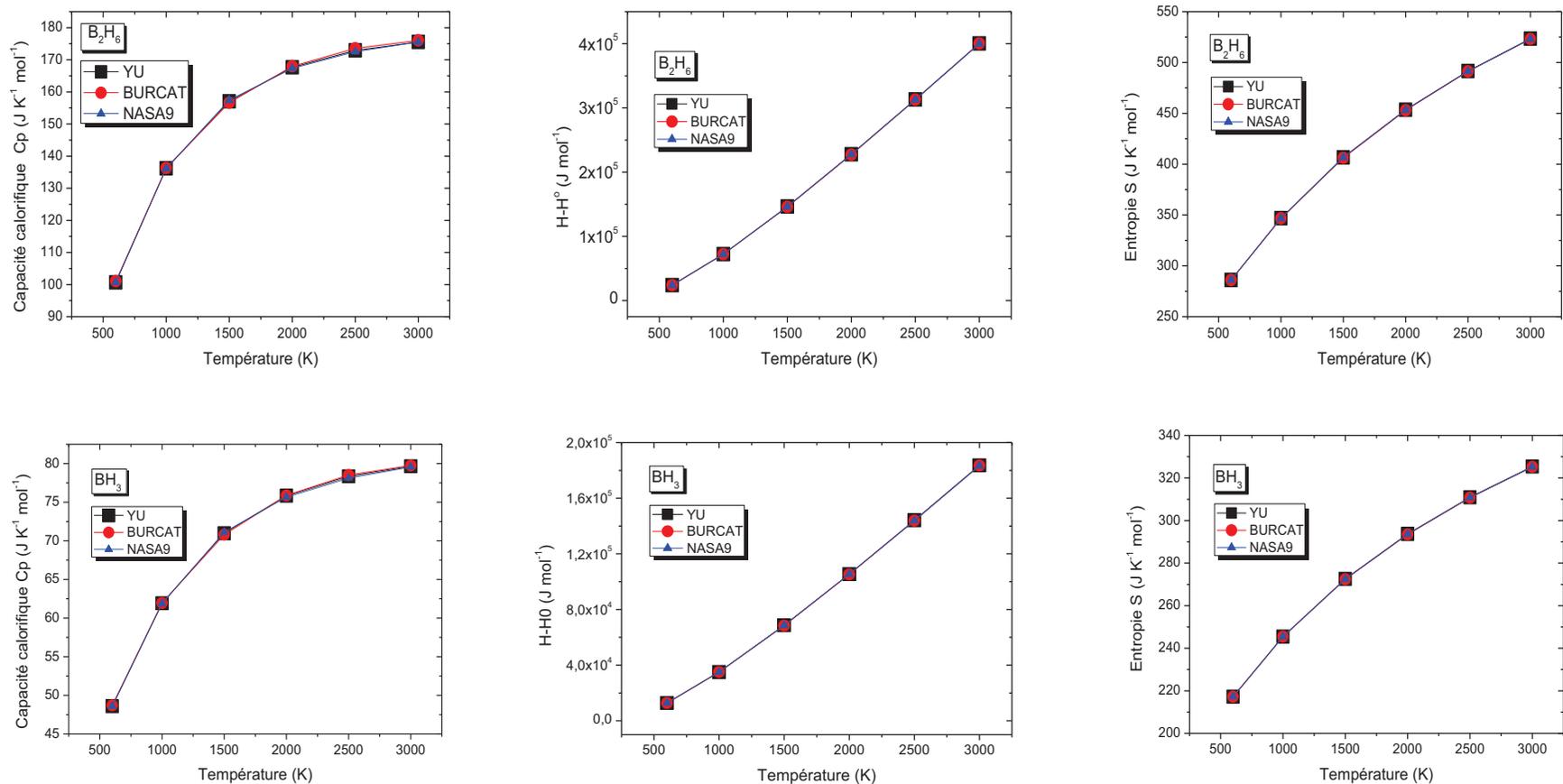


Figure IV. 30 : Comparaison des capacités calorifique Cp, l'enthalpie H-H° et l'entropie S entre les trois bases de données Yu (Yu 1998), Burcat (Burcat 2002) et NASA 9 (NASA9) pour  $B_2H_6$  et  $BH_3$ .

### I.3. Propriétés de transport

La détermination des coefficients de diffusion des espèces au sein de la décharge nous amène à calculer les intégrales de collisions des espèces qui nécessitent la détermination des coefficients de Lennard-Jones.

Les coefficients de Lennard-Jones (LJ) regroupent pour une espèce la section efficace ( $\sigma$ ) et le puits de potentiel ( $\epsilon$ ) qui est souvent donné sous la forme  $\epsilon/k$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann. Les valeurs de ces propriétés sont généralement accessibles dans la littérature. Ainsi les coefficients de Lennard-Jones des espèces hydrogénées et carbonées sont largement connus et ont été préalablement déterminés à partir de (Sandia), (Kee 1986). Au contraire, les coefficients de Lennard-Jones des espèces borées sont très mal référencés. Les valeurs des espèces B, BH, BH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sont issues de (SANDIA 1998) alors que les coefficients des espèces B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ont été arbitrairement imposés égaux à ceux de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (les molécules présentant une structure proche). Sur le Figure IV. 31 sont présentées les valeurs des coefficients de Lennard-Jones pour les espèces borées.

	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k$ (K)	Référence
B	2.27	3300	(SANDIA 1998)
BH	4.30	100	(SANDIA 1998)
BH <sub>2</sub>	4.30	100	(SANDIA 1998)
BH <sub>3</sub>	4.30	100	(SANDIA 1998)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.09	100	(SANDIA 1998)
B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.09	100	-
B <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.09	100	-

Tableau IV. 15: Coefficients de Lennard-Jones des espèces borées

## II. Description chimique du modèle

A travers une étude bibliographique exhaustive, nous avons défini un jeu de réactions composé de 24 réactions en volume et 7 mécanismes de surface qui permet de décrire la chimie des espèces borées valables dans les conditions de dépôt de diamant utilisées. Le modèle thermochimique développé tient compte des processus thermiques impliquant des collisions lourds-lourds ainsi que des mécanismes de dissociation par impact électronique.

Du fait de la complexité des plasmas étudiés dans ce travail (forts gradients thermiques, présence de suies,...) l'étude du schéma cinétique a été décomposée en deux étapes : l'étude des plasmas H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et celle des plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

### II.1. Modèle H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Le modèle cinétique H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> contient 42 réactions en volume, dont 23 réactions faisant intervenir les espèces hydrogénées (cf Tableau A.I.1 de l'Annexe I) et 19 réactions faisant intervenir les espèces borées. Ce schéma sera nommé dans la suite de ce travail « schéma 42R » (résumé en AnnexeII). Les mécanismes cinétiques des espèces borées au sein de ces plasmas peuvent être décrits en distinguant 2 catégories de réactions chimiques qui sont détaillées ci-après.

#### II.1.1. Réactions de dissociation par abstraction de H

Ces réactions, au nombre de 5 (Tableau IV. 16), sont fondées sur l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur les molécules BH<sub>x</sub> suivant les mécanismes  $BH_x + H \rightleftharpoons BH_{x-1} + H_2$ . Ces mécanismes aboutissent à une décomposition du diborane en B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (R1) puis B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (R2), et à une décomposition totale du borane (R3-5). Dans le Tableau IV. 16 sont présentées les valeurs des constantes de réactions ainsi que les sources bibliographiques associées.

N°	Réactions $K = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/k_B T)$	A en $s^{-1}$ ou $m^3 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$	n	$E_a$ en K	Référence
1	$H + B_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + B_2H_5$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	2.8	2896	(Comerford 2005), (Liang 2008)
2	$H + B_2H_5 \rightleftharpoons B_2H_4 + H_2$	$5.0 \cdot 10^6$	0	0	(Liang 2008), (FTR 1996)
3	$H + BH_3 \rightleftharpoons H_2 + BH_2$	$1.7 \cdot 10^{-1}$	2.8	2896	(Liang 2008)
4	$H + BH_2 \rightleftharpoons H_2 + BH$	$5.0 \cdot 10^{-1}$	2.3	1617	(Comerford 2005)
5	$BH + H \rightleftharpoons B + H_2$	1.1	2.3	845	(Liang 2008)

Tableau IV. 16: Réactions de dissociation par abstraction de H

La réaction R1 en plus d'être citée dans la publication de Comerford *et al.* et Liang *et al.* a été évoquée dans le rapport FTR (FTR 1996) mais avec d'autres constantes de réactions ( $A = 10^7$ ,  $n=0$ ,  $E_a=0$ ). Le même cas se présente pour la réaction R4 qui a été évoquée dans l'article de Harris *et al.*, avec des coefficients de la loi d'Arrhenius différents de celle de Comerford *et al.* ( $A = 10^7$ ,  $n=0$ ,  $E_a=0$ ).

Au sein de notre schéma cinétique, nous avons choisi les données les plus récentes qui correspondent aux travaux de Comerford *et al.* (Comerford 2005).

### II.1.2. Réactions de dissociation par décomposition des espèces borées

Ce jeu de réactions se compose de 14 réactions présentées dans le Tableau IV. 17 où sont indiquées les coefficients nécessaires au calcul des constantes de réactions ainsi que les sources bibliographiques associées à ces valeurs.

L'espèce collisionnelle préférentielle présente au sein de ces réactions est l'hydrogène sous forme atomique ou moléculaire, compte tenu de la composition du mélange gazeux (>90%  $H_2$ ) et des forts taux de dissociation du dihydrogène observés à haute densité de puissance (jusqu'à 50%). Nous pouvons ainsi noter que la dissociation du diborane s'effectue par impact de  $B_2H_6$  par  $H_2$  (R6), ou H (R8) conduisant à la formation de borane ( $BH_3$ ). Le borane est également formé à partir de la dissociation de  $B_2H_5$  (R14 et R15) ou à partir de BH par captage d'un atome d'hydrogène (R11). Enfin notons que la dissociation de  $B_2H_4$  peut

s'effectuer suivant la réaction R12. Le schéma prend également en compte la dissociation de  $B_2H_6$  et  $B_2H_4$  par impact électronique à travers les réactions 17, 18 et 19.

Les réactions R9, R10, R11 et R12 bénéficient de la correction selon Lindemann (Chapitre II) sur la pression.

N°	Réactions $K = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/k_B T)$	A en $s^{-1}$ ou $m^3 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$		n	$E_a$ en K	Référence
		$K_0$	$K_{inf}$			
6	$B_2H_6 + H_2 \leftrightarrow 2 BH_3 + H_2$		$2.4 \cdot 10^7$	0	19710	(Liang 2008), (Comerford 2005)
7	$B_2H_6 + B_2H_6 \leftrightarrow BH_3 + BH_3 + B_2H_6$		$2.5 \cdot 10^{11}$	0	17008	(Ma 2010 b)
8	$B_2H_6 + H \leftrightarrow BH_3 + BH_3 + H$		$1.25 \cdot 10^{10}$	0	17008	(Ma 2010 b)
9	$BH_2 \leftrightarrow BH + H$	$K_0$	$3.6 \cdot 10^{19}$	-2.6	41015	(Harris 1998)
		$K_{inf}$	$1.1 \cdot 10^{18}$	-1.2	40414	
10	$BH_2 \leftrightarrow B + H_2$	$K_0$	$3.3 \cdot 10^{17}$	-2.1	41135	(Harris 1998)
		$K_{inf}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	0.5	40293	
11	$BH_3 \leftrightarrow BH + H_2$	$K_0$	$1.2 \cdot 10^{27}$	-4.4	44383	(Harris 1998)
		$K_{inf}$	$9.9 \cdot 10^{12}$	0.4	41977	
12	$BH_2 + BH_2 \leftrightarrow B_2H_4$	$K_0$	$9.0 \cdot 10^6$	0	0	(FTR 1996)
		$K_{inf}$	$2.0 \cdot 10^7$	0	0	
13	$BH_3 + BH_3 \Rightarrow B_2H_6$	$K_0$	$2 \cdot 10^7$	0	0	(FTR 1996)
		$K_{inf}$	$9 \cdot 10^6$	0	0	
14	$B_2H_5 \leftrightarrow BH_3 + BH_2$		$3.0 \cdot 10^9$	0	17625	(FTR 1996)
15	$H + B_2H_5 \leftrightarrow 2 BH_3$		$5.0 \cdot 10^6$	0	0	(Liang 2008), (FTR 1996)
16	$H + B_2H_5 \leftrightarrow 2 BH_2 + H_2$		$1.0 \cdot 10^7$	0	0	(Liang 2008), (FTR 1996)
17	$B_2H_4 + e^- \Rightarrow BH_2 + BH_2 + e^-$		$10^{10}$	0	0	(FTR 1996)
18	$B_2H_6 + e^- \Rightarrow BH_3 + BH_3 + e^-$		$10^{10}$	0	0	(FTR 1996)
19	$B_2H_6 + e^- \Rightarrow B_2H_5 + H + e^-$		$10^{10}$	0	0	(FTR 1996)

Tableau IV. 17: Réactions de dissociation par décomposition

## II.2. Modèle H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Le schéma cinétique des plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est constitué de 128 réactions en volume. Il comprend l'ensemble du schéma utilisé pour décrire les plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (104 réactions en volume) (Tableau A.I.1 et Tableau A.I.2, Annexe I). De plus, il est nécessaire de compléter le jeu de réactions des espèces borées présentées dans le paragraphe précédent (Tableau IV. 16 et Tableau IV. 17) par 5 mécanismes (Tableau IV. 18) décrivant:

- l'échange d'un atome d'hydrogène entre une molécule borée et une molécule carbonée contenant un atome de carbone (R.20-22)
- la décomposition du diborane en borane lors d'impact avec des espèces neutres carbonées (R.23-24) sans échange d'atome.

N°	Réactions $K = A \cdot T^n \cdot \exp(-E_a/k_B T)$	A en s <sup>-1</sup> ou m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	n	E <sub>a</sub> en K	Référence
20	BH <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> ⇌ BH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	6.0 10 <sup>7</sup>	0	0	(Liang 2008), (Comerford 2005)
21	C + BH <sub>2</sub> ⇌ BH + CH	5.98	0	11806	(Liang 2008)
22	C + BH ⇌ CH + B	7.56	0.66	1411	(Liang 2008)
23	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ⇌ BH <sub>3</sub> + BH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.5 10 <sup>10</sup>	0	17008	(Ma 2010 b)
24	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>4</sub> ⇌ BH <sub>3</sub> + BH <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub>	2.5 10 <sup>10</sup>	0	17008	(Ma 2010 b)

Tableau IV. 18: Réactions avec les espèces carbonées simples

Le travail de Liang *et al.* (Liang 2008) ne permet pas de définir clairement le caractère réversible ou non des réactions R21 et R22. Une étude paramétrique sur ces deux réactions ne montre aucune modification, ni sur la température du gaz ni sur les densités de toutes les espèces en fonction de la réversibilité de ces deux réactions. Nous avons donc fait le choix de prendre le cas réversible pour ces deux réactions.

## II.3. Réactions en surface

Nous rappelons que les interactions plasma/surface correspondant aux conditions aux limites sont modélisées par le biais de réactions de surface établissant un équilibre local entre le flux

diffusif et le taux net de production chimique à la surface en prenant en compte un coefficient de recombinaison hétérogène  $\gamma$  (Tableau IV.19)(Hassouni 1997; Hassouni 2001). Les mécanismes pris en compte pour décrire la recombinaison des espèces borées sont présentés dans le (Tableau IV. 19).

Le coefficient de recombinaison  $\gamma_s$  représente le nombre d'espèces qui se recombinent sur une surface par rapport au nombre d'atomes incidents. Il est compris entre 0 et 1 et s'exprime sans unité.

N°	Réactions
S1	$B_2H_6 \rightarrow B_2H_6$
S2	$B_2H_5 \rightarrow B_2H_5$
S3	$B_2H_4 \rightarrow B_2H_4$
S4	$BH_3 \rightarrow BH_3$
S5	$BH_2 \rightarrow BH_2$
S6	$BH \rightarrow BH$
S7	$B \rightarrow B$

Tableau IV. 19: Réactions de surface prises en compte pour les espèces borées dans un mélange  $H_2/CH_4/B_2H_6$

A ce stade de l'étude, dans un souci de simplification et par manque de données dans la littérature, nous ne tiendrons pas compte de la recombinaison à la surface des espèces borées. Comme nous le verrons par la suite (*cf* paragraphe VI.4), les phénomènes de surface n'influent pas sur les propriétés de la décharge au cœur du plasma (variation négligeable en dehors de la couche limite massique). Pour cette raison, l'étude présentée dans cette partie ne nécessite pas la connaissance précise des coefficients de recombinaison à la surface, notamment la surface du diamant. Les coefficients de recombinaison sur le diamant, le quartz et le métal sont pris égaux à zéro.

### III. Etude des plasmas $H_2/B_2H_6$

#### III.1. Etude préliminaire à l'équilibre chimique

La démarche mise en place consiste à tester la cohérence du schéma cinétique 42R à l'aide d'un calcul à l'équilibre. Cette partie propose une comparaison des résultats de calculs issus du code 1D développé au laboratoire et réalisés avec le schéma cinétique 42R décrit précédemment (permettant de considérer une chimie hors équilibre) avec ceux des calculs effectués en considérant une chimie à l'équilibre. Dans un premier temps, le moyen de calcul utilisé pour effectuer les simulations à l'équilibre est décrit brièvement. Puis nous justifions et validons la démarche proposée. Dans un troisième temps, nous effectuons une comparaison des fractions molaires des espèces borées calculées pour différentes températures par les deux modèles. Finalement, une étude de sensibilité sur différents mécanismes réactionnels permet d'affiner la cinétique chimique et ainsi de définir le schéma décrivant la composition en espèces borées le plus adapté à notre problématique.

##### III.1.1. Description de CEA – calcul à l'équilibre

Les calculs réalisés à l'équilibre chimique en 0D ont été effectués à l'aide d'un logiciel disponible en ligne et mis au point par la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*). Il s'agit du programme CEA (*Chemical Equilibrium with Applications*, (CEA)). Il a été développé par le centre Glenn Research de la NASA, et plus particulièrement par Bonnie J. McBride and Sanford Gordon. Il a été conçu en Fortran et ne cesse d'être amélioré et complété depuis ces 50 dernières années.

CEA est un programme qui calcule les concentrations des espèces en présence à partir de n'importe quel jeu de réactifs et peut déterminer les propriétés thermodynamiques et de transport des produits du mélange. Les hypothèses des calculs ainsi que les modèles utilisés dans le programme sont largement détaillés dans la documentation disponible en ligne sur le site du programme (NASA 1994), (NASA 1996). Les applications possibles avec ce logiciel sont variées et peuvent concerner différentes thématiques telles que la balistique, les détonations de type Chapman-Jouguet, les écoulements en tube à choc (incident et réfléchi) ou les systèmes thermodynamiques de type combustion (pression, volume,...).

Le calcul ne prend pas en compte les effets de transport, il consiste en une approche 0D. Les étapes d'entrée nécessaires pour réaliser un calcul en ligne par le programme CEA sont présentées dans l'ANNEXE III-3

### III.1.2. Validation de la démarche

La description du code 1D a été effectuée dans le chapitre I. Afin d'étudier la composition du mélange résultant de la cinétique chimique utilisée dans le modèle, il est nécessaire de supprimer les autres phénomènes influençant la distribution de densité des espèces, à savoir les phénomènes de transport. Le code de calcul ainsi utilisé sera dénommé « Code 1Dst » (sans transport). Ainsi il est à noter que les résultats présentés dans cette partie ne seront pas représentatifs de la composition du gaz présent dans le réacteur mais permettront cependant une étude précise de la cinétique chimique. En effet, la simplification du modèle physique a pour objectif de permettre la comparaison des résultats obtenus à partir de notre schéma cinétique et d'un calcul à l'équilibre, et ce pour tester la cohérence du schéma cinétique identifié précédemment (modèle 42R).

Précédemment, les études réalisées à basse pression (faible puissance) ont montré un déséquilibre chimique non négligeable au sein du plasma étudié (Hassouni 1998). Cependant, il est possible de considérer qu'à haute pression (haute puissance) le degré de déséquilibre est minimisé par les phénomènes de collision qui sont plus nombreux et donc plus efficaces. Sur la Figure IV. 31 sont représentées les évolutions des fractions molaires de H et  $H_2$  en fonction de la température de gaz obtenues à partir d'un gaz de  $H_2$  pur pour les conditions de fonctionnement extrêmes du réacteur plasma, à savoir 25 mbar (a) et 400 mbar (b). Les résultats présentés ont été obtenus par le schéma 42R (trait plein) et par le calcul à l'équilibre (pointillés). Nous observons que, quelle que soit la pression, la composition chimique du gaz peut être considérée comme étant à l'équilibre pour des températures inférieures à 2000 K. Cependant pour des températures supérieures à 2000 K, les résultats diffèrent selon la pression. En effet à basse pression (Figure IV. 31 (a)), nous observons que la dissociation de  $H_2$  est plus importante avec l'hypothèse de l'équilibre chimique. En effet, la fraction molaire de  $H_2$  calculée à l'équilibre ( $x_{H_2}=0.65$ ) est plus faible que celle issue du schéma cinétique 1Dst ( $x_{H_2}=0.968$ ) et la fraction molaire de H calculée à l'équilibre ( $x_H=0.35$ ) est plus grande que celle issue du schéma cinétique 1Dst ( $x_H=0.032$ ). En revanche, les deux modèles proposent des résultats très similaires à 400 mbar (Figure IV. 31 (b)).

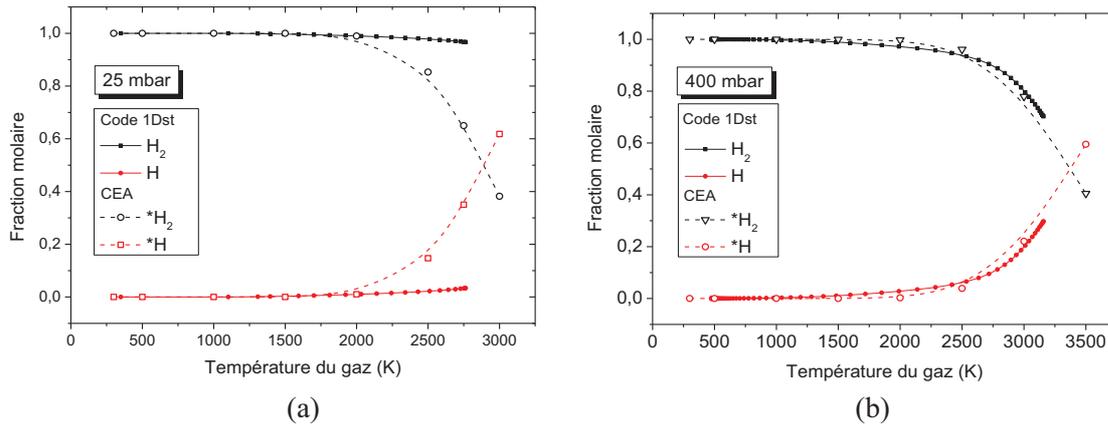


Figure IV. 31 : Variation de la fraction molaire de  $H_2$  et de  $H$  en fonction de la température pour une pression de (a) 25 mbar et (b) 400 mbar - Comparaison entre les résultats issus du modèle 1D sans transport (1D no Trpt) (trait plein) et de CEA (équilibre) (symbole vide)

Nous pouvons ainsi présager que, pour des pressions suffisamment élevées, les simulations CEA à l'équilibre seront un bon indicateur de la cohérence du modèle de cinétique chimique mis au point. Pour cette raison, nous avons choisi pour la suite de ce chapitre d'illustrer notre approche par une étude réalisée à une pression de 150 mbar, ce qui permet de supposer un état chimique relativement proche de l'équilibre.

### III.1.3. Comparaison CEA – Schéma 42R

Sur la Figure IV. 32 est représentée l'évolution de la fraction molaire des espèces borées contenant 1 atome de bore (a) et 2 atomes de bore (b) en fonction de la température. Les résultats ont été obtenus avec le modèle 42R (trait plein) et par un calcul à l'équilibre CEA (symbole) pour une pression de 150 mbar et un taux de diborane de 30 ppm.

Nous pouvons observer sur la Figure IV. 32(a), que les résultats relatifs aux espèces  $B$ ,  $BH$  et  $BH_2$  sont en bon accord quelle que soit la température. Nous pouvons donc en conclure que le schéma cinétique 42R propose une représentation cohérente de la densité de ces espèces au sein du plasma.

La comparaison des fractions molaires de  $BH_3$  est satisfaisante, notamment l'allure générale des courbes est conservée. Cependant nous pouvons quand même observer une surestimation de la fraction molaire de  $BH_3$  obtenue par le code 1D par rapport à celle obtenue par CEA aux deux extrêmes de température. En effet à 500 K, le schéma cinétique 42R propose  $x_{BH_3} = 3 \times 10^{-7}$  alors que CEA estime  $x_{BH_3} = 3 \times 10^{-12}$ , et de la même façon à 3000 K, le code 1Dst calcule  $x_{BH_3} = 10^{-5}$  et le code CEA donne  $x_{BH_3} = 10^{-7}$ .

Enfin, le calcul à l'équilibre, qui possède une base de données thermodynamiques dense, propose une estimation de la fraction molaire de  $BH_5$ . Cette espèce n'est pas présente au sein du modèle cinétique 42R car les données obtenues lors des recherches bibliographiques n'ont pas permis de relever de mécanismes réactionnels mettant en jeu cette espèce. L'absence de cette espèce dans les cinétiques étudiées peut être justifiée par la faible valeur de la fraction molaire de  $BH_5$  calculée par CEA. En effet celle-ci reste inférieure à  $10^{-9}$  quelle que soit la température étudiée. Ce résultat conforte donc la décision de ne pas prendre en compte  $BH_5$  au sein de notre modèle cinétique.

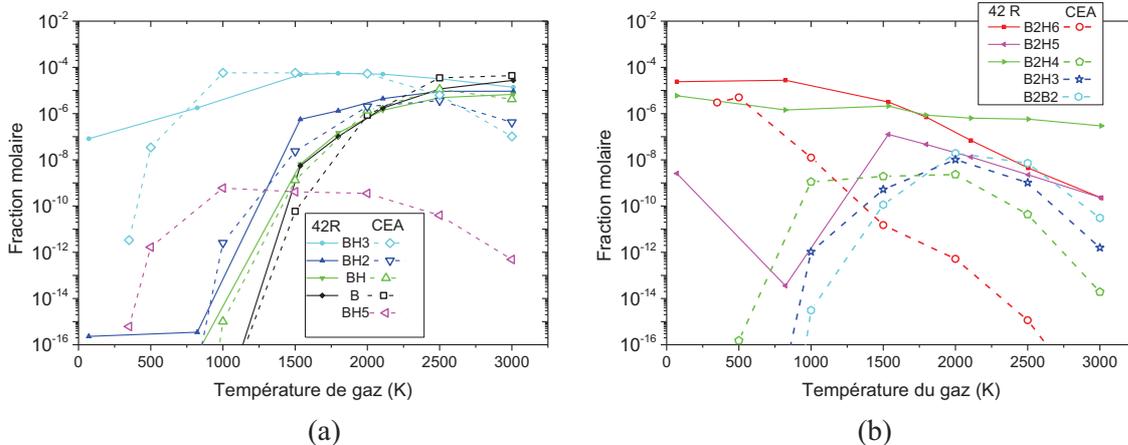


Figure IV. 32 : Variation de la fraction molaire des espèces borées 1B (a) et 2B (b) en fonction de la température pour une pression de 150 mbar et 30 ppm de  $B_2H_6$  - Comparaison entre les résultats issus du modèle 1Dst 42R (trait plein) et de CEA (symbole vide)

A partir de la Figure IV. 32(b), il apparaît que des différences importantes de l'évolution des fractions molaires des espèces  $B_2H_x$  en fonction de la température sont présentes entre les résultats obtenus par le schéma cinétique 42R et le calcul à l'équilibre.

Concernant le diborane, il résulte du modèle CEA à l'équilibre que la fraction molaire diminue fortement et de façon quasi linéaire avec la température à partir de 500 K alors que le modèle 42R propose une diminution moins importante entre 500 et 1500 K. Ainsi à haute température le modèle 42R surestime fortement la densité de diborane, proposant  $x_{B_2H_6} = 3.5 \times 10^{-9}$  alors le modèle équilibre estime  $x_{B_2H_6} = 10^{-15}$  à  $T = 2500$  K.

Les résultats obtenus pour  $B_2H_4$  ne sont similaires ni dans l'évolution ni dans la valeur des fractions molaires. En effet celle-ci diminue lentement avec la température pour le modèle 42R alors qu'elle est en forme de parabole inversée avec un maximum à des températures comprises entre 1000 et 2000 K pour le modèle à l'équilibre. De plus, pour toutes les

températures étudiées, le modèle 42R surestime la fraction molaire de  $B_2H_4$  par rapport à celle du modèle CEA, donnant par exemple respectivement  $x_{B_2H_4}=2\times 10^{-6}$  et  $2\times 10^{-9}$  pour  $T=1500$  K.

On peut également noter l'absence de  $B_2H_5$  par le calcul à l'équilibre sous-entendant que la quantité de cette espèce est négligeable alors que d'après le modèle 42R, cette espèce est présente à hauteur de  $x_{B_2H_5}=10^{-7}$  pour  $T=1500$  K.

En revanche, le calcul à l'équilibre chimique fait apparaître deux espèces,  $B_2H_2$  et  $B_2H_3$ , qui ne sont pas pris en compte dans le modèle 42R par manque de données bibliographiques. D'après le code CEA, le comportement de la fraction molaire de ces espèces est similaire à celle de  $B_2H_4$ . Leur quantité au sein du réacteur étant faible (environ  $10^{-8}$  à 2000 K), l'absence de ces deux réactifs dans le modèle chimique ne devrait pas générer d'erreurs importantes.

De cette étude, nous pouvons donc conclure que le schéma cinétique 42R ne propose pas une représentation satisfaisante de la densité des espèces borées au sein du plasma. Il est donc nécessaire de procéder à une étude de sensibilité sur les différents mécanismes chimiques afin d'identifier ceux à l'origine des écarts observés entre le modèle 42R et le modèle CEA, et ainsi améliorer le schéma cinétique.

Dans la partie suivante, nous vous présentons uniquement les résultats concluant de notre étude sans détailler les différents essais que nous avons réalisés.

#### III.1.4. Etablissement du schéma cinétique

La surestimation de la fraction molaire de  $B_2H_6$  nécessite de modifier les réactions de formation de cette dernière. Notre étude a permis d'identifier que la réaction 8 ( $BH_3+BH_3\Rightarrow B_2H_6$ ) est à l'origine de la surproduction de diborane pour les hautes températures. Le nouveau schéma cinétique obtenu à partir du 42R en enlevant ce mécanisme chimique est appelé 41R (*cf* Annexe III-2).

Sur la Figure IV. 33 est représentée l'évolution de la fraction molaire des espèces à un atome de bore (a) et 2 atomes de bore (b) en fonction de la température pour les modèles 41R (trait plein) et CEA (symbole). On observe sur la Figure IV.33 (b) que l'objectif recherché de diminuer la quantité de diborane à haute température est atteint. L'évolution proposée par les deux modèles cinétiques est maintenant sensiblement la même.

Cependant la modification du modèle cinétique (42R  $\rightarrow$  41R) a également des conséquences sur l'évolution et la valeur des fractions molaires d'autres espèces. Ainsi on note une modification très importante du comportement de la fraction molaire de  $B_2H_5$ , celle-ci présentant une évolution quasi constante avec la température à une valeur très faible comprise entre  $10^{-13}$  et  $10^{-12}$ . Ce résultat est donc en accord avec le calcul CEA qui ne reproduit pas les espèces dont la fraction molaire est inférieure à  $10^{-10}$ . La fraction molaire de  $B_2H_4$  présente peu de modifications mais apparaît avec un minimum à 1500 K, là où le calcul à l'équilibre donne un maximum.

De la même façon, sur la Figure IV. 33(a) nous observons une modification de la fraction molaire de  $BH_3$  à basse température qui présente une valeur constante égale à  $5 \times 10^{-5}$  de 300 à 2000 K. Ce changement accentue la différence avec le calcul à l'équilibre.

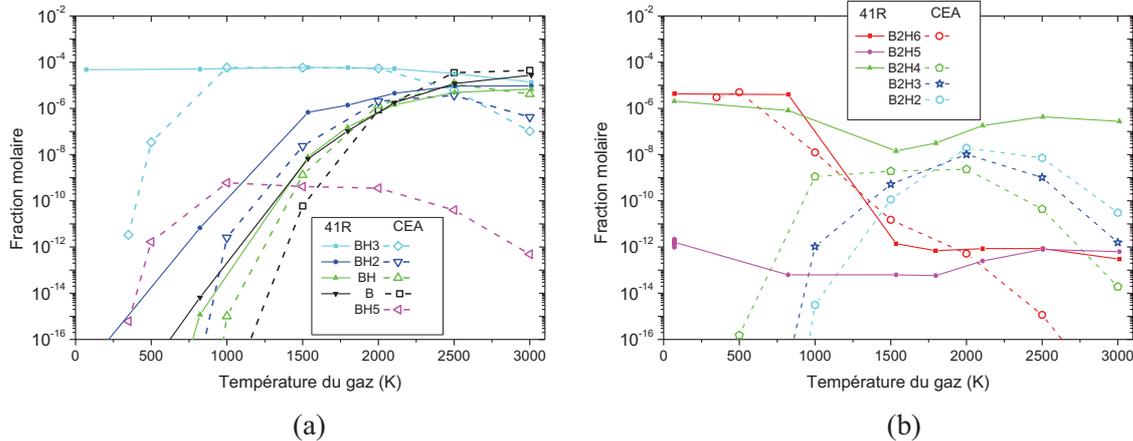
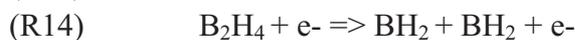
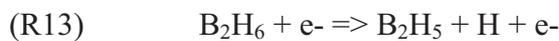
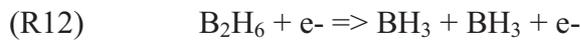


Figure IV. 33 : Variation de la fraction molaire des espèces borées (a) 1B et (b) 2B en fonction de la température pour une pression de 150 mbar et 30 ppm de  $B_2H_6$  - Comparaison entre les résultats issus du modèle 1Dst 41R (trait plein) et de CEA (symbole)

De cette seconde étude, nous pouvons donc conclure que, même si nous avons amélioré le schéma cinétique, le modèle 41R ne constitue pas une représentation satisfaisante de la densité des espèces borées au sein du plasma. Il est donc nécessaire de continuer l'étude des différents mécanismes chimiques pour améliorer le schéma cinétique.

Le comportement des espèces  $B_2H_4$  et  $BH_3$  a orienté notre étude sur les réactions 12, 13 et 14 :



Ainsi, nous faisons évoluer le schéma cinétique 41R vers un nouveau modèle épuré de ces trois réactions, obtenant ainsi le schéma 38R résumé dans l'Annexe III-2.

Sur la Figure IV. 33 est représentée l'évolution, en fonction de la température, de la fraction molaire des espèces à un atome de bore (a) et 2 atomes de bore (b) pour les modèles 38R (trait plein) et CEA (symbole). Les résultats des simulations réalisées avec le schéma cinétique 38R sont en très bon accord avec les simulations obtenues à l'équilibre chimique. L'adéquation entre les modèles est obtenue sur la valeur des fractions molaires de B, BH, BH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mais également sur leur évolution en fonction de la température. La fraction molaire de B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> est inférieure à 10<sup>-10</sup> donc il est normal que B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ne soit pas pris en compte dans le calcul à l'équilibre puisque la limite minimale de détection des espèces est fixée à 10<sup>-10</sup>.

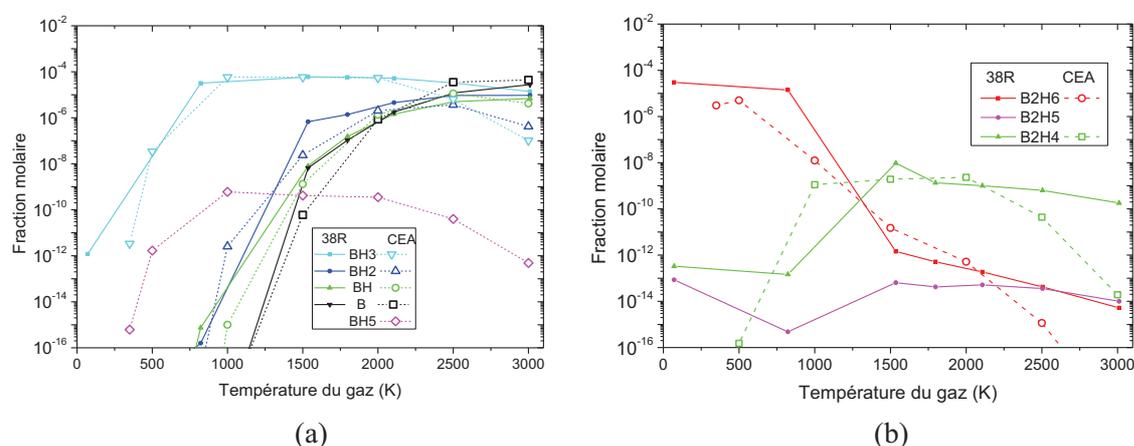


Figure IV. 34 : Variation de la fraction molaire des espèces borées (a) 1B et (b) 2B en fonction de la température pour une pression de 150 mbar et 30 ppm de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - Comparaison entre les résultats issus du modèle 1Dst 38R (trait plein) et de CEA (symbole)

De cette étude, nous pouvons donc conclure que le schéma cinétique 38R propose une représentation parfaitement satisfaisante de la densité des espèces borées au sein du plasma pour des conditions de pression suffisamment élevées. De plus, ce modèle est cohérent avec les caractéristiques du plasma étudié, à savoir les fortes températures de gaz qui dominent la réactivité de ces plasmas et est contraint par le manque de données relatives aux mécanismes réactionnels impliquant les électrons.

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc ce schéma cinétique (38R) afin de simuler la composition des plasmas de dépôt de diamant dopé au bore.

## III.2. Simulation du plasma de dépôt de diamant dopé au bore

Nous rappelons que la pression de la phase gazeuse ainsi que la puissance micro-onde totale injectée dans la décharge sont deux des paramètres essentiels caractérisant les conditions de croissance. Les deux valeurs sont généralement reliées, on parle de couple pression/puissance ou de densité de puissance. Cette dépendance est nécessaire afin de conserver au sein du réacteur un volume de plasma constant, et donc un rapport puissance/ $N_{total}$  le plus constant possible. Les teneurs en méthane et de celle de diborane sont également des paramètres clés nécessaires pour définir les conditions de croissance et de dopage.

### III.2.1. Effet du transport

Afin de réellement représenter l'état physico-chimique du gaz au sein de la cavité micro-onde, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des phénomènes présents dans le réacteur. Ceux-ci ont été présentés lors de la description du modèle 1D dans le Chapitre I, et incluent donc le transport des espèces.

Nous avons montré précédemment que le schéma cinétique choisi (38R) permet une description de la composition du gaz en espèces borées proche de l'équilibre. Il nous paraît donc intéressant dans un premier temps de mettre en évidence l'effet du transport sur les espèces borées dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous allons comparer les résultats obtenus avec le code 1D axial (transport inclus) et le calcul CEA correspondant à une approche 0D. Les résultats correspondant sont présentés sur la Figure IV. 35 dans laquelle sont représentés les profils radiaux des fractions molaires des espèces borées pour la condition 150 mbar/ 2500 W et 30 ppm de  $B_2H_6$ . Nous observons que les phénomènes de diffusion ont pour effet de transporter le diborane de la zone froide ( $>0.04$  m) vers la zone chaude ( $<0.04$  m). En effet, la fraction molaire de cette espèce a diminué dans la zone froide passant d'environ  $3 \times 10^{-6}$  en 0D à  $10^{-7}$  en prenant en compte le transport (Figure IV. 35(b)).

Les principales répercussions de ce transport sont observées sur les espèces  $B_2H_4$ ,  $BH_3$  et  $BH_2$ . En effet, sur la Figure IV. 35(b) nous observons une augmentation très importante de la fraction molaire de  $B_2H_4$  dans la zone froide qui passe de  $10^{-16}$  en 0D à une valeur de  $7 \times 10^{-5}$  avec le transport. De la même façon, nous pouvons observer sur la Figure IV. 35(a) une augmentation de la fraction molaire  $BH_3$  et  $BH_2$  dans la zone froide.

En revanche la composition de la zone chaude, notamment pour  $z < 0.02$  m (*i.e.* la zone où la température du gaz est supérieure à 2500 K), n'est pas significativement modifiée par la prise

en compte du transport. En effet à haute température les phénomènes réactionnels sont dominants les phénomènes diffusifs, ce qui explique l'absence d'effet observé.

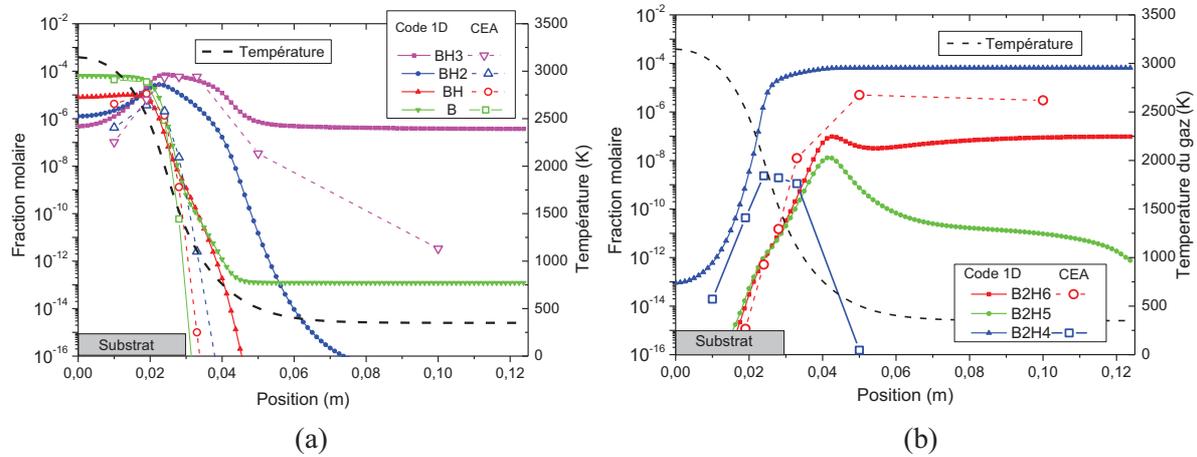


Figure IV. 35: Profil axial de la fraction molaire des espèces borées (a) 1B et (b) 2B pour une pression de 150 mbar - Comparaison entre les résultats issus du modèle 1D 38R (trait plein) et de CEA (symbole)

Le schéma cinétique 38R ayant été établi, il est nécessaire de procéder à une validation de celui-ci par comparaison avec des résultats expérimentaux.

### III.2.2. Validation expérimentale du modèle numérique

Comme nous l'avons énoncé précédemment (Chapitre II), la détection des espèces borées et en particulier l'estimation quantitative de celles-ci au sein des plasmas de dépôt de diamant présente de nombreuses difficultés expérimentales. La faible quantité de diborane injectée dans le gaz source (<1%) ainsi que les forts gradients de température au sein du plasma limitent l'efficacité des techniques de détection.

La majorité des mesures présentées ici ont été réalisées en partenariat avec le laboratoire INP de Greifswald (Allemagne) dans le cadre d'une collaboration financée par le programme PROCOPE. En effet, le choix des méthodes de diagnostic employées pour caractériser les concentrations des espèces borées au sein du réacteur a été motivé par l'expertise du groupe du Pr Jurgen Röpcke dans le domaine des techniques spectroscopiques d'absorption infrarouge. De plus ce groupe avait préalablement travaillé sur des plasmas contenant du bore mais fonctionnant à plus basse pression et avait mis au point une méthode d'analyse quantitative du bore atomique par spectroscopie d'émission (Lavrov 2003) (Cf Chapitre II).

Une comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus par des mesures spectroscopiques sur les espèces B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et B et les résultats issus du modèle 1D est présentée dans cette partie.

Nous rappelons que le diborane a été sondé par TDLAS et le bore par spectroscopie d'émission (OES). Comme cela est décrit au Chapitre II, ces deux techniques, opérant suivant une ligne de visée, ne permettent d'obtenir qu'une valeur moyenne des densités de B et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La densité de bore atomique a fait l'objet de deux campagnes expérimentales : une campagne exhaustive réalisée à z=1.6 cm et une étude visant à atteindre la distribution axiale de l'espèce. Afin de représenter au mieux les résultats expérimentaux, la simulation utilisant le code 1D a été réalisée suivant l'axe radial du réacteur, et une moyenne radiale des fractions molaires a été systématiquement effectuée pour permettre une comparaison pertinente sur les ordres de grandeur obtenus expérimentalement et numériquement.

### **III.2.2.1. Dissociation du diborane**

La dissociation du diborane est un processus essentiel dans la formation des espèces borées au sein du plasma. L'étude de l'évolution de la densité de diborane en fonction des différents paramètres du plasma paraît donc nécessaire afin de comprendre la cinétique chimique présente au sein du réacteur. Comme nous le montrerons dans la section V, le diborane est majoritairement présent dans les zones froides du réacteur mais il est complètement dissocié à l'intérieur de la décharge. Les mesures associées à B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> permettent donc de caractériser une région peu réactive du réacteur.

#### **III.2.2.1.a. Effet de la densité de puissance**

Sur la Figure IV. 36 est présentée la variation de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en fonction des couples pression-puissance pour deux concentrations initiales en diborane (30 ppm et 66 ppm). Nous pouvons observer qu'expérimentalement les variations sont faibles en fonction de la densité de puissance (écart maximal d'un facteur 5) mais elles sont un peu plus importantes par le calcul (facteur 10).

Les mesures faites à z=1.6 cm du substrat montrent tout d'abord une légère diminution de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> entre 60 mbar/ 1000 W ( $6 \times 10^{12}$ ) et 100 mbar/ 2000 W ( $3 \times 10^{12}$ ) puis une augmentation jusqu'à environ  $10 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à 300 mbar/ 4000 W. La faible augmentation observée à haute pression-puissance est plutôt bien reproduite par le calcul mais celui-ci ne traduit pas la diminution obtenue pour des pressions-puissance inférieures à

100 mbar/ 2000 W. De plus le calcul aboutit globalement à une surestimation des valeurs expérimentales d'un facteur 10. En termes de fraction molaire, les résultats expérimentaux se traduisent par une diminution d'un facteur 4 entre 60 mbar/ 1000 W et 100 mbar/ 2000 W puis par une stabilisation jusqu'à 300 mbar/ 4000 W alors que les résultats numériques font état d'une très légère augmentation entre 60 mbar/ 1000 W et 300 mbar/ 4000 W.

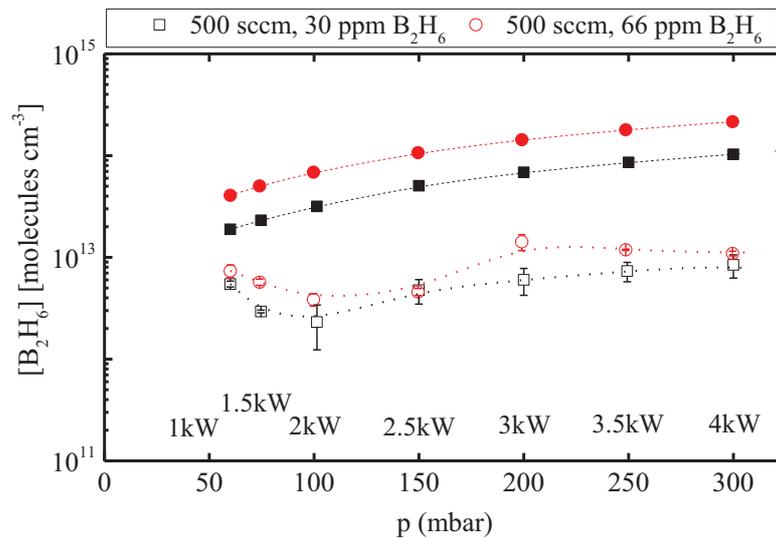
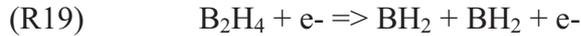
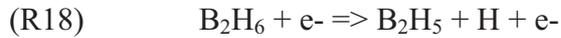
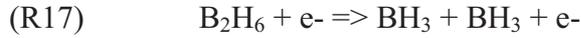


Figure IV. 36: Influence de la densité de puissance sur la densité de  $B_2H_6$  dans le réacteur pour deux teneurs initiales en diborane (30 ppm et 66 ppm) - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins)

Les écarts observés peuvent être expliqués par une faiblesse du modèle chimique ou physique. D'une part, le schéma cinétique semble ne pas correctement reproduire la dissociation du diborane, surtout à basse densité de puissance. Nous avons validé précédemment le schéma cinétique 38R en partant du principe que la chimie des espèces borées était proche de l'équilibre pour nos conditions expérimentales et notamment à haute pression-puissance. Nous avons établi cette démarche à partir d'une étude sur la chimie de l'hydrogène où nous avons mis en évidence une réelle différence de comportement selon la gamme de pression-puissance. Ainsi la mauvaise représentation de l'évolution pour des pressions/ puissances inférieures à 100 mbar/ 2000 W peut être imputée à une mauvaise prise en compte du déséquilibre chimique. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que, dans ces conditions, la cinétique chimique est principalement gouvernée par les processus électroniques (Hassouni 1998) et nous rappelons que le modèle 38R ne prend pas en compte de réactions par impact électronique.

A basse densité de puissance ( $\leq 100$  mbar/ 2000 W), des simulations ont été réalisées avec le schéma cinétique 41R présenté précédemment qui prend en compte 3 réactions chimiques supplémentaires mettant en jeu la dissociation par impact électronique de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.



Les résultats issus de ce modèle ne sont pas satisfaisants. Comme on pouvait s'y attendre, la prise en compte de ces mécanismes engendre une diminution de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Cependant les valeurs calculées sont alors très faibles, à savoir  $0.9 \times 10^{11}$  cm<sup>-3</sup> à 60 mbar/ 1000 W et  $1.2 \times 10^{11}$  à 100 mbar/ 2000 W. Ce nouveau schéma conduit donc à une sous-estimation d'un facteur 100 de la densité du diborane. De plus, il ne permet toujours pas de reproduire la diminution observée expérimentalement entre 60 mbar/ 1000 W et 100 mbar/ 2000 W.

D'autre part, comme cela est observée sur la Figure IV. 36, la différence quantitative entre l'expérience et le modèle est présente quel que soit le couple pression-puissance. Cet écart peut être la conséquence de deux phénomènes. D'un point de vue chimique, le schéma 38R semble proposer une description inappropriée de la dissociation du diborane par impact de lourds à basse température et basse pression. En particulier, les espèces H<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> étant majoritaires dans la zone froide du réacteur, les constantes directes des réactions R6 et R7 peuvent être sous-estimées pour les faibles températures. D'un point de vue physique, nous avons vu précédemment que le transport avait pour conséquence de diminuer la densité de diborane au sein des zones froides (Figure IV. 35). Ainsi l'écart quantitatif observé entre les résultats expérimentaux et le modèle peut résulter d'une sous-estimation des phénomènes de transport au sein du modèle physique. Le modèle utilisé étant un modèle 1D, les hypothèses utilisées aux conditions aux limites, notamment le terme source de pertes axiales, peuvent être à l'origine de cet écart.

Enfin, comme cela était attendu, on remarque globalement que l'augmentation de la teneur initiale en diborane se traduit par une augmentation de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> au sein du réacteur. On note cependant que, dans le cas des résultats numériques, le couple pression/ puissance ne modifie pas l'influence de la teneur initiale en diborane car l'écart entre les valeurs obtenues à 30 ppm et à 66 ppm reste constant sur toute la gamme étudiée. Cette valeur est environ égale au rapport de concentration initiale (66/30). Si on retrouve cet écart pour certaines mesures

(75 mbar/ 1500 W et 200 mbar/ 3000 W), d'autres points expérimentaux révèlent un écart plus faible voire négligeable. Toutefois nous noterons que les barres d'erreur présentes sur les valeurs expérimentales (dues aux difficultés d'estimer à la fois les longueurs d'absorption et les températures de gaz) modèrent l'écart l'observé.

La variation simultanée de la pression et de la puissance rend complexe l'analyse des résultats obtenus. L'étude rigoureuse de la physico-chimie du plasma appelle une approche découplée de l'influence de ses deux paramètres.

### III.2.2.1.b. Effet de la pression

Sur la Figure IV. 37 est présentée l'évolution de la densité de  $B_2H_6$  en fonction de la pression pour deux conditions de puissance micro-onde injectée, 1000 W (a) et 3000 W (b).

L'écart entre les valeurs expérimentales et numériques est toujours présent (un ordre de grandeur) comme cela été évoqué précédemment (Figure IV. 36). De plus, bien que la tendance générale observée soit satisfaisante, l'influence de la pression sur la densité de  $B_2H_6$  n'est pas parfaitement reproduite par le modèle, et ce pour les deux conditions de puissance étudiée.

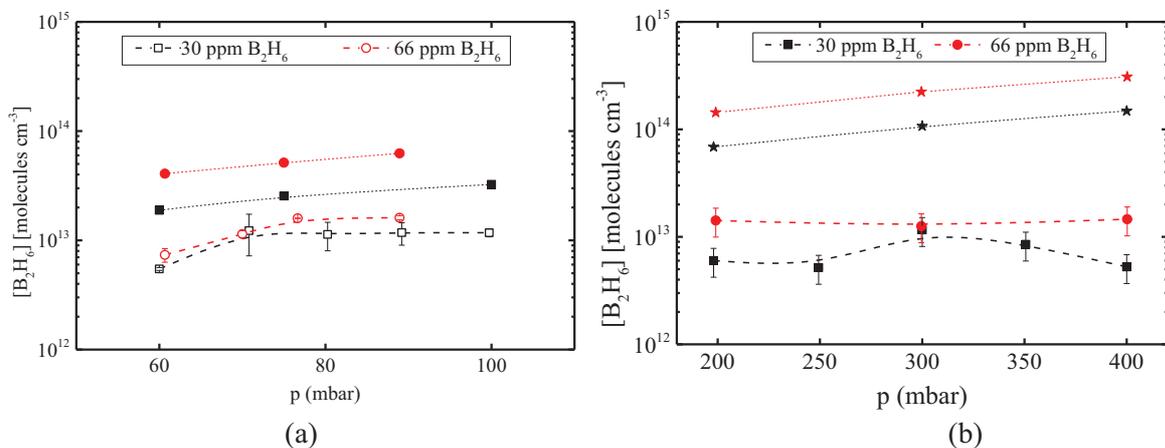


Figure IV. 37 : Influence de la pression sur la densité de  $B_2H_6$  pour deux conditions de puissance (a) 1000 W et (b) 3000 W - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins)

En effet, à basse pression (Figure IV. 37(a)) les résultats issus du modèle sont assez proches des résultats expérimentaux. Ils montrent une légère augmentation de la densité de  $B_2H_6$  avec la pression, augmentation causée par l'augmentation de la quantité initiale de  $B_2H_6$  issue de l'accroissement de pression. Les résultats expérimentaux montrent également une

augmentation de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec la pression mais uniquement de 60 à 80 mbar, ensuite la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> reste constante en fonction de la pression.

A haute pression (Figure IV. 37(b)) (>200 mbar) les résultats issus du modèle montrent toujours une augmentation de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec la pression. En revanche l'expérience montre qu'il n'y a pas de variation de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en fonction de la pression sur toute la gamme étudiée. Dans ce cas l'augmentation de pression est compensée par l'accroissement des collisions réactives à l'origine de la dissociation du diborane dans la zone froide. Ainsi ce résultat semble confirmer que le schéma cinétique 38R propose une description incomplète de la dissociation du diborane par impact d'espèces lourdes à basse température.

Concernant l'influence de la quantité initiale de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, le calcul conserve un écart environ égal au rapport de concentration initiale (66/ 30) pour les deux puissances étudiées. A la lumière des barres d'erreur, nous pouvons considérer que ce résultat est également obtenu expérimentalement pour les conditions de haute pression/ puissance alors que les mesures réalisées à basse pression/ puissance révèlent un écart plus faible voire négligeable. Cette différence de comportement s'explique par le fait que le transport de diborane de la zone froide vers la zone chaude où il est dissocié est plus efficace à basse pression qu'à haute pression. Ce résultat met en évidence le rôle prépondérant des phénomènes diffusifs à basse pression alors qu'à haute pression la composition du gaz est pilotée par les mécanismes réactionnels. Nous confirmons ainsi que l'approche 1D est limitée quant à la description des phénomènes de transport au sein du réacteur.

#### **III.2.2.1.c. Effet de la puissance micro-onde**

Sur la Figure IV. 38 est présentée l'évolution de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en fonction de la puissance micro-onde injectée pour deux conditions de pression, 60 mbar (a) et 200 mbar (b).

L'expérience montre toujours une faible influence de la teneur initiale en diborane pour des faibles valeurs de pression/ puissance (Figure IV. 38(a)) alors qu'à haute densité de puissance (Figure IV. 38(b)) les mesures sur B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> reproduisent le rapport de concentration initiale (66/30). D'un point de vue numérique, ce rapport est reproduit par le calcul aussi bien à haute densité de puissance qu'à basse densité de puissance. Nous confirmons ainsi le rôle des différents termes sources (chimique et diffusif) en fonction de la pression ainsi que les limitations du modèle 1D utilisé.

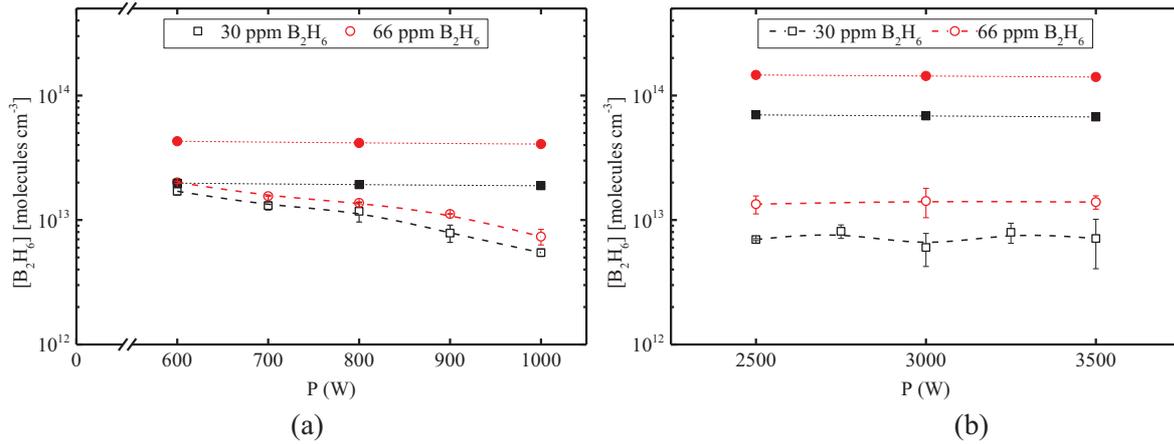


Figure IV. 38: Influence de la puissance micro-onde injectée sur la densité de  $B_2H_6$  pour deux conditions de pression (a) 60 mbar et (b) 200 mbar - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins)

Les résultats issus du modèle ne montrent pas d'effet de la puissance sur la densité de  $B_2H_6$  quelle que soit la gamme de pression étudiée. Cette tendance est également observée sur les mesures réalisées à 200 mbar (Figure IV. 38(b)). Bien que l'écart entre l'expérience et le calcul soit toujours d'un ordre de grandeur, les deux approches révèlent le même comportement constant de la densité de  $B_2H_6$  avec la puissance à haute pression. En effet l'augmentation de la puissance injectée ne provoque qu'une faible augmentation de la température de gaz au sein du plasma (<10%). Dans ces conditions les processus collisionnels sont prédominants, ils assurent ainsi une distribution rapide de l'énergie entre les différents modes de stockage et l'augmentation de puissance ne se traduit pas en un accroissement important de la température de gaz. De plus cette augmentation n'est significative qu'au cœur du plasma où la puissance micro-onde est injectée, alors que le diborane est majoritairement présent dans la zone froide. Dans ces conditions, le processus de dissociation de  $H_2$  consomme de l'énergie.

En revanche à faible pression (60 mbar), les résultats expérimentaux montrent une diminution de la densité de  $B_2H_6$  quand la puissance augmente. Dans ces conditions, l'augmentation de la puissance se traduit par une augmentation importante de la température au cœur du plasma (2300 K à 60 mbar/600 W et 2800 K à 60 mbar/ 1000 W) où le diborane est plus intensément dissocié. L'augmentation des gradients thermique et massique sont à l'origine d'un accroissement du phénomène diffusif qui a tendance à « pomper » le diborane présent dans la zone froide, ce qui explique également la diminution observée expérimentalement et mal représentée par notre géométrie simplifiée 1D.

De plus, à faible densité de puissance, les mécanismes électroniques présents au cœur de la décharge ne sont plus négligeables, ainsi la dissociation du diborane peut être également pilotée par les collisions électroniques dont l'efficacité va augmenter avec la puissance micro-onde. Ce phénomène n'est pas reproduit par le calcul car le modèle cinétique des espèces borées ne prend pas en compte de mécanismes électroniques. Le modèle 41R présenté précédemment inclut trois mécanismes de dissociation par impact électronique. Nous avons étudié la pertinence de ce schéma sur l'influence de la puissance à basse pression. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure que ce modèle cinétique est meilleur que le 38R. En effet à 60 mbar/ 600 W, nous obtenons une valeur de  $x_{B_2H_6}=1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  alors qu'à 60 mbar/ 1000 W la densité de diborane est  $x_{B_2H_6}=0.9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Le modèle cinétique 41R reproduit bien une diminution de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> avec la puissance, celle-ci étant cependant beaucoup plus petite que celle observée expérimentalement, respectivement un facteur 0.7 contre un facteur 3.2. Cependant, les valeurs calculées par le modèle 41R sont beaucoup plus petites que les valeurs expérimentales puisque nous obtenons à présent un écart de deux ordres de grandeur.

Nous pouvons ainsi conclure que les réactions par impact électronique identifiées dans la littérature ne sont pas adaptées notre étude. Ainsi bien que quelques mécanismes électroniques soient nécessaires pour représenter le fonctionnement du plasma à basse densité de puissance, le modèle 38R choisi dans cette étude reste le schéma le plus adapté.

Enfin nous pouvons observer un parfait accord entre la mesure et le modèle pour la condition 60 mbar/ 600 W – 30 ppm. Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'une faible densité de puissance engendre une faible densité électronique, ce qui limite l'importance des mécanismes réactionnels électroniques, ainsi qu'une faible température de gaz au centre du plasma, ce qui induit peu de phénomènes de diffusion. De plus les gradients de température de gaz sont plus faibles ce qui limite l'erreur sur sa variation le long du chemin optique et en conséquence sur les mesures. Ainsi ces conditions permettent d'obtenir un gaz proche des conditions d'équilibre chimique en condition homogène. On retrouve ainsi un bon accord avec le modèle proposé.

#### **III.2.2.1.d. Effet de la teneur en diborane**

Sur la Figure IV.39 est présentée l'évolution de la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> mesurée en fonction de la quantité initiale de diborane dans le gaz source pour quatre conditions de pression-puissance.

Le modèle et les mesures expérimentales reproduisent la même tendance générale attendue, à savoir l'augmentation de la quantité de diborane dans le réacteur lorsqu'on augmente la teneur initiale en  $B_2H_6$ . De plus, dans les deux cas nous pouvons globalement conclure que cette augmentation devient moins importante lorsque le couple pression/ puissance augmente. Cependant nous pouvons mettre en évidence une différence de comportement entre le calcul et l'expérience.

Tout d'abord à basse densité de puissance (jusqu'à 100 mbar/ 2000 W), les rapports des valeurs calculées sont en accord avec le rapport des concentrations initiales. En revanche, l'expérience montre une augmentation mesurée entre 30 et 66 ppm plus petite que le rapport de concentrations initiales (un facteur 1.3 au lieu de 2.2) alors que l'augmentation sur la gamme (66-165) ppm est plus grande (jusqu'à un facteur 10 au lieu de 2.5).

A haute densité de puissance, les valeurs numériques présentent une forme de saturation, le rapport  $[B_2H_6]/[B_2H_6]_0$  passant de 2.1 sur la gamme (30-66) ppm à 1.3 pour (66-165) ppm. L'expérience montre toujours un accroissement de ce rapport qui est plus petit sur la gamme (30-66) ppm (un facteur 1.3) mais présente une augmentation qui varie de 1.6 à 3 sur la gamme (66-165) ppm.

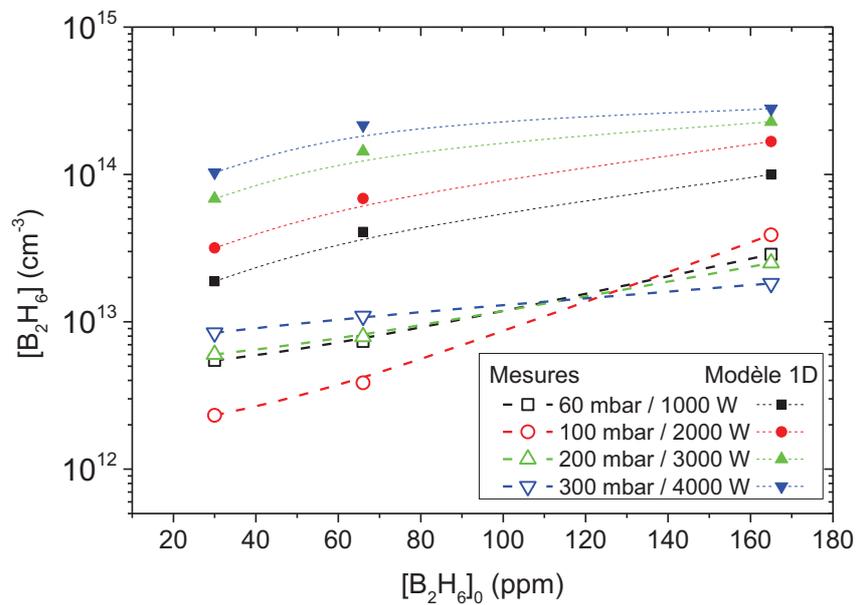


Figure IV. 39: Influence de la teneur initiale en diborane  $[B_2H_6]_0$  sur la densité de  $B_2H_6$  présent dans le réacteur - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins)

### III.2.2.2. Présence du bore atomique

Le bore atomique constitue l'ultime espèce résultant de la dissociation du diborane. La détection de cette espèce et l'étude de sa densité en fonction des différents paramètres du plasma paraît donc nécessaire afin de comprendre la cinétique chimique présente au sein du réacteur. De plus à ce jour, aucune espèce n'a été clairement identifiée comme étant le précurseur du dopage du diamant en plasma CVD. Avec le radical  $BH_3$ , le bore atomique est un candidat sérieusement envisagé dans différentes études (Collins. 1971), (Locher R 1995), (Spitsyn 1997). Comme nous le montrerons dans la section V, le bore atomique est majoritairement présent dans la décharge ainsi les mesures associées au bore permettent de caractériser le plasma. Nous rappelons que les résultats ont été obtenus dans le cadre de deux campagnes distinctes. Elles sont clairement identifiées sur les figures (symboles creux et croix) afin de tenir compte des variations dues à la reproductibilité de l'expérience.

#### III.2.2.2.a. Effet de la densité de puissance

Sur la Figure IV. 40 est présentée la variation de la densité de B en fonction des couples pression/ puissance pour deux concentrations initiales en diborane (30 ppm et 66 ppm).

Comme cela a été observé précédemment pour le diborane, nous pouvons remarquer que le calcul conserve pour toutes les conditions un écart entre les simulations réalisées à 30 ppm et à 66 ppm environ égal au rapport de concentration initiale (66/30) alors que les mesures révèlent un écart variable en fonction des conditions expérimentales. Mais la variation de cet écart qui est compris entre zéro, valeur obtenue pour les conditions extrêmes de pression-puissance (60 mbar/ 1000 W et 300 mbar/ 4000 W) et le rapport de concentration initiale (pour la condition 75 mbar/ 1500 W) est atténuée par la prise en compte des barres d'erreur résultant des mesures.

Nous pouvons noter que l'accord entre les valeurs expérimentales et numériques est très correct puisque l'ordre de grandeur de la densité est respecté pour toutes les conditions étudiées. En particulier la correspondance est parfaite entre le calcul et les résultats issus de la 2<sup>ème</sup> campagne de mesures (symboles avec une croix). Toutefois nous devons noter que l'écart entre l'expérience et le calcul augmente avec la densité de puissance. Les mesures montrent globalement une augmentation de la densité de bore entre 60 mbar/ 1000 W ( $n_B=3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) et 300 mbar/ 4000 W ( $n_B=6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ). Le calcul propose une augmentation plus importante

de la densité de bore avec les couples pression-puissance puisque nous obtenons pour 30 ppm de diborane  $n_B=2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à 60 mbar/ 1000 W et  $n_B=20 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à 300 mbar/ 4000 W.

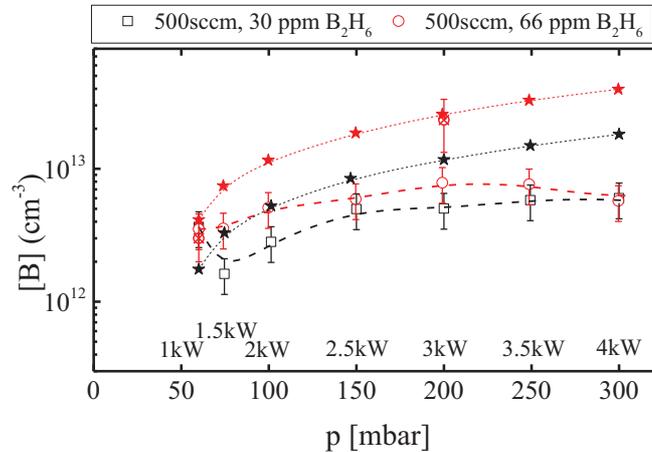


Figure IV. 40: Influence de la densité de puissance sur la densité de bore dans le plasma pour deux teneurs initiales en diborane (30 ppm et 66 ppm) - Comparaison entre les résultats issus des mesures OES (symboles creux et creux avec croix) et du modèle 1D (symboles pleins)

Il faut remarquer que la limite d'utilisation de la technique proposée par Lavrov *et al.* est de quelques  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et que l'on peut s'attendre à une erreur d'autant plus importante que l'on se rapproche de cette limite. De plus, la forte inhomogénéité du plasma (forts gradients) notamment à forte pression/ puissance a pour effet d'accroître la barre d'erreur lorsque l'on augmente la densité de puissance. Rappelons en effet que la mesure de la densité de bore par OES repose sur la nécessité de disposer d'un profil radial plat pour cette espèce.

Comme précédemment nous allons étudier l'influence découlée de la pression et de la puissance sur la densité de bore atomique.

### III.2.2.2.b. Effet de la pression

Sur la Figure IV. 41 est présentée l'évolution de la densité de B en fonction de la pression pour deux conditions de puissance micro-onde injectée, 1000 W (a) et 3000 W (b).

Comme cela a été observé pour les mesures sur le diborane, le calcul conserve un écart à peu près égal au rapport de concentration initiale (66/30). Ceci est également observé pour les mesures réalisées à haute densité de puissance alors qu'à basse densité de puissance un écart faible voire négligeable est obtenu. L'influence de la pression sur le processus de diffusion qui avait été mise en évidence sur le diborane s'exprime également sur le bore atomique.

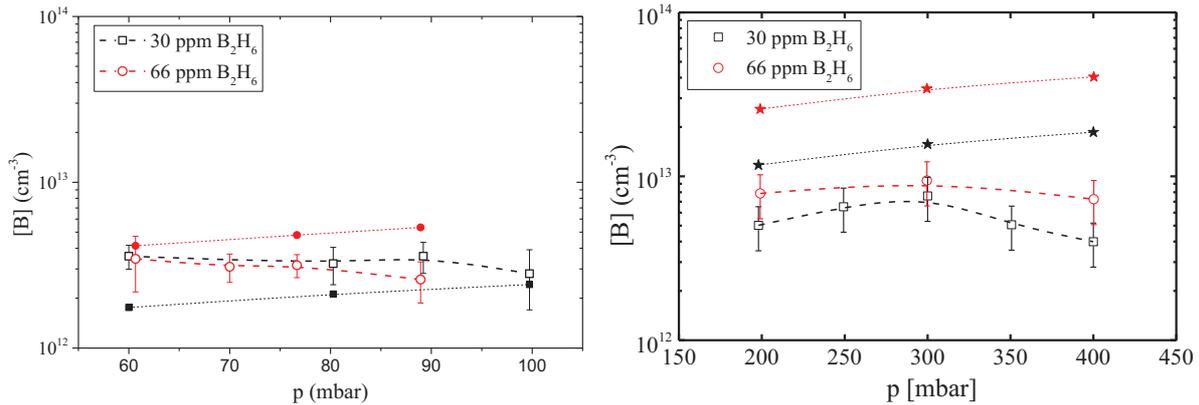


Figure IV. 41: Influence de la pression sur la densité de bore pour deux conditions de puissance (a) 1000 W et (b) 3000 W - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins)

L'écart entre les valeurs expérimentales et numériques est toujours présent et de l'ordre d'un facteur 2 à basse pression (Figure IV. 41 (a)) et d'un facteur 3 à haute pression (Figure IV. 41 (b)). De la même façon que pour le diborane, l'influence de la pression sur la densité de B n'est pas parfaitement reproduite par le modèle, et ce pour les deux conditions de puissance étudiée. En effet, d'un côté les résultats issus du modèle montrent une légère augmentation de la densité de B avec la pression, augmentation logique qui résulte de l'augmentation de la quantité initiale de  $B_2H_6$  causée par l'augmentation de pression. D'autre part l'expérience montre qu'il n'y a pas de variation de la densité de B en fonction de la pression. A haute pression, l'augmentation de pression ne conduit pas à une augmentation significative de la température au sein du plasma, ce qui ne favorise pas les mécanismes de dissociation thermique. Nous pouvons présumer que l'augmentation de pression est compensée par l'accroissement des processus de recombinaison à l'origine de la consommation du bore atomique.

Ainsi l'augmentation de pression a pour conséquence d'augmenter les phénomènes de dissociation du diborane ainsi que les processus de recombinaison du bore atomique. La conjugaison de ces deux éléments suggère que la concentration d'autres espèces borées augmente avec la pression au sein du réacteur. Des mesures supplémentaires sur des espèces telles que  $BH$ ,  $BH_2$  ou  $BH_3$  permettraient de valider les résultats précédents.

### III.2.2.2.c. Effet de la puissance micro-onde

Sur la Figure IV. 42 est présentée l'évolution de la densité de B en fonction de la puissance micro-onde injectée pour deux conditions de pression, 60 mbar (a) et 200 mbar (b). Les

résultats sont très différents de ce que nous avons décrit précédemment pour  $B_2H_6$ , sauf en ce qui concerne la prise en compte de la quantité initiale de  $B_2H_6$ . L'expérience montre toujours une faible influence de la teneur initiale en diborane à faible densité de puissance alors que pour les mesures réalisées à haute pression/puissance et le calcul conservent mieux le rapport initial 66/30.

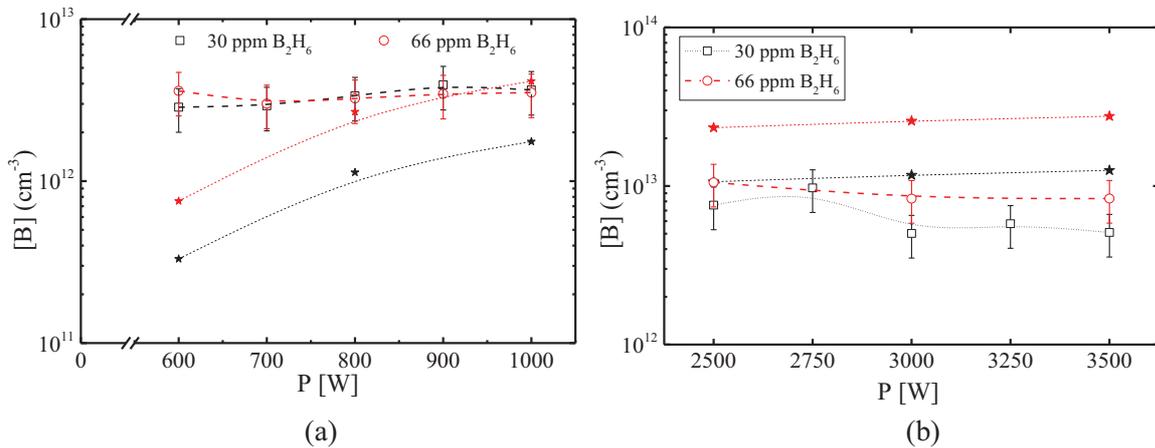


Figure IV. 42: Influence de la puissance micro-onde injectée sur la densité de bore pour deux conditions de pression (a) 60 mbar et (b) 200 mbar - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins)

Les résultats expérimentaux ne montrent pas d'effet significatif de la puissance sur la densité de bore atomique qui reste constante autour de  $n_B=3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour 60 mbar Figure IV. 42 (a) et  $n_B=6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour 200 mbar Figure IV. 42 (b). Ce résultat est reproduit par le calcul pour la condition 200 mbar (b) par contre le modèle simule pour 60 mbar (a) une augmentation de la densité de bore avec la puissance passant par exemple de  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  quand  $P=600 \text{ W}$  à  $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  quand  $P=1000 \text{ W}$  pour 30 ppm de diborane.

Tout comme avec l'étude réalisée sur  $B_2H_6$ , nous montrons ici qu'à haute pression les processus collisionnels sont prédominants. Les échanges d'énergie étant efficaces, l'augmentation de puissance ne se traduit pas par une augmentation significative de la température, ce qui n'engendre pas un accroissement des mécanismes dissociatifs. A haute pression, la densité de bore atomique reste donc constante avec la puissance micro-onde.

A basse densité de puissance, le modèle propose une augmentation de la densité de bore avec la puissance bien que le schéma cinétique des espèces borées n'inclut pas de mécanismes électroniques. Comme évoqué précédemment, l'augmentation de puissance provoque dans ce cas dans l'augmentation de la température du gaz au sein du plasma (de 2300 K à 2800 K) ce qui a pour conséquence une production plus importante d'atomes de bore. Ce résultat n'est

pas observé expérimentalement car l'augmentation de température, et donc des gradients thermiques et massiques, engendre également une augmentation des phénomènes de transport. Ainsi la dissociation est compensée par des mécanismes de diffusion qui sont sous-estimés dans le modèle.

Enfin nous pouvons observer un très bon accord entre la mesure et le modèle pour la condition 60 mbar/ 1000 W – 66 ppm.

#### III.2.2.2.d. Effet de la teneur en diborane

Sur la Figure IV. 43 est présentée l'évolution de la densité de B en fonction de la quantité initiale de diborane pour trois conditions de pression-puissance. Les résultats issus du modèle présentent une augmentation de la densité de bore avec la teneur initiale en diborane. Nous avons vu précédemment que l'augmentation de teneur initiale en diborane se traduisait par une augmentation de la densité de  $B_2H_6$  au sein du réacteur, dont la dissociation a pour conséquence (indirecte) l'augmentation de la densité de bore atomique.

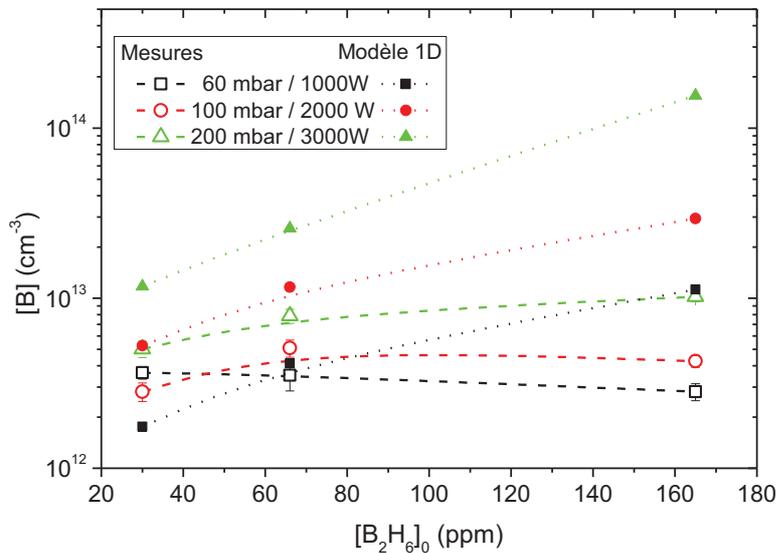


Figure IV. 43: Influence de la teneur initiale en diborane  $[B_2H_6]_0$  sur la densité de bore présent dans le plasma à 1.6 cm du substrat - Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS (symboles creux) et du modèle 1D (symboles pleins).

Cependant nous rappelons que le diborane et le bore atomique ne sont pas présents dans les mêmes régions du réacteur,  $B_2H_6$  est situé dans la zone froide alors le bore est concentré dans le cœur du plasma.

Ceci peut expliquer le fait que l'évolution observée expérimentalement est tout à fait différente. Nous observons tout d'abord qu'elle est dépendante des conditions de pression-puissance. A 60 mbar/ 1000 W, la densité de bore diminue légèrement avec la densité de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Pour les deux autres conditions, le comportement est proche, la densité de B augmente entre 30 ppm et 66 ppm puis se stabilise. En revanche les résultats numériques montrent une augmentation quasi linéaire de la densité de bore avec la teneur en diborane traduisant l'importance des réactions de dissociation par abstraction de H présentes dans le modèle 38R.

### **III.3. Conclusion**

Dans cette partie nous avons présenté une comparaison entre le calcul issu du modèle 1D avec un schéma cinétique 42R et le calcul à l'équilibre chimique. Cette comparaison nous a permis de modifier le schéma cinétique (R42 → R38) pour mieux représenter la densité des espèces borées dans le plasma pour des hautes densités de puissance.

Dans un deuxième temps, les résultats des simulations 1D ont été comparés à des mesures intégrées radialement des densités absolues de B et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> réalisées par OES et TDLAS pour différentes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont globalement satisfaisants car les différences obtenues entre le modèle et l'expérience restent inférieures à un ordre de grandeur et globalement les tendances en fonction de la pression et de la puissance sont conservées.

Cependant le schéma 38R semble proposer une description inappropriée de la dissociation du diborane par mécanismes collisionnels à basse température, en particulier par les espèces H<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> qui sont majoritaires dans la zone froide du réacteur.

De plus l'ensemble des résultats obtenus confirment que la composition du gaz est tributaire des phénomènes de transport à basse pression et pilotée principalement par les mécanismes chimiques à haute pression. Les écarts quantitatifs observés entre les résultats expérimentaux et le modèle résultent d'une sous-estimation des phénomènes de transport au sein du modèle physique. Le modèle utilisé étant un modèle 1D, les hypothèses utilisées aux conditions aux limites, notamment le terme source de pertes axiales, peuvent être à l'origine de cet écart.

Cette étude a mis en évidence des difficultés concernant la prise en compte des spécificités du plasma au sein du modèle: absence de mécanismes électroniques, gradients de température de gaz très importants et problèmes de représentation du transport.

Ainsi nous pouvons conclure qu'une étude sur les mécanismes réactionnels par impact électronique serait nécessaire pour représenter le fonctionnement du plasma à basse densité de puissance. De plus, pour mieux prendre en compte le phénomène diffusif, le développement d'un modèle 2D s'avère nécessaire (*cf* paragraphe VII).

## IV. Etude des plasmas $H_2/CH_4/B_2H_6$

Comme cela a été évoqué précédemment, l'ajout de méthane dans le gaz  $H_2/B_2H_6$  a des conséquences importantes sur les caractéristiques du plasma. L'impact est tel qu'il peut être perçu visuellement. Le plasma  $H_2/B_2H_6$  présente une structure très diffuse au sein du réacteur, une zone fortement lumineuse est présente sur le substrat mais une émission violette diffuse l'entoure (Figure IV. 44(a)). L'ajout de méthane provoque immédiatement un changement sur la morphologie et la couleur du plasma qui se structure visuellement alors en forme de sphère au-dessus du substrat (Figure IV. 44 (b)). Lorsqu'on augmente encore la quantité de méthane, nous pouvons observer la présence de luminescence orangée entourant le plasma (Figure IV. 44(c)) qui est caractéristique de la présence de suies au sein du réacteur.

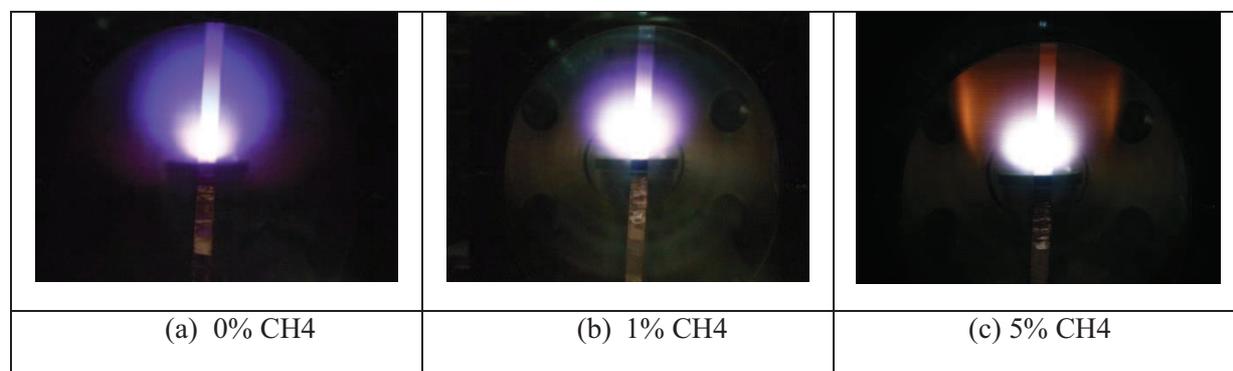
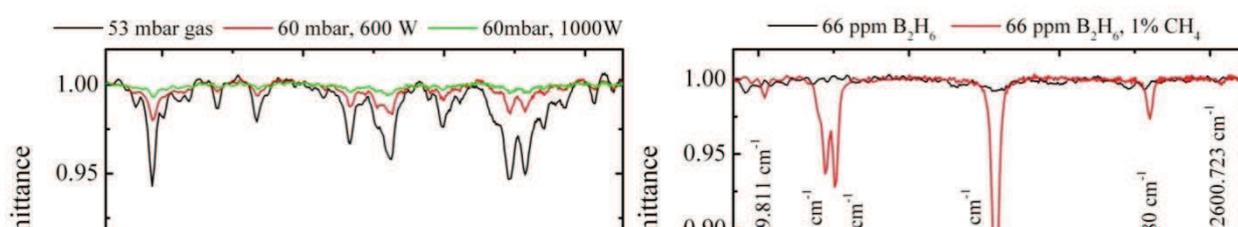


Figure IV. 44: Photographies du plasma réalisées à 200 mbar – 3000 W - 66ppm  $B_2H_6$

Les mesures réalisées en mélange  $H_2/CH_4/B_2H_6$  n'ont pas permis la détection des bandes d'absorption de  $B_2H_6$ . En effet la position des bandes étudiées pour le diborane est aux alentours de  $2600\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV. 45(a)), cette longueur d'onde correspond également à la position de bandes d'absorption de la molécule  $CH_4$ . Comme nous pouvons l'observer sur la Figure IV. 45(b), l'ajout de méthane ne permet plus la mise en évidence des bandes spécifiques au diborane, il n'est donc pas possible de sonder cette espèce en utilisant cette technique pour des mélanges en présence d'espèces carbonées.



(a) (b)  
Figure IV. 45 : Spectres d'absorption réalisés par le dispositif IRMA dans la gamme 2600 cm<sup>-1</sup>  
(Hamann 2014)  
(a) d'un mélange H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (30 ppm) à 60 mbar et pour trois conditions de puissance  
(b) d'un mélange H<sub>2</sub>/ B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (66ppm) et H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (1%, 66ppm) à 60 mbar – 1000W

Dans cette partie nous nous intéresserons donc uniquement aux mesures réalisées par OES afin de déterminer la densité absolue de bore atomique au sein du plasma.

Sur la Figure IV. 46(a) est présentée la variation expérimentale de la densité de B en fonction des couples pression-puissance pour une concentration initiale en diborane de 66 ppm et différentes teneurs initiales en méthane (0-5%) obtenues par OES suivant deux campagnes expérimentales.

Les résultats expérimentaux confirment la grande influence du méthane décrite précédemment qui s'exprime en particulier ici sur la densité de bore atomique. L'augmentation de la teneur en méthane provoque globalement une diminution de la densité de B. Mais cet effet n'est pas proportionnel à la teneur en méthane ajouté et n'est pas linéaire avec les conditions de pression/ puissance.

A basse densité de puissance nous pouvons remarquer que :

$$n_B(0\%CH_4) > n_B(1\%CH_4) \approx n_B(3\% CH_4) > n_B(5\%CH_4)$$

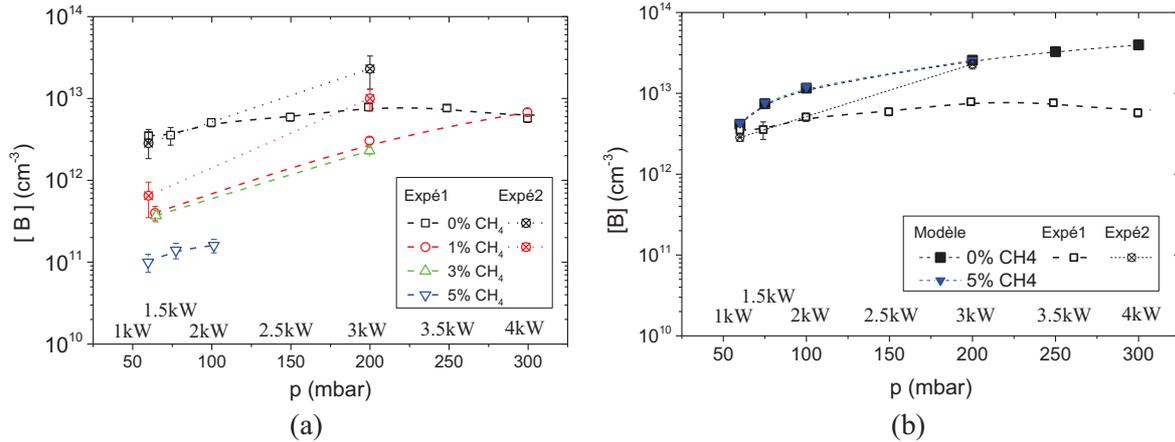


Figure IV. 46 : Influence de la teneur en méthane sur la densité de bore dans le plasma pour différents couples pression-puissance à 66 ppm de diborane –  
 (a) Résultats expérimentaux obtenus par OES  
 (b) Résultats du modèle 1D (symboles pleins) (les mesures obtenues à 0% CH<sub>4</sub> sont également représentées en symboles creux)

Par exemple à 60 mbar/ 1000 W, la densité de bore est de  $3.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour 0% CH<sub>4</sub>, puis diminue à  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour 1% CH<sub>4</sub>, continue de diminuer légèrement à  $3.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour 3% CH<sub>4</sub> puis diminue fortement à  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour 5% CH<sub>4</sub>.

En revanche, plus la densité de puissance augmente, plus l'influence du méthane sur la concentration de bore atomique s'estompe. A 300 mbar/ 4000 W, les densités mesurées pour 0% et 1% méthane sont comparables, environ  $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Ces résultats semblent indiquer que le bore atomique est consommé par une espèce produite dans ou à proximité du plasma (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, ...), et principalement à basse densité de puissance.

Les résultats issus du modèle 1D (128 réactions) ne reproduisent pas la tendance observée expérimentalement. En effet, les résultats numériques présentés sur la Figure IV. 46(b) ne montrent aucune influence significative du méthane sur la densité en bore atomique. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le schéma cinétique ne prend pas en compte la formation d'espèces composées d'atome de bore et de carbone (type B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>).

Afin de confirmer cette hypothèse, nous proposons de réaliser une approche chimique à l'équilibre. En effet le schéma cinétique inclus dans le calcul à l'équilibre du code CEA prend en compte les molécules BC, B<sub>2</sub>C et BC<sub>2</sub>. Sur la Figure IV. 47 est présentée l'évolution de la fraction molaire de bore calculée par CEA en fonction de la température pour deux conditions de pression étudiées (60 et 300 mbar). Pour chaque condition de pression, les calculs ont été réalisés sans méthane et avec 1% de CH<sub>4</sub> afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout de méthane dans le mélange. Nous pouvons observer que le bore atomique est majoritairement

présent à hautes températures, ce résultat sera également mis en évidence dans le cadre de l'étude spatiale présentée dans la section V. Pour ces conditions, *i.e.* sur la gamme [2500-3000] K l'ajout de méthane n'a pas d'influence significative sur la fraction molaire de bore atomique pour les deux pressions étudiées, celle-ci reste constante à environ  $10^{-4}$  (pour  $T=3000$  K). Cependant lorsque la température de gaz diminue la présence de méthane a une légère influence sur la densité de bore atomique. En dessous de 2000 K, l'ajout de 1% de méthane provoque une diminution de la densité de bore d'un facteur 3-4, phénomène qui est peu sensible à la pression. L'ajout de méthane dans le mélange  $H_2/B_2H_6$  a pour conséquence la formation des espèces BC,  $B_2C$  et  $BC_2$  en faible proportion, les fractions molaires sont égales à  $x_{BC} = 10^{-7}$ ,  $x_{BC_2} = 10^{-6}$  et  $x_{B_2C} = 10^{-7}$ . Cependant, d'après ce modèle de chimie à l'équilibre, la faible production des espèces  $B_xC_y$  n'est pas à l'origine de la diminution de la concentration en bore atomique, il ne permet pas de reproduire les mesures expérimentales sur la variation de la densité de bore en présence de méthane.

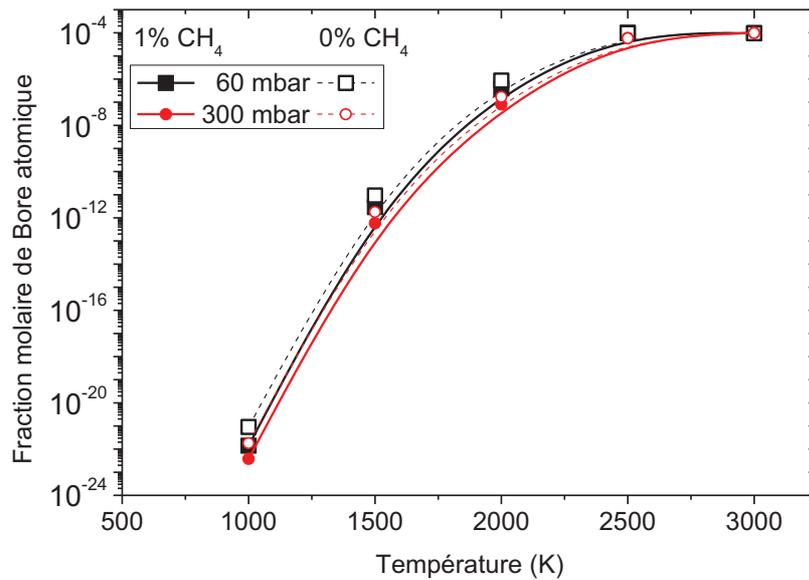


Figure IV. 47 : Evolution de la fraction molaire de B en fonction de la température calculée par CEA (équilibre chimique) pour 2 conditions de pression et deux teneurs en méthane (0 et 1% $CH_4$ )

En conclusion, les mesures OES réalisées en présence de méthane montre une forte diminution de la densité du bore atomique pour des faibles densités de puissance alors que les résultats de notre modèle cinétique montrent que l'ajout de méthane dans le mélange n'a pas d'effet sur le bore atomique. En revanche à haute densité de puissance, l'effet du méthane n'est plus significatif. Ces tendances ne sont pas reproduites avec les différents schémas que nous avons utilisés.

Les forts gradients de température présents au sein des plasmas CVD étudiés sont à l'origine d'une inhomogénéité importante sur la distribution des espèces au sein du réacteur. Or les études expérimentales et numériques présentées dans cette partie étaient des valeurs moyennées sur l'axe de visée du réacteur. De plus les verrous technologiques liés au procédé de dopage du diamant appellent une étude spécifique des mécanismes réactionnels à proximité du substrat. Afin de répondre à ces difficultés, il est nécessaire de procéder à une étude spatiale de la distribution des espèces selon l'axe de symétrie de réacteur.

## **V. Caractérisation axiale des plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

### **V.1. Introduction**

Cette cinquième partie de chapitre est dédiée à une étude spatiale des propriétés du plasma selon l'axe de symétrie de réacteur. Ce travail utilise le modèle 1D axial afin de mieux comprendre les processus de surface qui sont nécessaires à l'appréhension du phénomène de dopage. Il repose sur l'utilisation du schéma cinétique composé par 128 réactions en volume présenté précédemment.

Nous avons déjà évoqué précédemment l'importance des paramètres tels que la pression, la puissance micro-onde, la teneur en méthane et en diborane sur les procédés de croissance et de dopage. Les valeurs pour l'ensemble de ces paramètres incluent les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de la thèse de R. Issaoui (Issaoui R. 2010) pour obtenir un dopage efficace et une bonne qualité des couches de diamant. En effet comme cela a été précisé précédemment, celui-ci a réalisé une étude paramétrique permettant de déterminer une gamme de fonctionnement optimisée d'un réacteur Bell-Jar pour la croissance de diamant monocristallin fortement dopé au bore.

Ainsi les couples 110 mbar/ 1800 W et 140 mbar/ 2400 W correspondent aux deux extrémités de la gamme de fonctionnement optimisée de thèse de R. Issaoui. Ces valeurs sont complétées par une condition de faible densité de puissance 70 mbar/ 1500 W, qui permet d'obtenir un plasma stable, peu énergétique donc amenant une faible vitesse de croissance et une quantité cristalline moindre, mais permettant un fort taux de dopage. Nous utilisons également la condition standard de croissance de diamant monocristallin intrinsèque de 200 mbar/ 3000 W. Enfin une condition de haute densité de puissance, 270 mbar/ 4000 W, est proposée afin d'étudier un plasma très énergétique (forte vitesse de croissance) mais ne permettant pas une bonne incorporation des atomes de bore dans la matrice.

Concernant la proportion de méthane au sein de la phase gaz injectée, nous utilisons principalement la valeur de 4 % correspondant aux valeurs utilisées lors des expériences de croissance.

Dans le mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> la teneur en bore sera explicitée sous la forme du rapport entre le nombre d'atomes de bore et le nombre d'atomes de carbone dans la phase gazeuse [B]/[C] exprimée en partie par millions (ppm). Un tableau de conversion présente ci-dessous les

différentes conditions utilisées en termes de rapport  $[B]/[C]$  (teneur en B relativement au méthane dans le mélange gazeux) et de quantité initiale de  $B_2H_6$  dans le mélange.

<b>[B]/[C] (ppm)</b>	0	100	500	1000	1500	3300	5000	8250	10000	20000
<b><math>B_2H_6</math> (ppm)</b>	0	2	10	20	30	66	100	165	200	400

Tableau IV. 20: Teneur en diborane présente dans les mélanges gazeux étudiés. (B/C exprimé pour 4% $CH_4$ )

Dans cette partie, nous allons tout d'abord étudier l'influence de la teneur en diborane sur la température de gaz, sur les espèces hydrogénées et carbonées ainsi que sur les espèces borées. Dans un second temps, nous présentons les résultats de la cinétique chimique des espèces borées accompagné des bilans de chaque espèce. Enfin nous étudierons l'influence des paramètres de la décharge notamment la densité de puissance et la teneur en méthane.

## V.2. Description spatiale de la décharge

Dans cette partie, nous décrivons la distribution axiale du plasma et nous étudions l'influence de l'addition du diborane ( $B_2H_6$ ) dans le mélange gazeux sur certaines caractéristiques de la décharge dans les conditions de dépôt de diamant suivantes 140 mbar/ 2400 W et 4% de  $CH_4$ .

Dans un premier temps, nous validons la cohérence du modèle numérique proposé en vérifiant que l'ajout de diborane en tant qu'impureté (<1%) dans le mélange gazeux  $H_2/CH_4$  ne provoque pas de changement sur les caractéristiques du plasma (température du gaz, densités de l'hydrogène atomique et des espèces carbonées).

Nous décrivons ensuite le comportement physique et chimique du plasma en fonction de la teneur en diborane injecté dans la phase plasma pour les espèces contenant du bore.

Les calculs présentés ci-dessous ont été effectués pour des conditions initiales de 140 mbar et 2400 W, avec 4% de  $CH_4$  et un rapport  $[B]/[C]$  variant entre 0 et 20000 ppm.

### V.2.1. Température de gaz

La densité de puissance absorbée par le plasma joue un rôle prédominant sur le fonctionnement de la décharge micro-onde. Cette puissance est absorbée par les électrons et est transférée aux neutres du plasma sous forme d'excitation électronique, translationnelle, vibrationnelle et rotationnelle ainsi que d'ionisation (Hassouni 1997). Par la suite, les processus physico-chimiques se déroulent sous l'action des collisions électrons – lourds ou lourds – lourds, ces dernières étant prépondérantes dans nos conditions de haute pression. Globalement la distribution de densité de puissance absorbée gouverne les profils de température de gaz, et ainsi les transformations physico-chimiques dans le plasma. En effet, à haute pression et haute puissance ( $> 70$  mbar/ 1500 W), les mécanismes de dissociation de l'hydrogène sont des procédés thermiques, contrairement aux conditions de basse pression – basse puissance où les processus de dissociation par impact électronique dominant (Hassouni 1998), (Hassouni 2010), (Derkaoui 2012).

Sur la Figure IV.19 est représenté le profil axial de température de gaz calculé pour 140 mbar/ 2400 W à 4% de méthane et pour 4 teneurs en diborane.

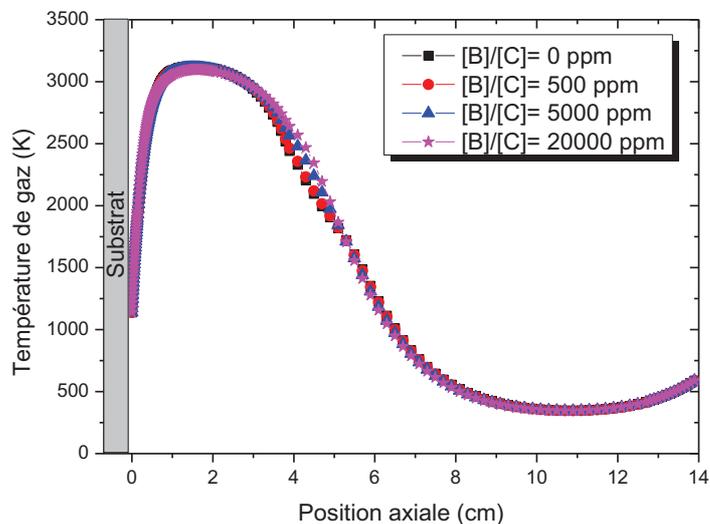


Figure IV. 48 : Profils axiaux de la température de gaz calculée pour différents rapport [B]/[C] à 140 mbar, 2400 W et 4 %  $CH_4$

La température de gaz est contrainte par les conditions aux limites qui imposent une température égale à 1120 K à la surface du substrat ( $z=0$  cm) et 600 K au niveau du hublot supérieur ( $z=14$  cm). Dans le chapitre III, nous avons identifié 3 zones selon l'axe radial, ici

nous pouvons considérer 4 zones caractéristiques de la température de gaz axialement (Derkaoui 2012):

(i) la zone de l'interface plasma/surface où la recombinaison des atomes du plasma s'effectue à la surface et où un transfert d'énergie du plasma vers le substrat a lieu, le gradient de température est très important (2000 K/cm),

(ii) la zone de chauffage des espèces présentes dans la décharge (zone plasma) où la température de gaz est la plus élevée (environ 3000 K),  $1\text{ cm} < z < 3\text{ cm}$ ,

(iii) la zone supérieure du plasma où le gradient de température est également important (500 K/cm), comprise entre 3 et 8 cm,

(iv) la zone hors-plasma ( $8\text{ cm} < z < 14\text{ cm}$ ) où la température de gaz diminue fortement ( $< 500\text{ K}$ ) à cause du refroidissement par eau de la double paroi.

Nous pouvons constater que l'augmentation du pourcentage de diborane au sein de la phase gazeuse n'influence pas significativement la température de gaz. Les faibles écarts constatés, zone 3-5 cm, sont environ de 200 K. La quantité injectée (au maximum 0.04% de  $B_2H_6$ ) n'est pas suffisamment importante pour obtenir un effet notable sur le bilan énergétique du gaz. Ces résultats sont en adéquation avec les études expérimentales présentes dans la littérature (Ma 2010 b), (Rayar 2006).

### **V.2.2. Les espèces hydrogénées et hydrocarbonées**

À haute densité de puissance (couple pression/ puissance  $> 50\text{ mbar}/ 1000\text{ W}$ ), la température du gaz ( $T_g$ ) est le paramètre clé contrôlant les processus réactionnels dans le milieu plasma et, en particulier la densité d'hydrogène atomique ( $n_H$ ), espèce majeure pour la croissance de diamant de haute qualité.

Les études numériques réalisées pour les différentes conditions de pression/puissance montrent que la teneur en diborane a peu d'influence sur les espèces hydrogénées, carbonées et hydrocarbonées ( $C_wH_z$ ) prises en compte dans le modèle chimique. Cette faible variation peut être attribuée à l'absence de variation de la température du gaz.

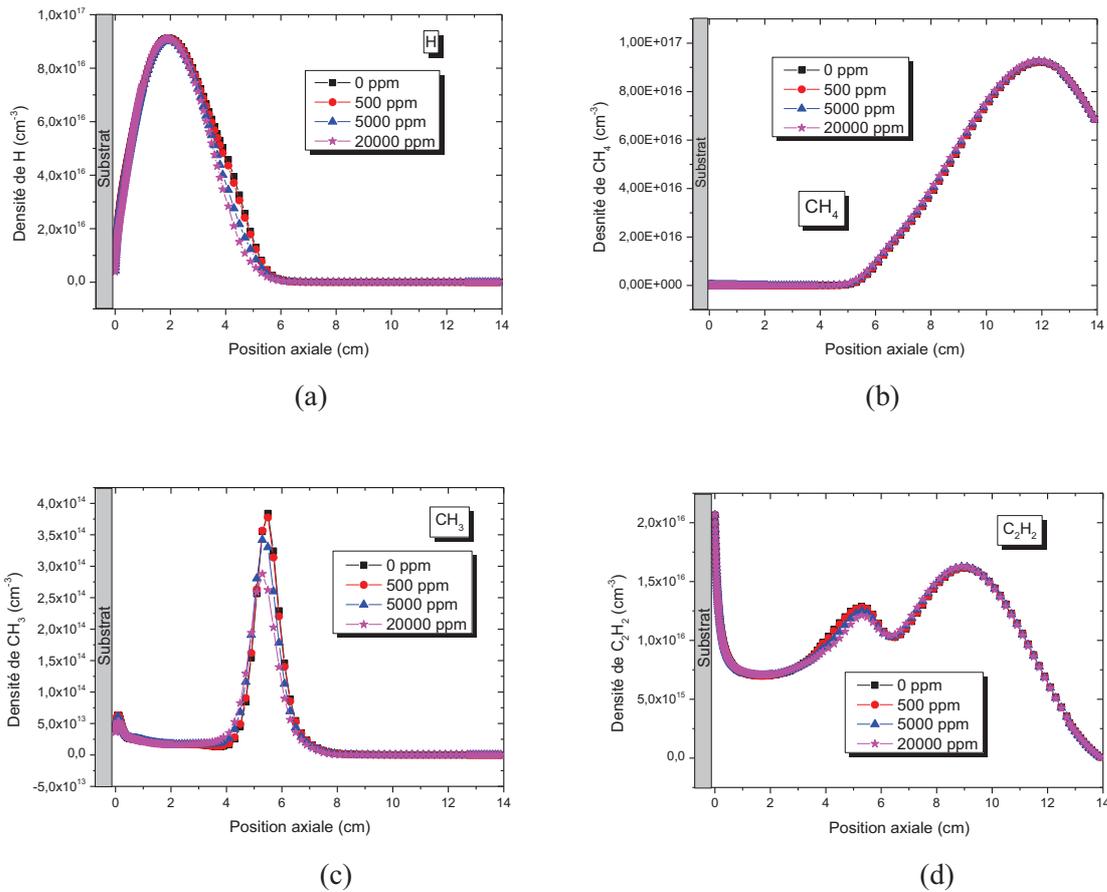


Figure IV. 49 : Profils axiaux des différentes espèces hydrogénées et carbonées intervenant dans le schéma réactionnel des espèces borées à 140 mbar/ 2400 W et 4 % CH<sub>4</sub> pour différents rapport [B]/[C]. (a)H; (b) H<sub>2</sub>; (c) CH<sub>3</sub>; (d) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Sur la Figure IV. 49 est illustré ce résultat à travers les profils des densités des espèces H, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour des conditions de pression/puissance de 140 mbar/ 2400 W.

On peut noter que le profil de densité d'hydrogène atomique est fidèle au profil de température de gaz (Figure IV. 49(a)). En effet un gradient important est présent à l'interface plasma/surface. La zone de forte teneur en hydrogène atomique résulte de la grande efficacité de la dissociation thermique du dihydrogène due à la température de gaz élevée, ce qui se traduit par une faible présence de H<sub>2</sub> dans cette zone. En dehors du plasma, la densité d'énergie étant très faible, nous n'observons pas de dissociation de l'hydrogène moléculaire.

La Figure IV. 49(b) présente le profil de densité du méthane pour plusieurs teneurs en diborane, calculé pour 140 mbar/ 2400W. Dans le plasma (entre 0 et 5 cm), à cause de la température de gaz élevée, la densité de méthane est faible puis elle augmente

progressivement jusqu'à  $z=12$  cm pour atteindre une valeur de  $9.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ensuite elle diminue à proximité de la surface car la température de gaz augmente légèrement.

Sur la Figure IV. 49(c) est présenté le profil de densité de l'espèce  $CH_3$  pour plusieurs teneurs en diborane, calculé pour 140 mbar/ 2400 W. Au contraire des conditions de basse densité de puissance où la densité maximale de  $CH_3$  est observée dans le cœur du plasma, on observe sur ces profils qu'au cœur du plasma, en raison de la température de gaz très élevée ( $> 2600$  K), la majeure partie du radical méthyle est détruite. Dans ces conditions, le radical  $CH_3$  est produit d'une part en dehors de la décharge à (5 – 6 cm) et d'autre part à l'interface plasma/surface. Les régions de production de  $CH_3$  sont celles où la température du gaz est de l'ordre de 1400 K à 2200 K, avec un maximum de production à 1 650 K. En outre, la densité de  $CH_3$  est clairement liée à la teneur en précurseur carboné sous forme de méthane présent à l'endroit où la température de gaz est suffisamment élevée. Ainsi, la densité de  $CH_3$  est systématiquement plus élevée en dehors du plasma où  $CH_4$  est majoritaire qu'à proximité du substrat où  $C_2H_2$  est dominant, comme ceci apparaît dans la Figure IV. 49(d).

L'addition de diborane dans le mélange n'a donc pas d'influence significative sur les densités des espèces hydrocarbonées. Ce résultat est en accord avec le peu d'études expérimentales reportées à ce jour dans la littérature. En effet Ma *et al.* (Ma 2010 b) en mesurant par CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*) les densités de CH,  $C_2$  et H en fonction de  $B_2H_6$  à 10 mm de la surface par Ma (Ma 2010 b) ont montré que la teneur en diborane n'a pas d'influence sur la présence de ces espèces au sein de la décharge. Ceci qui renforce l'idée que l'addition d'une petite quantité de  $B_2H_6$  a peu d'impact sur la chimie d'un plasma  $H_2/CH_4$ .

De plus, comme cela a été présenté dans le chapitre III, les densités des espèces hydrocarbonées ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ ) ont été mesurées par TDLAS au sein du réacteur. Ces mesures ont été réalisées dans des plasmas  $H_2/CH_4$  mais également dans  $H_2/CH_4/B_2H_6$ . Bien que ces expériences fournissent des données intégrées sur la ligne de visée du réacteur, elles permettent de mettre en évidence la sensibilité des paramètres expérimentaux sur les mesures. Sur la Figure IV. 50 est présentée l'influence de la teneur en diborane sur les densités moyennes de différents hydrocarbures ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ ) mesurées par TDLAS. Aucune influence significative n'est observée sur ces espèces en fonction de la quantité de  $B_2H_6$  injectée, la densité des espèces hydrocarbonées reste quasi constante quelle que soit la teneur en diborane ajouté (30, 66 et 165 ppm). Ces résultats confirment les résultats numériques issus de la simulation 1D présentés ci-dessus (Figure IV. 49).

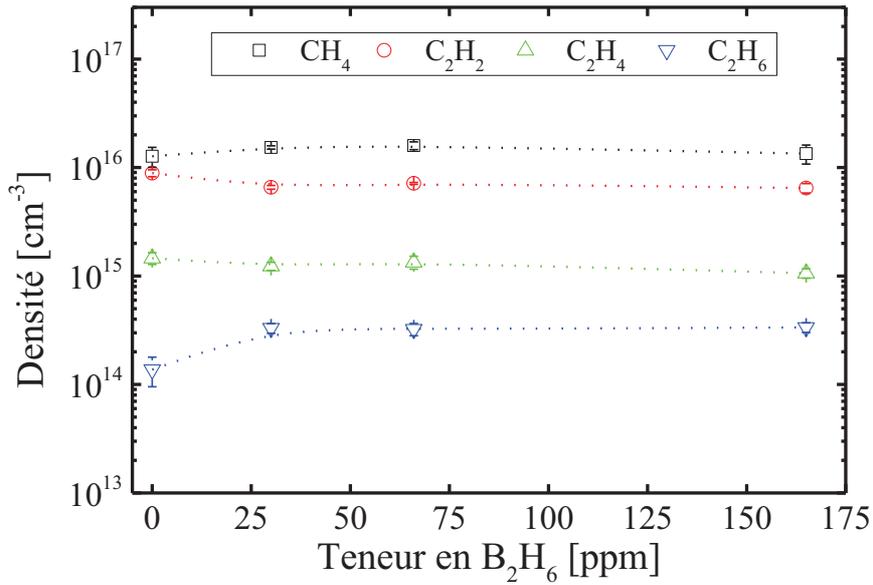


Figure IV. 50 : Influence de la teneur en diborane sur les densités moyennes de  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  mesurées par TDLAS

### V.2.3. Les espèces borées

Sur la Figure IV. 51 sont représentés les profils de densité de toutes les espèces borées présentes dans le modèle chimique pour les conditions 140 mbar/ 2400 W – 4% $CH_4$  – 500 ppm ((a) espèces  $B_2H_x$  et (b) espèces  $BH_x$ ). Nous remarquons que les profils de densité des espèces borées sont fortement contrôlés par la température de gaz. Ce résultat s'explique en partie par le fait que la cinétique chimique utilisée pour ces espèces est composée uniquement de processus thermiques (aucune réaction électronique). De plus la pression étant élevée (140 mbar), les processus collisionnels sont prépondérants sur les phénomènes de transport (diffusion).

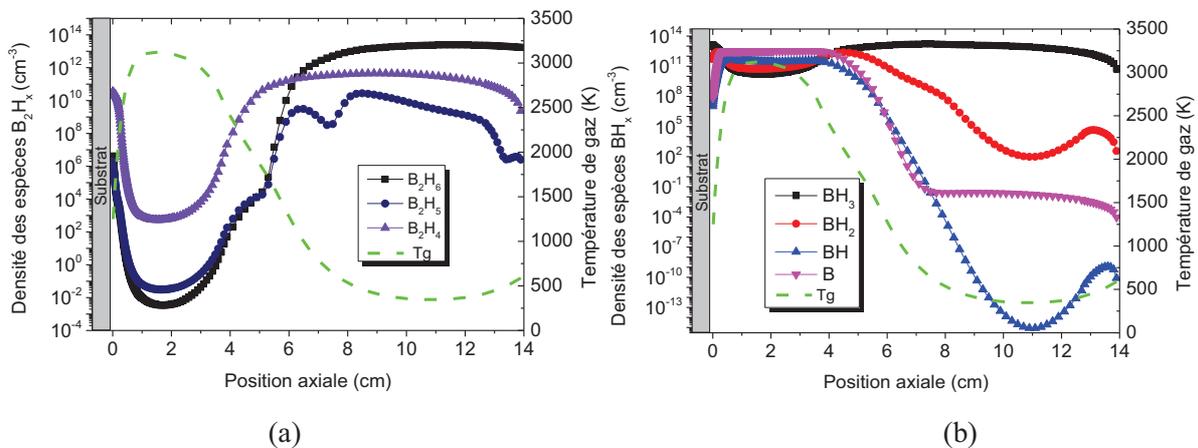


Figure IV. 51 : Profils axiaux calculés de la température de gaz et des densités des espèces contenant du bore (a)  $B_2H_x$  (b)  $BH_x$  à 140 mbar, 2400 W et 4 %  $CH_4$  pour un rapport  $[B]/[C]=500$  ppm.

Nous pouvons observer (Figure IV. 51(a)) que le diborane est l'espèce majoritaire dans la zone hors-plasma où la température de gaz est faible (environ 500 K). Sa densité est égale à environ  $n_{B_2H_6} = 2 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$  et reste à peu près constante sur cette zone. La densité de  $B_2H_6$  diminue ensuite lorsque la température augmente, pour devenir négligeable au cœur du plasma. La dissociation est alors quasiment totale. A proximité de la surface, la recombinaison en volume du diborane est possible grâce à une diminution de la température de gaz. Nous pouvons observer le même genre de comportement pour les deux autres espèces contenant 2 atomes de bore,  $B_2H_5$  et  $B_2H_4$ , leur densité est plus importante en dehors du plasma qu'au centre où ils subissent une forte dissociation due à la température élevée du gaz. Concernant les espèces contenant un seul atome de bore (Figure IV. 51 (b)), deux comportements distincts sont identifiables :

- (i) Les espèces  $BH$ ,  $BH_2$  et  $B$  proposent une évolution opposée à celle des espèces  $B_2H_x$ .

Les densités de ces espèces sont faibles en dehors de la décharge et augmentent à mesure que la température de gaz augmente bénéficiant de la dissociation des espèces  $B_2H_x$ .

- (ii) La densité de  $BH_3$  reste élevée et constante partout en dehors du plasma, avec une légère diminution dans le plasma et une augmentation à proximité de la surface qui est due à la diminution de la température de gaz. On peut noter un comportement assez similaire à celui observé pour  $CH_3$  pour ces hautes densités de puissance (Chapitre III).

On remarque au sein de la décharge une hiérarchie logique entre les densités des espèces  $n_B > n_{BH} > n_{BH_2} > n_{BH_3} > n_{B_2H_4} > n_{B_2H_5} > n_{B_2H_6}$ , qui traduit l'importance des mécanismes thermiques de dissociation (ce point sera abordé plus en détail par la suite).

Ces résultats sont globalement en accord avec l'étude préliminaire réalisée par Derkaoui (Derkaoui 2012) à l'exception du comportement de  $B_2H_4$ . En effet, l'étude précédente supposait une valeur quasiment constante de la fraction molaire de  $B_2H_4$  le long de l'axe de symétrie du réacteur. L'écart important observé alors entre le comportement de  $B_2H_4$  et ceux de  $B_2H_5$  et  $B_2H_6$  mettait en doute la validité du modèle chimique. Le résultat obtenu était causé par une redondance concernant la prise en compte de la réaction  $BH_2 + BH_2 (+M) \Leftrightarrow B_2H_4 (+M)$  dans le schéma cinétique établi par Liang (Liang 2008). De plus, nous avons

corrigé la constante de la réaction R12 ( $BH_2 + BH_2 \rightleftharpoons B_2H_4$ ) en considérant la valeur initiale donnée par (FTR 1996) plutôt que celle de (Liang 2008). Enfin l'étude précédente ne prenait pas en compte l'influence de la pression sur les constantes des réactions R9, R10, R11 et R12. Le schéma cinétique proposé dans ce travail, ayant fait l'objet de différentes validations (Chapitre IV. III), propose une distribution de  $B_2H_4$  en accord avec celles des autres espèces  $B_2H_x$ , ce qui paraît plus convenable pour nos conditions expérimentales.

De plus, les mesures OES réalisées récemment au laboratoire ont permis de déterminer le profil axial de densité de bore atomique pour deux conditions de densité de puissance et deux teneurs en méthane (Figure IV. 52). Nous pouvons constater qu'à l'intérieur de la décharge, le profil mesuré par OES est quasi-constant pour les différentes conditions étudiées.

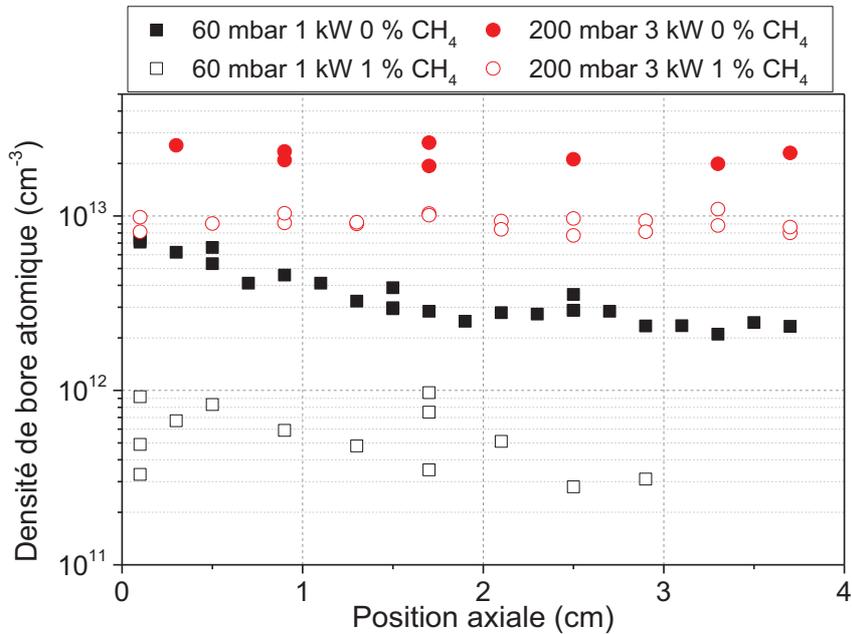


Figure IV. 52 : Profils axiaux mesurés par OES de la densité du bore atomique à 200 mbar, 3000 W pour 66 ppm de  $B_2H_6$

Ce résultat confirme l'influence de la teneur en méthane sur la densité de bore à faible densité de puissance qui est fortement amoindrie à forte densité de puissance. Sur la Figure IV. 53 est présentée l'influence de la teneur en diborane sur les profils de densité de B (a) et  $B_2H_6$  (b) calculés pour 140 mbar/ 2400 W. L'augmentation de pourcentage de diborane dans la phase gazeuse conduit logiquement à une augmentation des densités de l'ensemble des espèces borées. Cette augmentation s'effectue de façon assez homogène partout dans la décharge. L'ajout de diborane n'a pas d'influence significative sur la forme des profils d'espèces borées. Cette tendance est en bon accord avec les résultats expérimentaux présentés dans la première

partie de ce chapitre concernant l'évolution de la densité de  $B_2H_6$  à partir de mesures TDLAS. En revanche nous rappelons que les mesures de la densité de B par OES ne montraient pas de variation significative avec la teneur initiale en  $B_2H_6$  pour ces conditions de pression/ puissance.

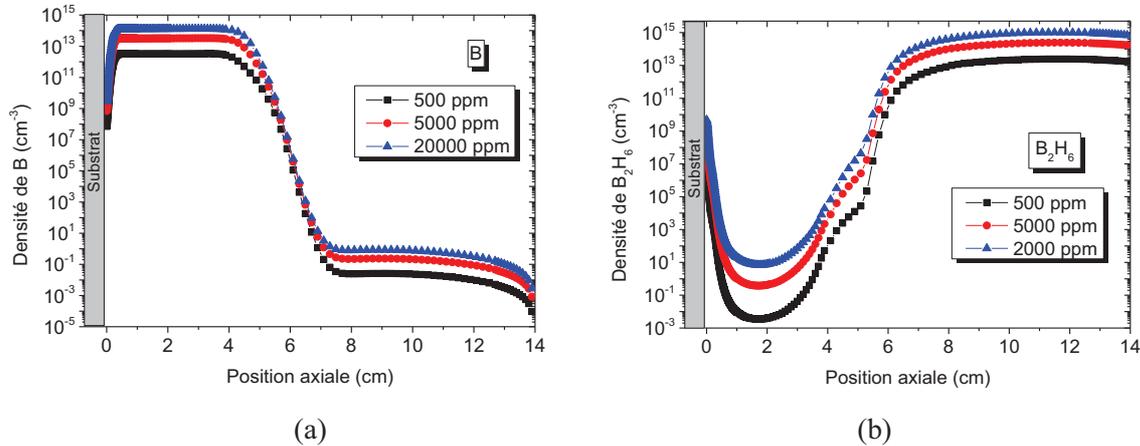


Figure IV. 53 : Profils axiaux des différentes espèces contenant du bore à 140 mbar/ 2400 W et 4 %  $CH_4$  pour différents rapport  $[B]/[C]$  (a)B; (b)  $B_2H_6$

### V.3. Cinétique chimique des espèces borées

Afin d'expliquer l'allure des profils de densité des espèces borées, nous nous intéressons à l'évolution temporelle de la densité de ces espèces obtenue dans les mêmes conditions, à savoir 140 mbar, 2400 W, 4 %  $CH_4$  et un rapport  $[B]/[C]=500$  ppm. Nous allons concentrer cette étude sur les mécanismes réactionnels intervenant dans deux zones spécifiques du plasma : celle définie par une forte température et la pré-décharge (en dehors du plasma) où la température est faible. Sur la Figure IV. 54 est présentée l'évolution temporelle des espèces borées et de la température de gaz pour deux positions au sein de la décharge : (a)  $z = 2$  cm et (b)  $z = 11$  cm.

Les fractions molaires des espèces borées mettent approximativement le même temps pour converger pour une position donnée dans le plasma. On remarque que l'état stationnaire est atteint plus rapidement dans le cœur du plasma (Figure IV. 54 (a),  $t \approx 0.05$  s) que hors de la décharge (Figure IV. 54 (b),  $t \approx 1$  s). De plus la cinétique des espèces borées, étant pilotée uniquement par des processus thermiques, évolue de manière très différente dans les deux zones étudiées de la décharge car comme ceci est également montré sur la Figure IV. 54 l'évolution temporelle de la température de gaz varie fortement. Dans le cœur du plasma (2 cm de la surface) la température de gaz présente une grande variation temporelle de 600 K à 3100 K, avec un gradient très important entre 1 ms et 5 ms, alors que loin de la surface

(11 cm) la température de gaz reste quasiment constante, diminuant même légèrement de 600 K à 350 K à partir de 10 ms (Figure IV. 54 (b)).

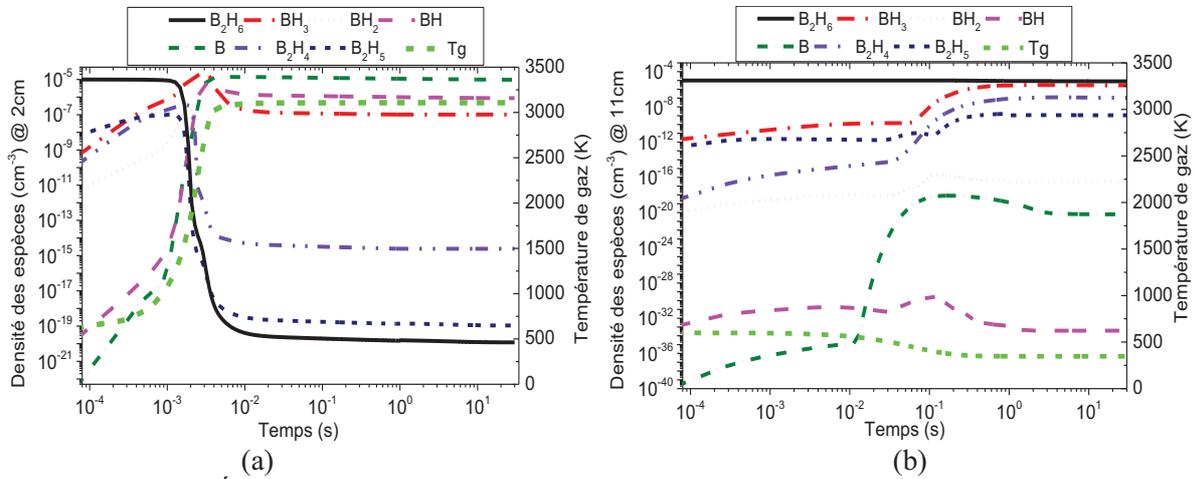


Figure IV. 54 : Évolution temporelle de la température de gaz et de la fraction molaire des espèces borées à (a) 2 cm et à (b) 11cm de la surface de diamant pour  $[B]/[C] = 500$  ppm, 4 %  $CH_4$ , 140 mbar/ 2400 W.

### V.3.1 Analyse dans le plasma à 2 cm

Les résultats montrent que (Figure IV. 54 (a)), dans le plasma, le diborane commence à se dissocier avec l'augmentation de la température de gaz. Au début du processus, la dissociation du diborane aboutit à la formation de  $B_2H_5$  par la réaction 16 ( $H + B_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + B_2H_5$ ), à la formation de  $BH_3$  par la réaction 6 ( $B_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + H_2$ ) et à la formation de  $BH_2$  par la réaction 24 en faisant intervenir  $CH_4$  ( $B_2H_6 + CH_4 \rightleftharpoons BH_2 + BH_2 + CH_4$ ). L'espèce  $B_2H_5$  contribue alors principalement à la formation de  $BH_2$  par la réaction 16 ( $H + B_2H_5 \rightleftharpoons 2 BH_2 + H_2$ ) et également à la production de  $B_2H_4$  par abstraction de H (réaction 2 ( $H + B_2H_5 \rightleftharpoons B_2H_4 + H_2$ )) et de  $BH_3$  par la réaction 15 ( $H + B_2H_5 \rightleftharpoons 2 BH_3$ ). Le borane ( $BH_3$ ) est également produit à partir de la réaction 24 ( $B_2H_6 + CH_4 \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + CH_4$ ) et consommé par diffusion. L'espèce  $BH$  est produite par la réaction 4 ( $H + BH_2 \rightleftharpoons H_2 + BH$ ) et consommée par la réaction 11 ( $BH_3 \rightleftharpoons BH + H_2$ ). La présence de  $BH_2$  provoque la production des atomes de bore à partir de la réaction 10 ( $BH_2 \rightleftharpoons B + H_2$ ). L'ensemble de ces phénomènes est interprété à travers le bilan réactionnel des différentes espèces obtenu à  $t=10^{-4}$  s et présenté en ANNEXE III-4

Lorsque la température de gaz atteint 1300 K (environ 1.8 ms), la dissociation du diborane devient plus importante à cause de la réaction 24 ( $B_2H_6 + CH_4 \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + CH_4$ ) dont le taux de consommation est plus important que celui de la réaction 1 ( $H + B_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + B_2H_5$ ). La diminution de la densité de  $B_2H_6$  s'accompagne de celle de l'espèce  $B_2H_5$  qui est due à 4

réactions 2, 15 et 16 auxquelles s'ajoute la réaction 14 ( $B_2H_5 \rightleftharpoons BH_3 + BH_2$ ) qui présente une grande augmentation de la consommation de  $B_2H_5$ . Par opposition, nous observons une augmentation de la densité des espèces borées contenant un atome de bore à partir des réactions suivantes (Figure A.III.4.2, ANNEXE III-4):

- $BH_3$  (réaction 20) :  $BH_2 + CH_4 \rightleftharpoons BH_3 + CH_3$
- $BH_2$  (réaction 3) :  $H + BH_3 \rightleftharpoons H_2 + BH_2$
- $BH$  (réaction 4) :  $H + BH_2 \rightleftharpoons H_2 + BH$
- $B$  (réaction 5) :  $BH + H \rightleftharpoons B + H_2$ .

A partir de 1.8 ms,  $T_g=1700$  K, le bore atomique est de nouveau consommé par la réaction 5, la densité des molécules  $BH$  et  $BH_3$  reste constante grâce à l'équilibre des réactions 4 (production) et 3 (consommation) respectivement et la molécule  $B_2H_4$  est consommée par la réaction 12 ( $BH_2 + BH_2 \rightleftharpoons B_2H_4$ ). Ensuite, quand la température dépasse 2200 K ( $t=2.3$  ms), le bore atomique et la molécule  $BH$  sont de nouveau produits, par les réactions 10 ( $BH_2 \rightleftharpoons B + H_2$ ) et 11 ( $BH_3 \rightleftharpoons BH + H_2$ ) respectivement. Les diminutions des espèces  $B_2H_x$  rencontrent un ralentissement, les espèces étant produites de nouveau « de façon plus importante » par les réactions 1 et 2. Le radical  $BH_3$  est alors consommé par la réaction 11. Les mécanismes réactionnels décrits précédemment sont illustrés en ANNEXE III-5

Enfin à partir de 4.5 ms, lorsque la température de gaz se stabilise vers 3100 K, l'ensemble des densités tendent vers leur valeur d'équilibre à travers un ensemble de mécanismes cinétiques qui seront détaillés dans le paragraphe suivant. La hiérarchie des espèces borées est alors la suivante :  $n_B > n_{BH} > n_{BH_2} > n_{BH_3} > n_{B_2H_4} > n_{B_2H_5} > n_{B_2H_6}$ .

### V.3.2 Analyse dans le plasma à 11 cm

Nous pouvons observer sur la Figure IV. 54 (b) qu'en dehors du plasma, là où la température est inférieure à 600 K, la variation de densité reste faible pour la plupart des espèces. En effet dans cette gamme de température la dissociation du diborane est négligeable et donc la production des autres espèces borées est minime. Nous pouvons remarquer que, jusqu'à 10 ms, c'est-à-dire quand la température est comprise entre 550 et 600 K, la densité des espèces borées autre que le diborane est très faible ( $<10^{-10} \text{ cm}^{-3}$ ) et l'ensemble des espèces borées ne subit pas de variation importante. La hiérarchie des espèces borées est la suivante  $n_{B_2H_6} > n_{BH_3} > n_{B_2H_5} > n_{B_2H_4} > n_{BH_2} > n_{BH} > n_B$  (Figure IV. 54 (a), (b)). A partir de 10 ms la

température diminue jusqu'à 350 K ce qui a pour conséquence de provoquer la formation du bore atomique par la réaction 10. Nous pouvons ensuite observer une augmentation plus progressive des densités de  $B_2H_4$  et  $B_2H_5$ , et également du borane ( $BH_3$ ) dont la fraction molaire devient significative à  $t=1s$  égal à  $3.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$ .

### V.3.3. Bilans réactionnels des espèces borées à l'état stationnaire

Afin de compléter l'analyse des profils de densité des espèces borées, nous observons à présent le taux net de production (production – consommation) de chaque espèce issu des différentes réactions chimiques prises en compte dans le modèle cinétique à l'état stationnaire ( $t=1s$ ).

Les résultats explicités ci-après illustrent, pour une densité de puissance égale à 140 mbar/ 2400 W, la chimie des espèces contenant du bore pour une décharge ayant atteint l'état stationnaire.

#### V.3.1.1. $B_2H_6$

Sur la Figure IV. 55 est mis en évidence le fait que les mécanismes chimiques du  $B_2H_6$  se déroulent principalement en dehors de la zone plasma ( $z > 3 \text{ cm}$ ), là où la température est faible. Pour  $5 < z < 7 \text{ cm}$ , la présence de  $B_2H_6$  est assurée par les phénomènes de diffusion alors qu'il est consommé par abstraction d'atomes d'hydrogène (réaction 1) et par impact de lourds (réaction 23 et 24). Entre  $z = [7-10] \text{ cm}$  le diborane est produit par la réaction 1 dont l'équilibre chimique s'inverse et il est consommé par diffusion.

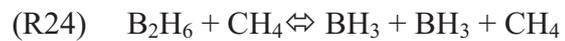
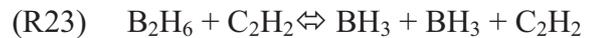
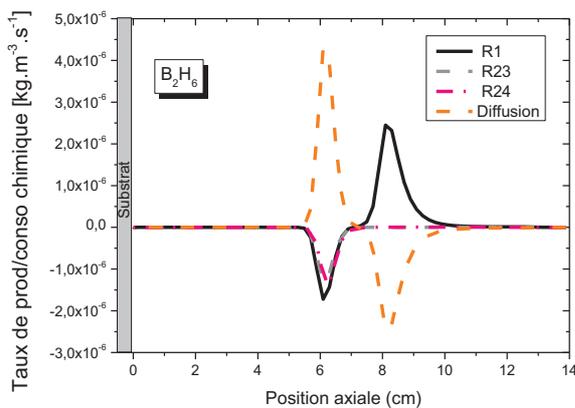


Figure IV. 55 : Bilan réactionnel pour  $B_2H_6$  à 140 mbar/ 2400W avec  $[B]/[C] = 500 \text{ ppm}$  et 4 %  $CH_4$  à  $t=1s$

### V.3.1.2. $B_2H_5$

Tout comme pour le diborane, on observe la production de  $B_2H_5$  en dehors du plasma. Pour  $5 < z < 7$  cm, la voie directe de formation de  $B_2H_5$  correspond au mécanisme de dissociation du diborane par absorption d'un atome d'hydrogène (1), alors qu'on trouve quatre voies par lesquelles  $B_2H_5$  est susceptible de se dissocier par absorption de l'hydrogène (2), (15) et (16) ou par fragmentation (14). Par contre pour  $7 < z < 10$  cm la production du  $B_2H_5$  se fait par le biais de la réaction (16) et sa consommation par la réaction (1) dans son sens inverse (Figure IV. 56). Les phénomènes de diffusion ne jouent pas un rôle important dans la distribution de  $B_2H_5$  au sein de la décharge.

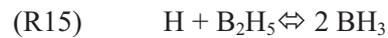
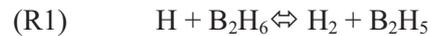
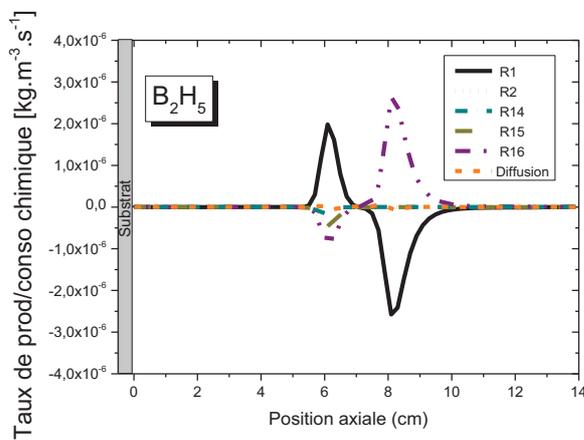


Figure IV. 56: Bilan réactionnel pour  $B_2H_5$  à 140 mbar/ 2400W avec  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$  à  $t=1$ s

### V.3.1.3. $B_2H_4$

Les mécanismes réactionnels faisant intervenir l'espèce  $B_2H_4$  sont présents dans deux zones du réacteur : à proximité du substrat et au-dessus du plasma ( $4 \text{ cm} < z < 7 \text{ cm}$ ) (Figure IV. 57). A 140 mbar/ 2400 W, la présence de  $B_2H_4$  proche de la surface est due à un équilibre entre la réaction 12 (production par recombinaison de  $BH_2$ ) et la diffusion. Au-dessus de la décharge, une réaction supplémentaire produit  $B_2H_4$  par un mécanisme d'abstraction d'hydrogène (réaction 2).

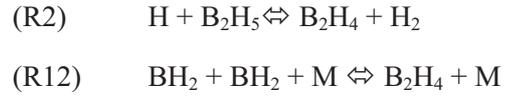
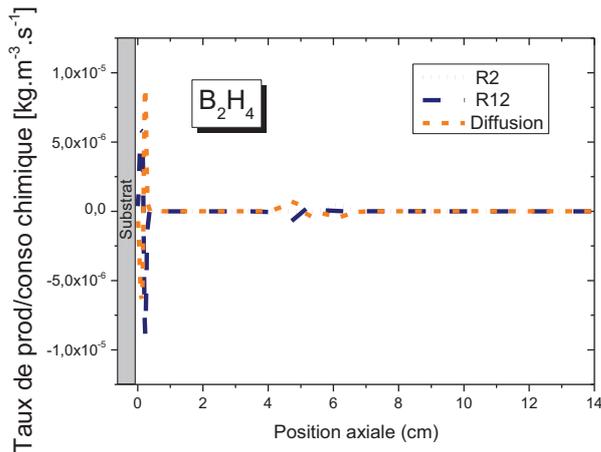


Figure IV. 57 : Bilan réactionnel pour B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à 140 mbar/ 2400W avec [B]/[C] = 500 ppm et 4 % CH<sub>4</sub> à t=1s

### V.3.1.4. B

A 140 mbar/ 2400W, le bore atomique est l'espèce majoritaire dans le volume plasma ( $3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ).

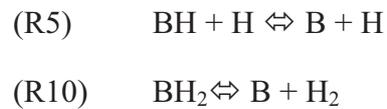
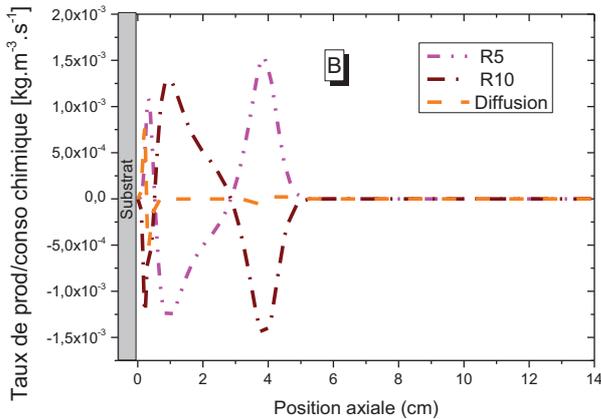


Figure IV. 58: Bilan réactionnel pour B à 140 mbar/ 2400W avec [B]/[C] = 500 ppm et 4 % CH<sub>4</sub> à t=1s

D'après la Figure IV. 58, les processus de production et de consommation du bore atomique sont majoritairement gouvernés dans les zones chaudes du réacteur par une réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir de BH (15) et une réaction de d'abstraction d'un atome de dihydrogène à partir de BH<sub>2</sub> (5). Le flux de diffusion a un effet très important sur le bilan du bore à proximité de la surface.

Concernant les espèces  $BH_x$  elles sont formées à partir des processus d'absorption d'atomes d'hydrogène et consommées à partir des processus de recombinaison de BH et de B avec l'hydrogène, les phénomènes diffusifs sont négligeables pour ces espèces.

### V.3.1.5. BH

En effet, sur la Figure IV. 59 est présenté le bilan réactionnel majoritaire de BH. A proximité de la surface et pour  $3.5 < z < 6$  cm, les mécanismes réactionnels majoritaires sont les mêmes. Cette espèce est formée via la réaction (4) par abstraction d'atome d'hydrogène à partir de l'espèce  $BH_2$  et la consommation de BH se fait à travers les réactions (9) et (11) pour former  $BH_2$  et  $BH_3$  respectivement. Au contraire au cœur du plasma, BH est principalement formé par la réaction 9 et consommé par la réaction 4. On remarque globalement que le bilan de BH est fortement lié à celui de l'espèce  $BH_2$ .

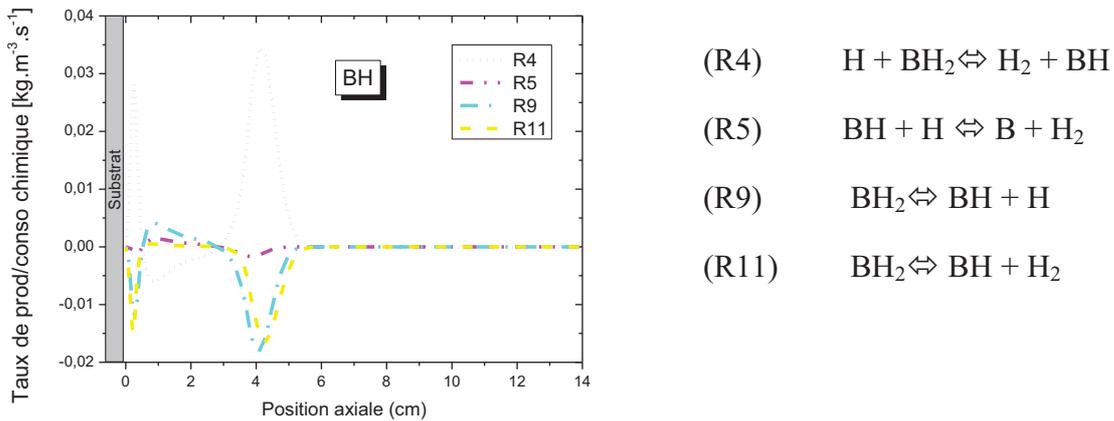


Figure IV. 59: Bilan réactionnel pour BH à 140 mbar/ 2400W avec  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$  à  $t=1s$ .

### V.3.1. 6. $BH_2$

Concernant les processus de production et de consommation du  $BH_2$  à 140 mbar/ 2400W, on retrouve la même distribution ainsi que les processus 9 et 4 mis en jeu dans le bilan réactionnel de BH. En dehors du plasma, cette espèce est formée principalement par deux voies ; par abstraction d'atome d'hydrogène par la réaction (3) dans son sens direct et par addition d'atome d'hydrogène par la réaction (9) en sens inverse. Le  $BH_2$  est consommée par abstraction d'atome H pour former BH (4). Au centre du plasma,  $BH_2$  est principalement formé par la réaction 4 et consommé par la réaction 4, ce qui représente l'opposé du bilan décrit pour BH (Figure IV. 60).

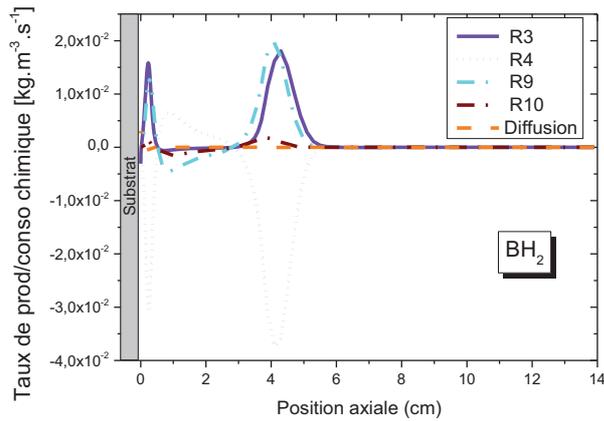


Figure IV. 60: Bilan réactionnel pour  $BH_2$  à 140 mbar/ 2400W avec  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$  à  $t=1s$ .

### V.3.1. 7. $BH_3$

Le bilan réactionnel majoritaire de  $BH_3$  (Figure IV. 32) est en adéquation avec les bilans obtenus pour  $BH$  et  $BH_2$ . Les réactions (3) et (9) se complètent pour établir l'équilibre thermodynamique.  $BH_3$  est produit via la réaction 6 dans son sens inverse à partir de  $BH$  et est consommé par abstraction de l'atome de dihydrogène à travers la réaction (3) pour former  $BH_2$ . Les mécanismes réactionnels sont négligeables au cœur du plasma.

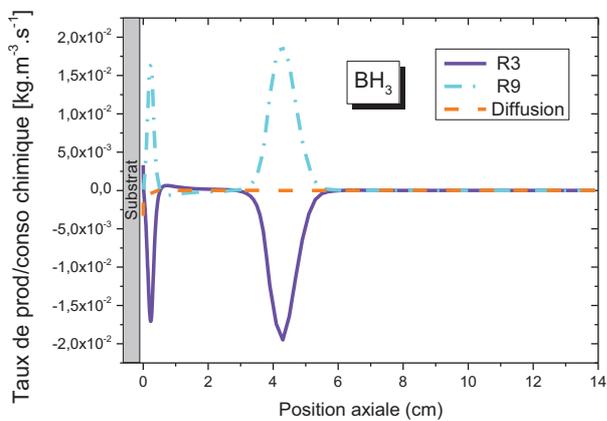


Figure IV. 61: Bilan réactionnel pour  $BH_3$  à 140 mbar/ 2400W avec  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$  à  $t=1s$ .

## V.4. Influence des paramètres de la décharge

### V.4.1. Influence de la densité de puissance dans le plasma

La densité de puissance micro-onde (DPMO) est gouvernée par le couple (pression/puissance) car la forme et la localisation de la décharge sont modifiées en fonction de la pression et de la puissance micro-onde.

Dans cette partie nous étudions l'influence de la densité de puissance micro-onde dans le mélange gazeux sur certains paramètres clés du plasma (la température de gaz et plus particulièrement la densité des espèces contenant du bore).

#### V.4.1.1. Influence de la densité de puissance sur la température de gaz

Les profils de température de gaz calculés à l'aide du code axial sont donnés sur la Figure IV. 33 en fonction des différents couples pression/ puissance utilisés pour 4 % de  $CH_4$  et un rapport  $[B]/[C] = 500$  ppm. Nous observons la présence des 4 zones définies précédemment, l'allure générale des profils de température n'est globalement pas modifiée mais quelques variations significatives résultent de l'augmentation du couple pression/puissance.

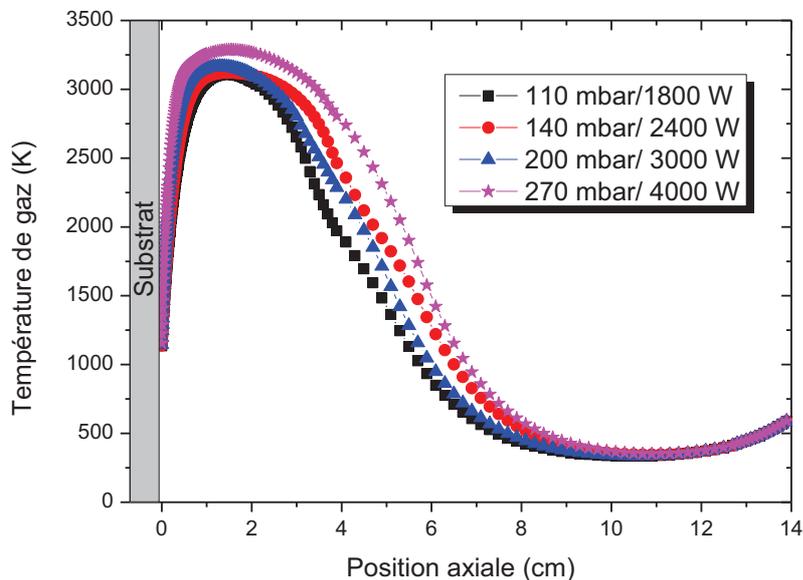


Figure IV. 62: Profils axiaux de la température de gaz calculée pour différents couples pression/ puissance à 500 ppm de  $[B]/[C]$  et 4 %  $CH_4$ .

Il est clair que la décharge est caractérisée par une température de gaz élevée, typiquement 3000 K dans la zone du plasma, température qui augmente de 3100 à 3280 K lorsque le couple pression/puissance augmente de 110 mbar/ 1800 W à 270 mbar/ 4000 W. Notons que

ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées expérimentalement (Derkaoui 2012, M. Wartel rapport interne au LSPM 2012). En effet à 200 mbar/3000 W la température mesurée au centre du plasma était de  $2900\text{ K} \pm 200\text{ K}$ . Nous pouvons également remarquer que l'augmentation de densité de puissance conduit à une augmentation du gradient de température à proximité de la surface passant de  $1800\text{ K/cm}$  à 110 mbar/ 1800 W à  $3200\text{ K/cm}$  pour 270 mbar/ 4000 W, ce qui conduit à un décalage progressif du maximum de température vers le substrat. De plus, la zone plasma tend à s'élargir passant de 4 à 5.5 cm au-dessus de la surface de diamant.

Compte-tenu de l'absence d'influence de la teneur en diborane mis en évidence précédemment, il est tout à fait cohérent de retrouver des résultats obtenus précédemment en mélange  $H_2/CH_4$  ((Hassouni 1998), (Derkaoui 2012)). Pour cette même raison, l'étude de l'influence de la densité de puissance sur les espèces hydrogénées et carbonées n'est pas présentée dans ce chapitre car elle a déjà été réalisée (Chapitre III), (Hassouni 1998), (Derkaoui 2012), (Derkaoui 2014b).

#### V.4.1.2. Influence de la densité de puissance sur les densités des espèces borées

Sur la Figure IV. 63 sont présentés les profils axiaux des fractions molaires des espèces contenant du bore pour les valeurs extrêmes des couples pression/puissance étudiés, une moyenne densité de puissance 110 mbar/ 1800 W (Figure IV. 63 (a)) et une densité de puissance élevée 270 mbar/ 4000 W (Figure IV. 63(b)), pour une teneur en  $CH_4$  de 4 % et un rapport  $[B]/[C] = 500\text{ ppm}$ . La variation de la densité de puissance entraînant la modification de la pression totale du gaz, il est préférable de raisonner en termes de fraction molaire.

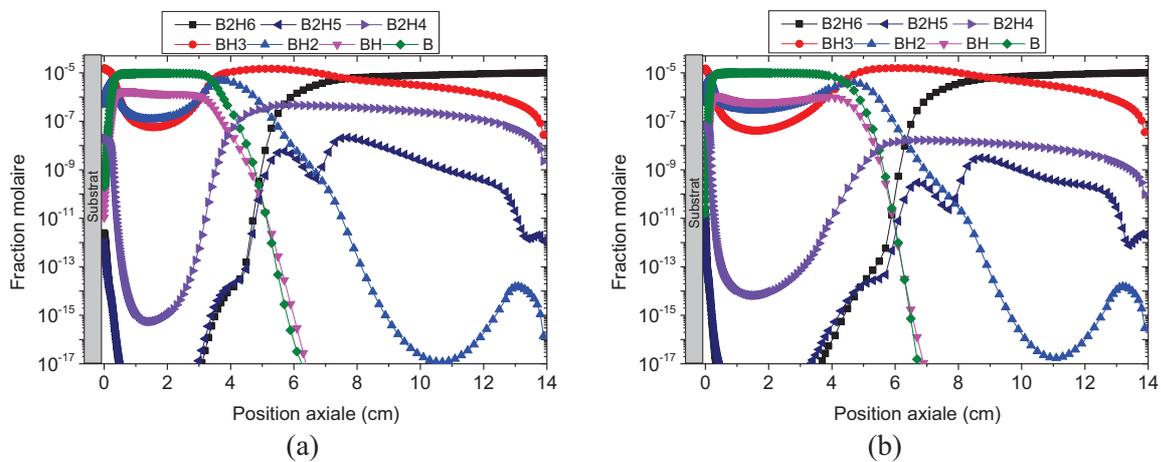


Figure IV. 63 : Profils axiaux des fractions molaires des espèces contenant du bore pour les valeurs extrêmes des couples pression/puissance pour un rapport  $[B]/[C] = 500\text{ ppm}$  et 4 % de  $CH_4$ .  
**(a)** 110 mbar/ 1800 W; **(b)** 270 mbar/ 4000 W.

Nous constatons que, quel que soit le couple pression/ puissance, l'espèce majoritaire dans le plasma est le bore atomique,  $BH_3$  est prépondérant dans les zones correspondant aux forts gradients de température (à proximité de la surface et vers 5 cm) alors que  $B_2H_6$  est l'espèce majoritaire en dehors du plasma. Nos calculs montrent que l'allure des profils de fraction molaire des espèces borées reste pratiquement la même en augmentant la densité de puissance. Dans le volume plasma les fractions molaires des espèces borées conservent la même hiérarchie  $x_B > x_{BH} > x_{BH_2} > x_{BH_3}$  (Figure IV. 63 (a), (b)) bien que l'augmentation de densité de puissance ait provoqué une légère diminution de la fraction molaire de  $BH$  et  $BH_3$  ainsi qu'une faible augmentation de  $BH_2$ .

Pour  $z > 10$  cm, la température de gaz n'est que légèrement modifiée par l'augmentation de la densité de puissance, ainsi la hiérarchie des espèces borées ne change pas avec la densité de puissance:  $x_{B_2H_6} > x_{BH_3} > x_{B_2H_4} > x_{B_2H_5} > x_{BH_2} > x_B > x_{BH}$ . La valeur des fractions molaires restent quasiment inchangée avec la densité de puissance sauf pour celle de  $B_2H_4$  qui présente une diminution d'un ordre de grandeur.

Les résultats de la simulation reproduisent correctement l'influence de la densité de puissance observés sur les résultats expérimentaux des densités de  $B$  et  $B_2H_6$  présentées précédemment (Figure IV. 36) et (Figure IV. 40) et obtenues par les mesures TDLAS et OES.

Bien que l'influence de la densité de puissance soit limitée sur les densités des espèces borées, il est intéressant de mettre en évidence les différences entre les cinétiques chimiques dans les conditions de basse densité de puissance et de haute densité de puissance. Dans le plasma, l'évolution temporelle est très semblable pour toutes les espèces (Figure IV. 35 (a) et (b)).

En dehors du plasma, on observe un léger décalage temporel, la production du bore atomique commence à 30 ms à haute pression au lieu de 13 ms pour les faibles pressions. De plus la quantité de bore atomique formé à 110 mbar/ 1800 W ( $x_B=9 \cdot 10^{-19}$ ) est plus importante que celle obtenue à 270 mbar/ 4000 W ( $x_B=6 \cdot 10^{-24}$ ).

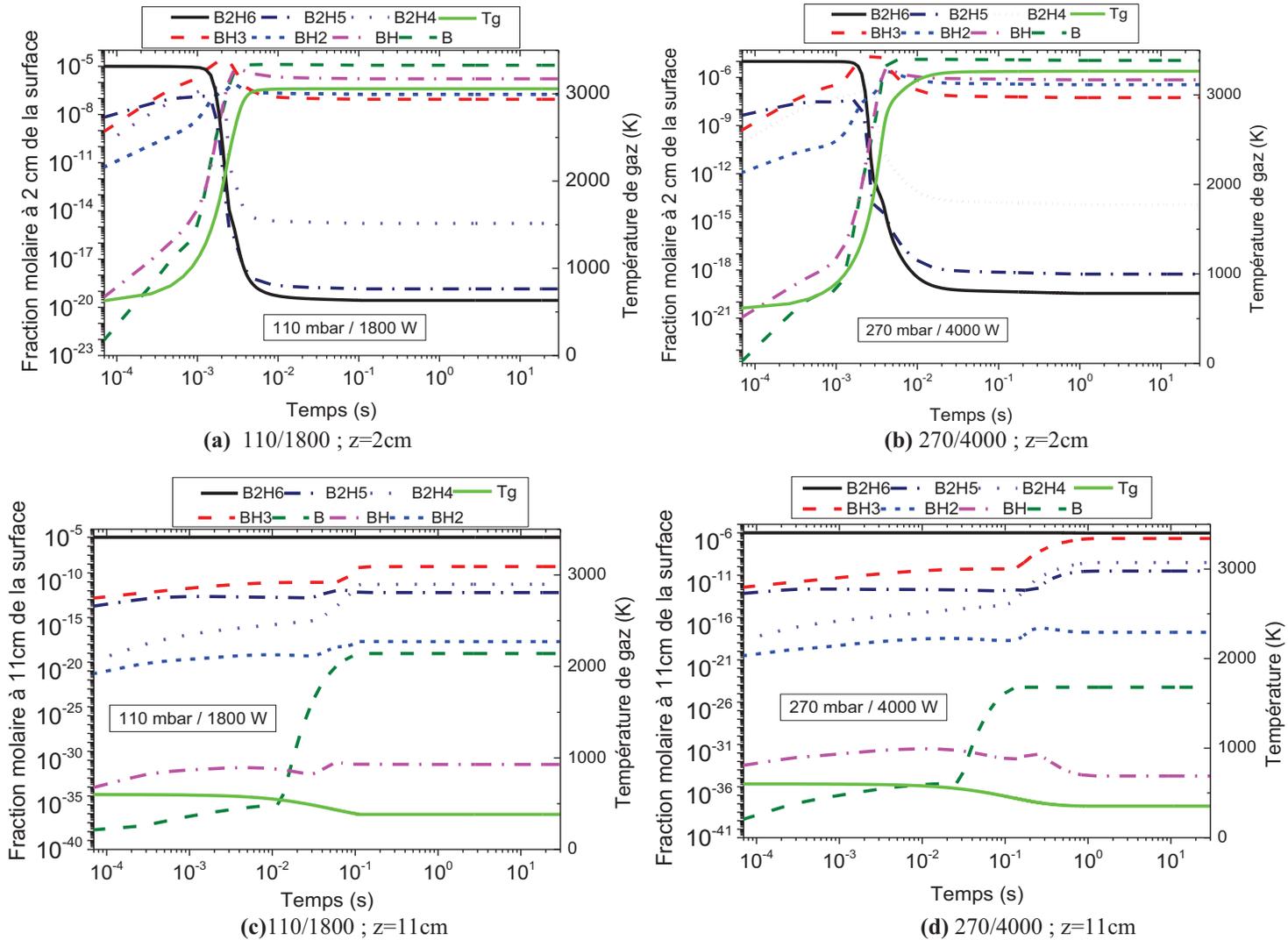


Figure IV. 64 : Évolution temporelle de la température de gaz et de la fraction molaire des espèces borées à 2 cm et 11cm de la surface de diamant pour  $[B]/[C] = 500$  ppm, 4 %  $CH_4$ , et pour **(a)** 110 mbar / 1800 W à 2 cm et **(b)** 270 mbar / 4000 W à 2 cm, **(c)** 110 mbar / 1800 W à 11 cm et **(d)** 270 mbar / 4000 W à 11 cm

Nous venons de montrer que les profils axiaux ainsi que les évolutions temporelles des densités des espèces borées ne subissent pas de variations significatives avec la densité de puissance, seul le bore atomique présente une diminution en dehors de la décharge avec l'augmentation du couple pression / puissance. Cependant les bilans réactionnels de chaque espèce proposent des scénarios très différents en fonction de la densité de puissance.

Sur la Figure IV. 35(a) est présenté comme exemple le profil de fraction molaire de bore atomique en fonction de différentes couples pression/ puissance et la Figure IV. 35(a') et (a'') présente les bilans du bore atomique à  $t=1$  s pour 110 mbar/ 1800 W et 270 mbar/ 4000 W respectivement. Les résultats correspondant aux autres espèces sont donnés en Annexe III-5, les profils de fraction molaire des espèces sont présentés en détail pour 4 conditions de pression/puissance et les bilans réactionnels sont donnés en fonction de 2 couples pression/ puissance pour chaque espèce borée.

Les profils de bore atomique correspondent principalement aux variations dans la zone hors plasma où l'augmentation de la densité de puissance engendre une diminution de la fraction molaire de bore. A 1 s, lorsque le couple pression/ puissance augmente de 110 mbar/ 1800 W à 270 mbar/ 4000 W, la densité de B diminue en dehors du plasma de  $9.34 \times 10^{-19}$  à  $1.47 \times 10^{-25}$ . Cette diminution est due à l'augmentation de la température de gaz de 423 K à 568 K. Dans le volume plasma, les fractions molaires de bore restent du même ordre de grandeur et présentent presque la même valeur pour les conditions étudiées. Nous rappelons que ce résultat est en accord avec des mesures expérimentales réalisées par OES et présentées en termes de densités sur les Figure IV. 40, Figure IV. 46 et Figure IV. 52.

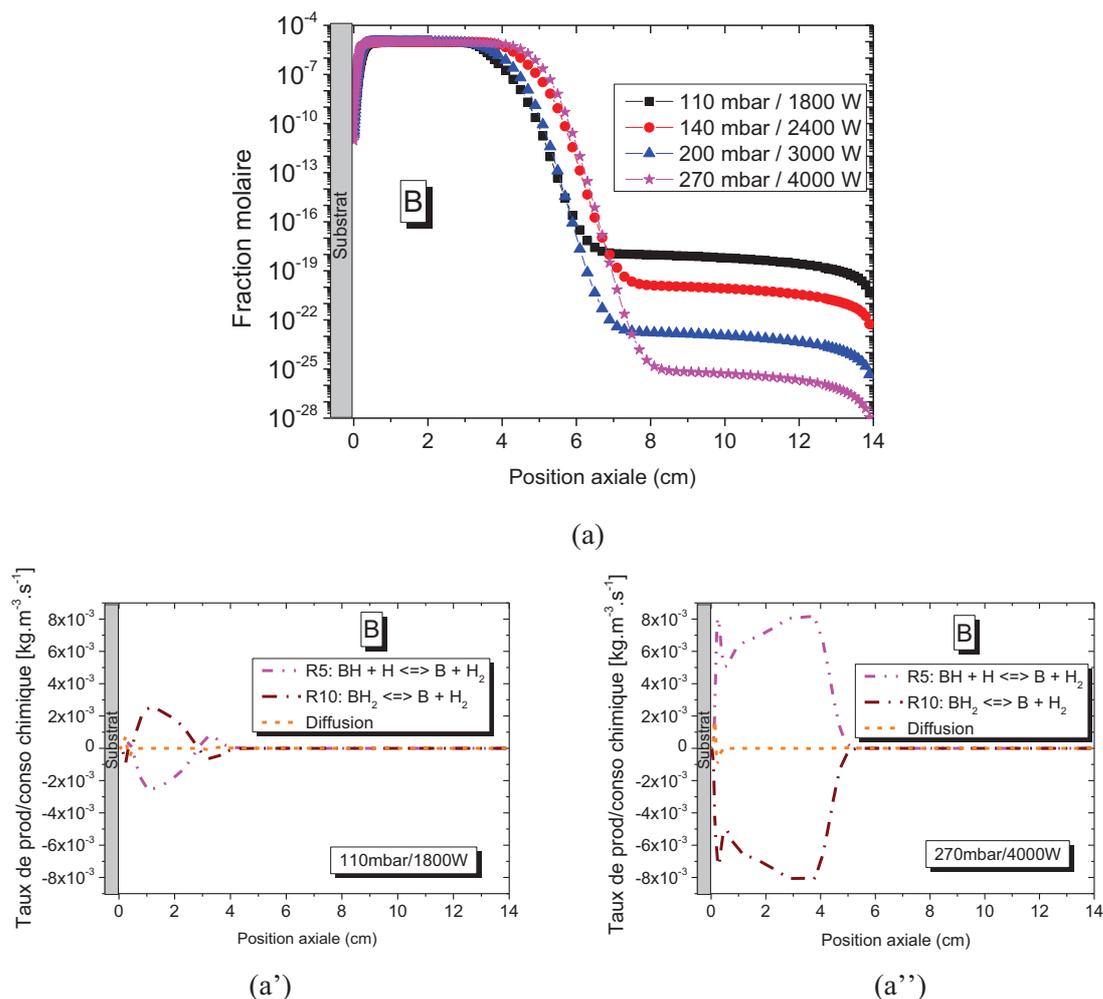


Figure IV. 65: (a) Profil axial de la fraction molaire et (a'), (a'') bilans du bore atomique calculée pour différents couples pression/puissance étudiés pour  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$

Les processus de production et de consommation du bore pour 110 mbar/ 1800 W rapportés sur la Figure IV. 65 (a') sont majoritairement gouvernés dans les zones chaudes du réacteur par une réaction de dissociation par abstraction de H ( $BH + H \rightleftharpoons B + H_2$ ) et une réaction d'abstraction de  $H_2$  ( $BH_2 \rightleftharpoons B + H_2$ ). En dehors de cette zone, typiquement pour  $z > 5$  cm et  $T_g < 1300$  K, la chimie du bore atomique est inexistante. A haute densité de puissance (Figure IV. 65 (a'')), B est produit dans la décharge ( $0 < z < 5.5$  cm) par la réaction 5 dans son sens direct, et consommé par la réaction 10, ainsi le bore est produit au voisinage de la surface ( $z < 0.175$  cm) par diffusion et enfin à nouveau consommé dans la couche limite ( $0.175 < z < 0.4$  cm).

En résumé des résultats présentés en Annexe III-5, on peut noter sur ces bilans que les mécanismes réactionnels mis en jeu pour la plupart des espèces (sauf  $B_2H_5$  et  $B_2H_4$ ) sont

identiques quelle que soit la condition de densité de puissance. Concernant les espèces  $BH_x$ , les réactions réversibles ne s'expriment pas dans le même sens en fonction de la densité de puissance. Ce comportement est attribué au déplacement de l'équilibre des réactions chimiques  $BH_x + H \leftrightarrow BH_{x-1} + H_2$  vers la droite lorsque la température de gaz augmente. En effet, l'augmentation de température conduit à une forte augmentation de la quantité d'hydrogène atomique au détriment du dihydrogène. Ainsi le réactif majoritaire qui était  $H_2$  à basse densité de puissance devient  $H$  pour les hautes densités de puissance. Concernant le diborane, les mécanismes réactionnels sont conservés pour les conditions de pression/puissance étudiés, mais leur importance relative varie. Enfin les espèces  $B_2H_5$  et  $B_2H_4$  présentent des bilans réactionnels fortement modifiés spatialement et chimiquement par la densité de puissance.

Cependant malgré les différences importantes relevées dans les mécanismes réactionnels, les distributions de densités des espèces borées ne subissent pas de fortes variations avec la densité de puissance.

#### V.4.2. Influence de la teneur en méthane dans le plasma

La teneur de  $CH_4$  dans le gaz source définit la quantité de précurseurs carbonés présents dans la phase gazeuse.

Les calculs relatifs à l'influence du méthane ont été effectués pour les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire 140 mbar et 2400 W pour des teneurs en  $CH_4$  variant de 2 à 20 %, en maintenant  $B_2H_6$  constant = 0,001%.

Le Tableau IV. 21 présente les différentes conditions utilisées en termes de pourcentage de  $CH_4$  et de rapport  $[B]/[C]$ .

$CH_4$ (%)	2	4	7	10	20
$[B]/[C]$ (ppm)	1000	500	285	200	100

Tableau IV. 21: Teneur en méthane présente dans le mélange gazeux.

#### V.4.2.1. Influence de la teneur en méthane sur la température de gaz

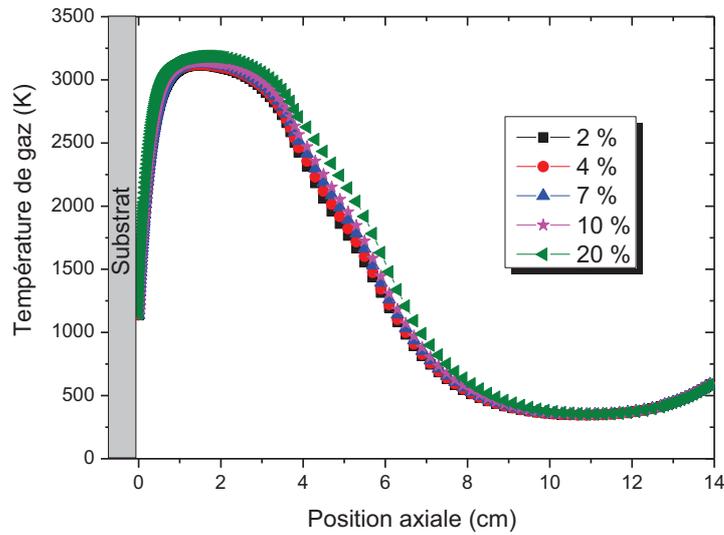


Figure IV. 66: Profils axiaux de la température de gaz à 140 mbar et 2400 W pour différentes teneurs en CH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=cte =0,001%.

On remarque sur la Figure IV. 66 une faible augmentation de la température de gaz avec l'augmentation de la teneur en méthane dans la décharge qui varie de 3115 à 3175 K en passant de 2% à 20% de CH<sub>4</sub>. Dans le domaine correspondant à la zone plasma, un léger élargissement est observé sur la courbe de température de gaz de 3 à 3.5 cm quand le pourcentage de CH<sub>4</sub> augmente de 2 à 20 %. Ces résultats sont tout à fait cohérents, ils ont été observés précédemment sans présence de diborane au sein du mélange plasmagène (Derkaoui 2012).

#### V.4.2.2. Influence de la teneur en méthane sur les densités des espèces borées

Les profils axiaux des densités des espèces borées sont reportés sur la Figure IV. 38 pour 2 % CH<sub>4</sub> (a) et 20 % CH<sub>4</sub> (b). Dans le volume plasma, la hiérarchie des espèces est  $n_B > n_{BH} > n_{BH_2} > n_{BH_3}$  quelle que soit la teneur en méthane.

Les densités des espèces borées ne présentent pas de variations importantes en fonction de la teneur en méthane. En particulier, le bore atomique conserve la même évolution spatiale pour 2% et 20% de méthane avec une densité constante dans le plasma égale à  $n_B = 3.56 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Nous pouvons noter une légère diminution de la densité de BH<sub>3</sub> (variation < 20%) dans le plasma avec le pourcentage de CH<sub>4</sub>. Notons également que seule la densité de B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> diminue significativement (de 1 à 2 ordres de grandeur) en fonction du pourcentage de méthane dans la

décharge. Ces résultats sont principalement dus à la faible variation de la température du gaz en fonction de la teneur en méthane.

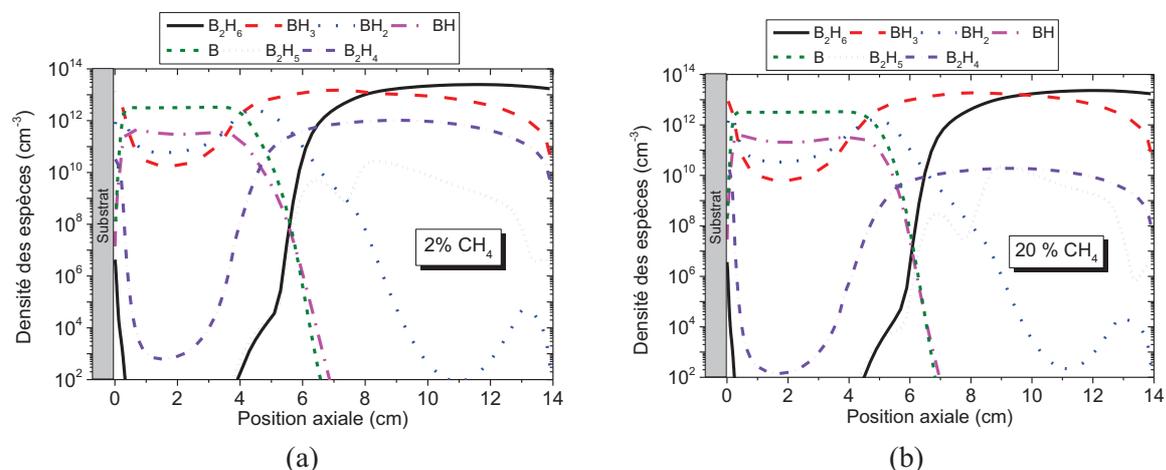


Figure IV. 67: Profils axiaux des densités des espèces contenant du bore à 140 mbar et 2400 W pour deux teneurs en  $CH_4$  en maintenant  $B_2H_6 = 0,001\%$ . **(a)** 2 %  $CH_4$  ; **(b)** 20 %  $CH_4$

Rappelons que ces résultats ne sont pas en accord avec les mesures réalisées par OES et présentées précédemment dans la première partie de ce chapitre (Figure IV. 46) car celles-ci montraient une influence de la teneur en méthane sur la densité du bore atomique pour des faibles et moyennes densités de puissance.

Ainsi nous confirmons que le schéma cinétique actuel ne décrit pas pleinement la cinétique d'un plasma  $H_2/CH_4/B_2H_6$ .

## VI. Etude des phénomènes de surface/Dopage

Comme le dopage est un processus de surface, nous nous intéressons à la densité des espèces contenant du bore et à leur évolution à proximité du substrat de diamant.

Le premier modèle utilisé ne propose pas la prise en compte des phénomènes de recombinaison à la surface. Nous allons donc considérer l'évolution des densités à proximité de la surface mais suffisamment loin pour être majoritairement pilotés par les processus de volume (en dehors de la couche limite massique). Nous avons choisi une distance égale à 1 mm de la surface de diamant. Ces résultats seront systématiquement confrontés aux résultats de croissance obtenus par R. Issaoui (Issaoui 2011) afin de tenter d'établir des corrélations entre le comportement du plasma et l'efficacité de dopage du diamant.

### VI.1. Influence de l'ajout de $B_2H_6$ à proximité du substrat

Sur la Figure IV. 68 est rapportée l'évolution de la densité des espèces contenant du bore au voisinage du substrat (1 mm) en fonction du rapport  $[B]/[C]$  dans la phase gazeuse (50, 100, 200, 500, 1000, 5000 et 20000) à 200 mbar/ 3000 W et à 7%  $CH_4$ .

Nous observons que les densités des espèces borées augmentent de façon linéaire avec le rapport  $[B]/[C]$ . Les évolutions présentent une pente égale à 0.75 pour les espèces contenant un atome de bore (B, BH,  $BH_2$  et  $BH_3$ ) et une pente égale à 220 pour les espèces  $B_2H_x$ . Ce résultat nous permet d'affirmer qu'à 1 mm du substrat (en dehors de la couche limite), la distribution des espèces borées est principalement pilotée par la chimie en phase gazeuse. Notons que  $BH_3$  est l'espèce majoritaire juste devant  $BH_2$  et loin devant B et BH. Compte tenu du fait que le bore atomique est l'espèce principale à plus de 5 mm de la surface, il est clair que le changement de hiérarchie dans les espèces borées à 1 mm de la surface provient du déplacement en volume de l'équilibre du jeu de réactions impliquant le bore et l'hydrogène, tout comme cela est observé pour le jeu de réactions à l'équilibre impliquant le carbone et l'hydrogène, ces équilibres étant fortement dépendant de la température du gaz.

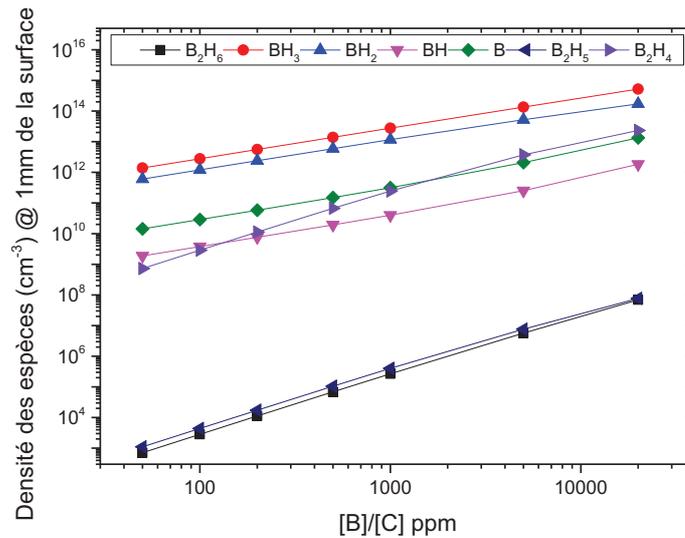


Figure IV. 68: Densité des espèces borées à 1mm de la surface du diamant à 200mbar et 3000W pour différents rapport [B]/[C], 7%  $CH_4$ .

Pour les conditions de puissance, de pression et de pourcentage de méthane étudiées ici, les travaux expérimentaux réalisés dans le cadre de la thèse de R. Issaoui (Issaoui 2011) ont également montré (Figure IV. 69) que la densité en bore dans la couche de diamant augmente en fonction du rapport [B]/[C]. Cependant, la densité en bore dans la couche de diamant (face cristallographique (100)) présente avec [B]/[C] un comportement linéaire jusqu'à 1000 ppm puis non linéaire. Cette évolution est attribuée à un effet de saturation due à une plus grande difficulté pour la phase diamant d'incorporer du bore en position de substitution lorsque sa densité est déjà conséquente. Le phénomène d'incorporation du bore dans le diamant ne pouvant résulter que d'un phénomène de surface puisque que l'incorporation du bore a lieu au cours même de la croissance, il en est de même du phénomène de saturation (Issaoui R. 2010), (Issaoui 2011), (Achard J. 2011).

Si nous rapprochons les résultats de l'efficacité de l'incorporation du bore dans les couches de diamant orientées (100) de ceux obtenus par le calcul à 1 mm de la surface, nous pouvons noter que l'influence quantitative du rapport B/C sur la densité des espèces borées à proximité du substrat et dans la matrice n'est pas la même. En effet, la variation linéaire mesurée expérimentalement montre une pente de 0.32 qui est légèrement plus faible que celle estimée numériquement pour les espèces à un atome de bore (0.75) et beaucoup plus faible pour les espèces à deux atomes de bore (220). La différence des pentes nous conduit à éliminer la contribution des espèces borées contenant deux atomes de bore.

Concernant les espèces borées ne contenant qu'un atome de bore, on peut remarquer que contrairement à l'évolution de la densité du bore dans les couches de diamant, aucun effet de saturation n'est constaté à 1 mm de la surface, ce qui corrobore le rôle des mécanismes de surface sur le processus de dopage au bore. En effet, rappelons que les processus de surface ne sont pas pris en compte dans les calculs.

Les résultats numériques montrent, à 1 mm de la surface, qu'une augmentation du rapport  $[B]/[C]$  conduit à une augmentation beaucoup plus rapide des densités des espèces à deux atomes de bore par rapport à celles des espèces à un atome de carbone, témoignant de processus de recombinaison en volume à l'interface plasma/ surface. Sachant que l'interface plasma/ surface est le siège d'un très grand nombre de processus en volume dû à la présence d'un très fort gradient de température de gaz et également de processus de surface (non pris en compte dans le modèle), on peut affirmer que la pente de l'augmentation des densités des espèces à un atome de bore obtenue à 1 mm de la surface ne peut être que plus importante que celle que l'on obtiendrait à une distance plus faible de la surface. Faire le calcul alors que ne sont pas considérées les processus de surface n'a cependant aucun sens.

Ainsi, si la démonstration n'est pas complète, il nous semble raisonnable d'affirmer que l'espèce responsable du dopage du diamant est une espèce à un atome de carbone même si la totalité du bore disponible n'est pas nécessairement incorporée au diamant. L'état actuel des résultats numériques ne permet cependant pas d'identifier quelle espèce est plus particulièrement responsable de l'incorporation du bore dans le diamant (100). Notons que l'efficacité d'incorporation du bore dans les faces cristallographiques (111) du diamant est plus importante que celle dans les faces (100) du diamant (rapport d'un facteur 10 au moins) et qu'il serait intéressant de connaître la variation de la densité de bore dans cette face en fonction du rapport, pour des conditions de pression et puissance similaires.

Pour obtenir un fort dopage du diamant par le bore de sorte, en particulier, à le rendre métallique, il est donc nécessaire d'augmenter considérablement la quantité de diborane dans la phase gazeuse ou de modifier les conditions de pression et de puissance. Cependant, dans les conditions explorées ici, des rapports supérieurs à 1000 ppm engendrent la formation de suies qui s'accumulent sur les parois du réacteur (Issaoui 2011). Les suies formées absorbent l'énergie micro-onde injectée et conduisent à un fort échauffement du réacteur ainsi qu'à une instabilité du plasma, ce qui empêche la croissance du diamant sur de longues périodes. C'est ainsi qu'un aspect important de la thèse de R. Issaoui a consisté à identifier des conditions de

fonctionnement optimales pour incorporer un taux important de bore dans du diamant présentant vis à vis du plasma des faces cristallographiques (100), tout en maintenant une bonne qualité du diamant.

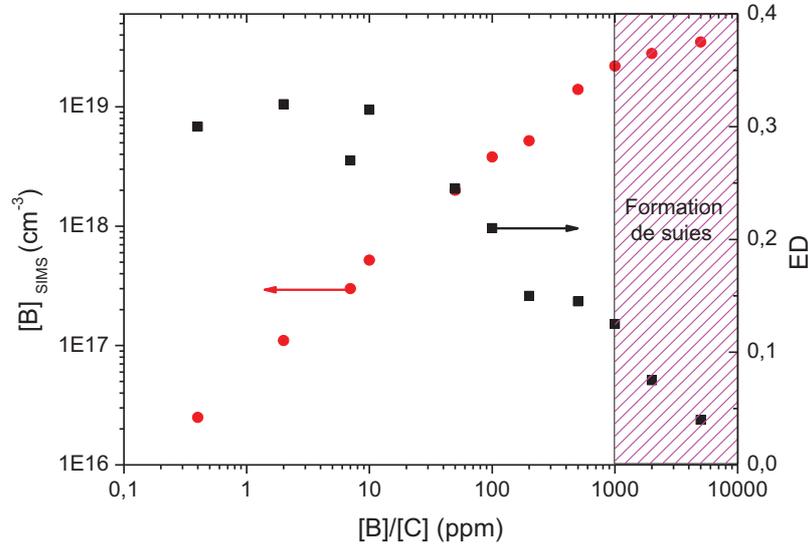


Figure IV. 69: La concentration de bore dans le diamant mesurée par SIMS et l'efficacité de dopage (ED) en fonction de  $[B]/[C]$  dans le réacteur BJS 150 à 200 mbar, 3000 W et 7 %  $CH_4$ . (Issaoui 2011).

## VI.2 Influence de la densité de puissance à proximité du substrat

Au voisinage de la surface (1 mm), la variation de la densité des espèces contenant du bore en fonction du couple pression/ puissance est rapportée sur la Figure IV. 69.

Quelle que soit la densité de puissance micro-onde, la hiérarchie reste  $n_{BH_3} > n_{BH_2} > n_B > n_{BH}$ . Pour un rapport  $[B]/[C]$  égal à 500 ppm (Figure IV. 70(a)) et 5000 ppm (Figure IV. 70(b)), une forte augmentation des densités de B (99%), de BH (98%) et de  $BH_2$  (75%) est observée lorsqu'on augmente le couple pression/ puissance de 70 mbar/1500W à 270 mbar/ 4000 W ; Concernant  $BH_3$ , nous obtenons une plus faible augmentation de la densité (44%) lorsque les conditions passent de 70 mbar/ 1500 W à 270 mbar/ 4000 W. De plus, l'augmentation du pourcentage de  $B_2H_6$  de 500 ppm à 5000 ppm engendre une augmentation des densités des espèces B, BH et  $BH_3$  d'un facteur 10 (Figure IV. 70), ce résultat étant en accord avec l'étude réalisée au paragraphe précédent.

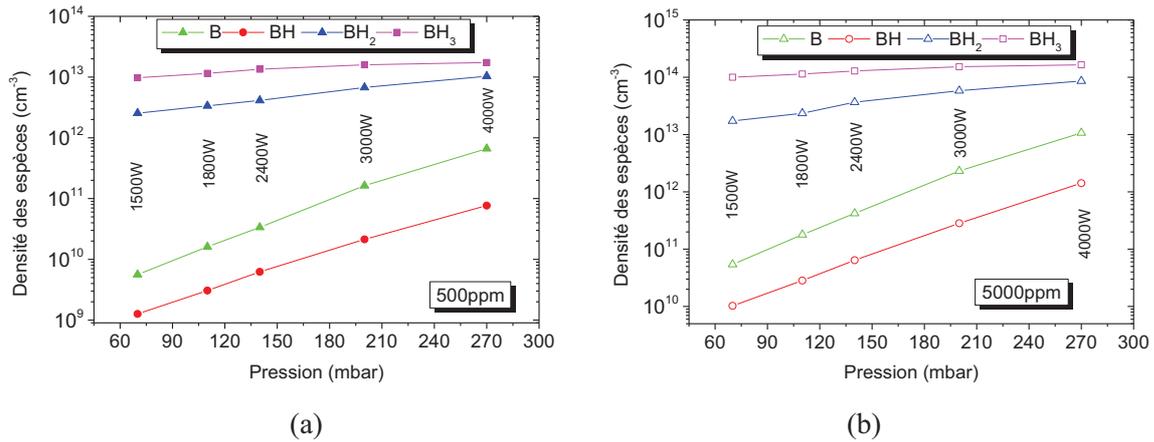


Figure IV. 70: Densités des espèces B, BH, BH<sub>2</sub> et BH<sub>3</sub> à 1 mm de la surface du diamant pour 7% CH<sub>4</sub> et [B]/[C] égal à (a) 500 ppm et (b) 5000 ppm

Pour un rapport [B]/[C] de 500 ppm, Issaoui *et al.* (Issaoui R. 2010) ont montré que la densité en bore dans le diamant, c'est à dire l'efficacité d'incorporation du bore, diminue quand la densité de puissance micro-onde augmente. Pour 5000 ppm, le taux de dopage diminue jusqu'à 200 mbar/ 3000 W puis globalement se stabilise (Figure IV. 71). L'évolution de la densité de B, BH, BH<sub>2</sub> et BH<sub>3</sub> à proximité de la surface (Figure IV. 70) est opposée à celle de la densité de bore de dopage obtenu expérimentalement, ce qui conforte le rôle essentiel joué par les phénomènes de surface.

Ces résultats sont finalement attribués à la nature même du diamant déposé. En effet, les travaux réalisés précédemment et notamment au LSPM ont montré la forte influence de la densité de puissance micro-onde sur la qualité, en termes de pureté (rapport en phases sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>), des couches de diamant (100). En effet, la teneur en phase non diamant (présentant une composante de type graphitique) d'une couche de diamant même monocristallin est d'autant plus faible que la densité de puissance est plus élevée. L'incorporation de bore dans les phases non diamant (graphitiques) étant beaucoup plus efficace, il en résulte une diminution du taux de dopage lorsque la pureté du diamant augmente, soit avec la densité de puissance.

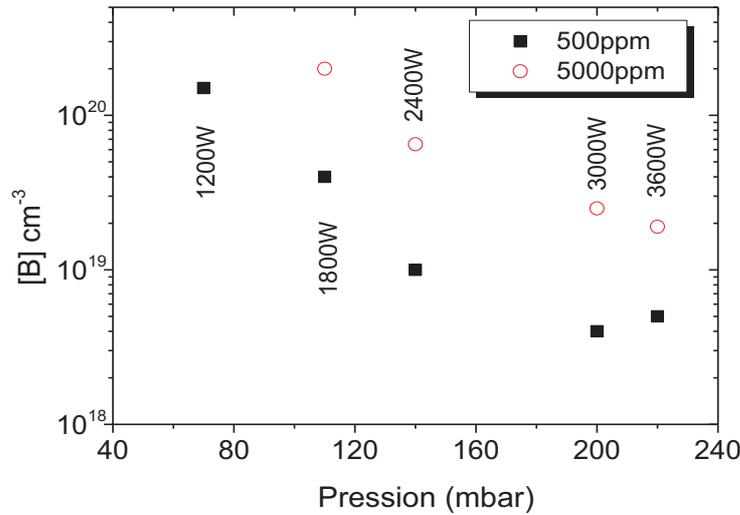


Figure IV. 71: Évolution de la concentration en bore en fonction du couple pression/puissance pour  $[B]/[C] = 500$  ppm et 5000 ppm pour des films de diamant synthétisés dans le réacteur BJS 150 à 7 % de  $CH_4$  (Issaoui 2010; Issaoui 2011)

Ainsi l'étude des processus physico-chimiques en phase gazeuse, même à proximité de la surface, ne permet pas de statuer sur la nature du précurseur de dopage mais a permis de suggérer raisonnablement qu'il s'agit d'une espèce mono-borée.

### VI.3. Influence de la teneur en méthane à proximité du substrat

Sur la Figure IV. 43 sont rapportées les variations des densités des espèces borées à 1 mm de la surface de diamant en fonction de la teneur de méthane. On remarque que les espèces  $B_2H_4$ ,  $B_2H_5$ ,  $B_2H_6$ ,  $BH_3$  et  $BH_2$  présentent une diminution d'un à trois ordres de grandeur, alors que la densité du bore atomique augmente d'un facteur 5 et celle du radical  $BH$  d'un facteur 2. Le bilan réactionnel explicité précédemment permet de justifier ce comportement car, dans notre schéma cinétique, ce sont principalement les espèces contenant 2 atomes de bore qui réagissent avec des espèces carbonées (seules les réactions R20, R21 et R22 impliquent les espèces mono-borées).

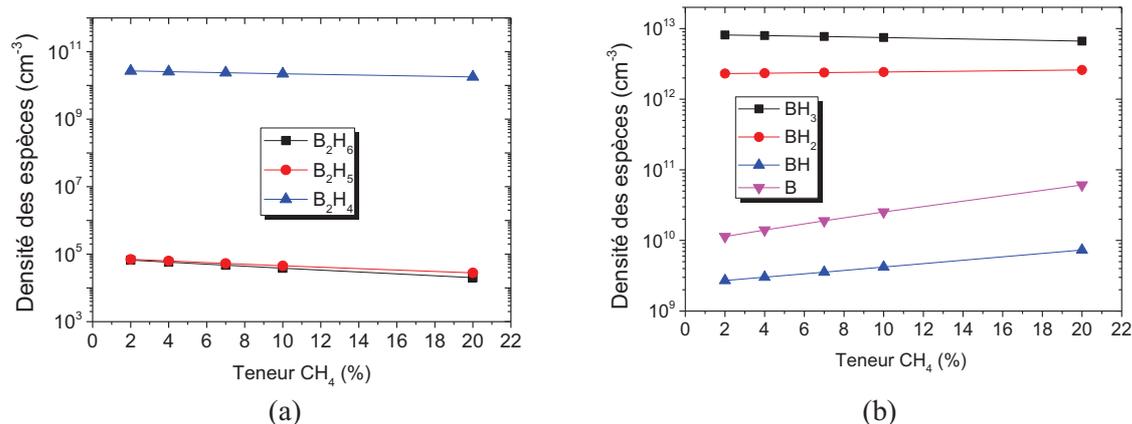


Figure IV. 72: Densités des espèces (a)  $B_2H_x$ (b)  $BH_x$  contenant du bore à 1 mm de la surface de diamant à 140 mbar et 2400 W pour différentes teneurs en  $CH_4$  en maintenant  $[B]/[C] = 500$  ppm

#### VI.4. Etude paramétrique du coefficient de recombinaison à la surface

Comme cela a déjà été indiqué précédemment (*cf* paragraphe II.3), tous les calculs faits jusqu'à ce stade ne tiennent pas compte des processus de recombinaison des espèces borées à la surface de diamant, ainsi les coefficients de recombinaison sont égaux à zéro que ce soit pour le diamant, le quartz ou le métal. Peu de données bibliographiques existent sur les processus de recombinaison pour l'ensemble de ces espèces. Perrin et al (Perrin J. 1998) propose une valeur égale à 0.09 pour des substrat en  $SiH_4$ , et Ma *et al.*(Ma 2010 b) utilisent une valeur de 0.1 pour B, BH, et  $BH_2$ , une valeur de  $10^{-5}$  pour  $BH_3$ , et 0 pour  $B_2H_6$ .

Par manque de données expérimentales pour l'ensemble des espèces borées, nous avons procédé à une étude permettant de mettre en évidence l'influence des procédés de surface sur la composition de la décharge. Les réactions à la surface que nous avons prises en compte sont les suivantes (Tableau IV. 22).

N°	Réactions
S1	$B_2H_6 \rightarrow B_2H_6$
S2	$B_2H_5 \rightarrow B_2H_6 - H$
S3	$B_2H_4 \rightarrow B_2H_5 - H$
S4	$BH_3 \rightarrow 0,5 B_2H_6$
S5	$BH_2 \rightarrow BH_3 - H$
S6	$BH \rightarrow BH_2 - H$
S7	$B \rightarrow BH - H$

Tableau IV. 22: Réactions en surface développées

Nous avons imposé un coefficient de recombinaison à la surface pour le diamant qui est présenté dans le tableau suivant (Tableau IV. 23) :

Espèces	$B_2H_6$	$B_2H_5$	$B_2H_4$	$BH_3$	$BH_2$	BH	B
Coefficient de recombinaison	0	0	0	$10^{-5}$	0.09	0.09	0.09

Tableau IV. 23: Coefficient de recombinaison pour le diamant

Aucune influence des phénomènes de surface n'est observable au sein de la décharge pour une distance supérieure à 2 mm de la surface. Ainsi les résultats présentés précédemment concernant le cœur du plasma ainsi que la zone en dehors du plasma restent valables.

Sur la Figure IV. 73 est montrée plus clairement l'influence du coefficient de recombinaison à proximité de la surface. On constate que seules les deux espèces  $B_2H_6$  et  $B_2H_5$  présentent une augmentation à la surface. Cela s'explique par le fait que dans notre modèle (Tableau IV. 22) le diborane est produit à travers trois réactions de surface (S1), (S2) et (S4).  $B_2H_5$  présente aussi une variation importante (2 ordres de grandeur) car comme nous l'avons montré précédemment sa production dépend directement de  $B_2H_6$ .

Malgré ces variations importantes, ces espèces ne sont pas présentes de façon significative dans la zone étudiée et  $BH_3$  reste l'espèce majoritaire à proximité de la surface.

La densité des espèces B et  $BH_3$  est toujours la même avec et sans les coefficients de recombinaison, aucune influence de ces coefficients n'est remarquer sur ces deux espèces soit dans le plasma ou à la surface de substrat.

Ainsi, nous pouvons conclure que l'incertitude sur les coefficients de recombinaison ne conduit pas à une remise en cause de l'approche globale utilisée dans ce modèle.

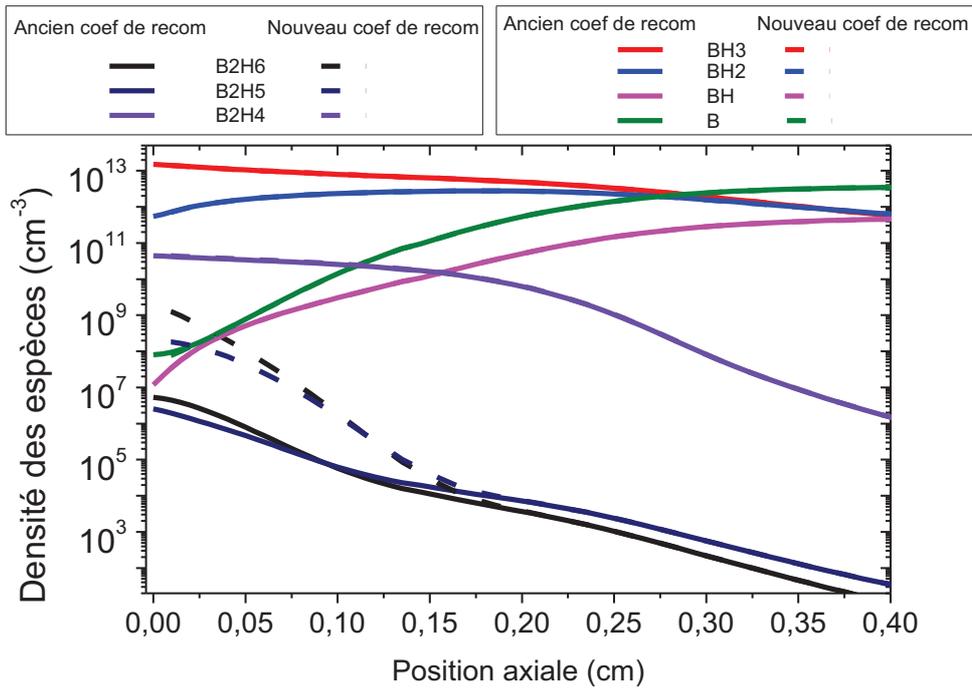


Figure IV. 73: Profil axial des densités des espèces contenant du bore à proximité de la surface  $0 < z < 0.4$  cm pour 140 mbar/ 2400 W, 500 ppm et 4%  $CH_4$  pour des coefficients de recombinaison à la surface de diamant égale à 0.09 pour  $BH_2$ ,  $BH$  et  $B$  0 pour  $B_2H_x$  et  $10^{-5}$  pour  $BH_3$

## VII. Etude de l'influence de deux espèces plus lourdes

Dans les résultats exposés précédemment, nous n'avons pas tenu compte d'espèces aliphatiques lourdes dans nos calculs.

Des études bibliographiques nous amènent à ajouter deux espèces plus lourdes contenant un atome de bore à notre schéma cinétique de base qui sont : CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>CHBH<sub>2</sub> (Ma 2010 b), et 6 réactions au schéma réactionnel (Tableau IV. 24). Ainsi le schéma cinétique résultant contient en tout 37 espèces et 130 réactions.

N°	Réactions K = A. T <sup>n</sup> . exp(-E <sub>a</sub> /k <sub>b</sub> T)	A en s <sup>-1</sup> ou m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	n	E <sub>a</sub> en K	Référence
25	BH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> => CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub>	3.1×10 <sup>7</sup>	0	0	(Ma 2010 b)
26	BH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> => CH <sub>2</sub> CHBH <sub>2</sub>	1.55×10 <sup>7</sup>	0	0	(Ma 2010 b)
27	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> + H => BH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.7×10 <sup>4</sup>	0	0	(Ma 2010 b)
28	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> + H => BH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.7×10 <sup>4</sup>	0	0	(Ma 2010 b)
29	CH <sub>2</sub> CHBH <sub>2</sub> + H => BH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.7×10 <sup>4</sup>	0	0	(Ma 2010 b)
30	CH <sub>2</sub> CHBH <sub>2</sub> + H => BH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.7×10 <sup>4</sup>	0	0	(Ma 2010 b)

Tableau IV. 24: Réactions avec espèces borées plus lourdes

Sur la Figure IV. 45 sont représentés les profils de toutes les espèces borées présentes dans le nouveau modèle chimique pour les conditions 200 mbar/ 3000 W – 4% CH<sub>4</sub> – 500 ppm.

En faisant une étude comparative sur le comportement des espèces borées obtenues avec un schéma cinétique qui contient les espèces plus lourdes et avec le schéma cinétique présenté tout au long du chapitre (sans les 2 espèces plus lourdes), nous pouvons identifier 3 groupes d'espèces suivant leur comportement (Figure IV. 45) :

- Les espèces B et BH ont presque la même allure de profil de densité, avec une variation plus importante pour BH<sub>2</sub> en dehors du plasma.
- Les espèces B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ont des profils légèrement modifiés à proximité de la surface et pour 2 < z < 5 cm.

- $BH_3$  et  $B_2H_5$  présentent une grande différence en dehors de la décharge mais pas dans la décharge.

Dans le volume du plasma et en présence des espèces plus lourdes, la hiérarchie des espèces ne change pas mais s'ajoute à elle les deux molécules plus lourdes :

$$n_B > n_{CH_2CHBH_2} > n_{BH} > n_{BH_2} > n_{BH_3} > n_{CH_3CH_2BH_2} > n_{B_2H_4} > n_{B_2H_5} > n_{B_2H_6}$$

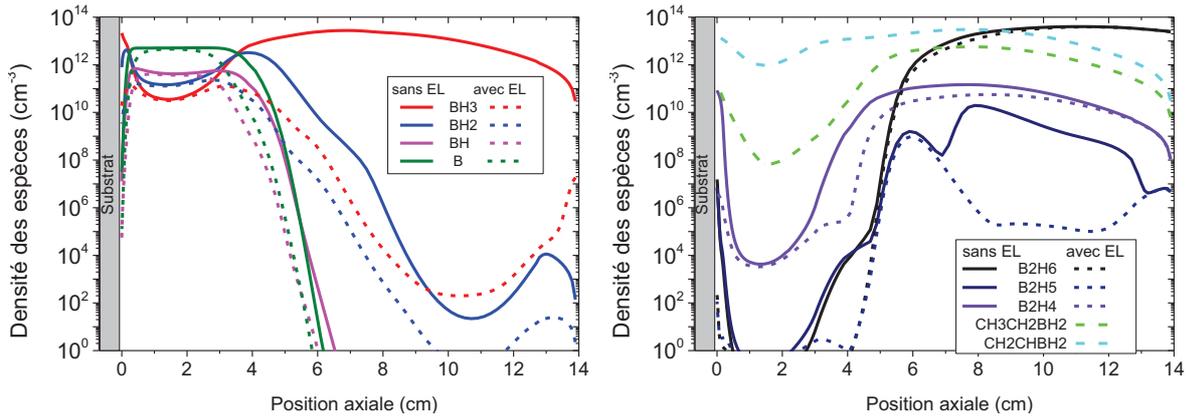


Figure IV. 74: Profils axiaux des densités (a) B1 et (b) B2 avec et sans les espèces plus lourdes à 200 mbar, 3000 W et 4 %  $CH_4$  pour un rapport  $[B]/[C]= 500$  ppm.

Sur la Figure IV. 75 est représenté un zoom de la Figure IV. 45 à 1 cm de la surface. La densité de toutes les espèces contenant du bore diminue à proximité de la surface progressivement à partir de  $z \approx 0.8$  cm. A 1 mm de la surface,  $BH_3$  diminue d'un facteur 800,  $BH_2$ ,  $BH$  et  $B$  diminuent d'un facteur 250 (Figure IV. 75 (a)). Alors que la densité de  $B_2H_4$  diminue d'un facteur  $1.7 \times 10^4$  et  $B_2H_5$  et  $B_2H_6$  diminuent d'un facteur  $6.7 \times 10^4$  (Figure IV. 75 (b)). Ceci est dû principalement à la production des deux espèces lourdes à proximité de la surface surtout que dans ces calculs nous n'avons pas tenu compte des processus de recombinaison à la surface de diamant.

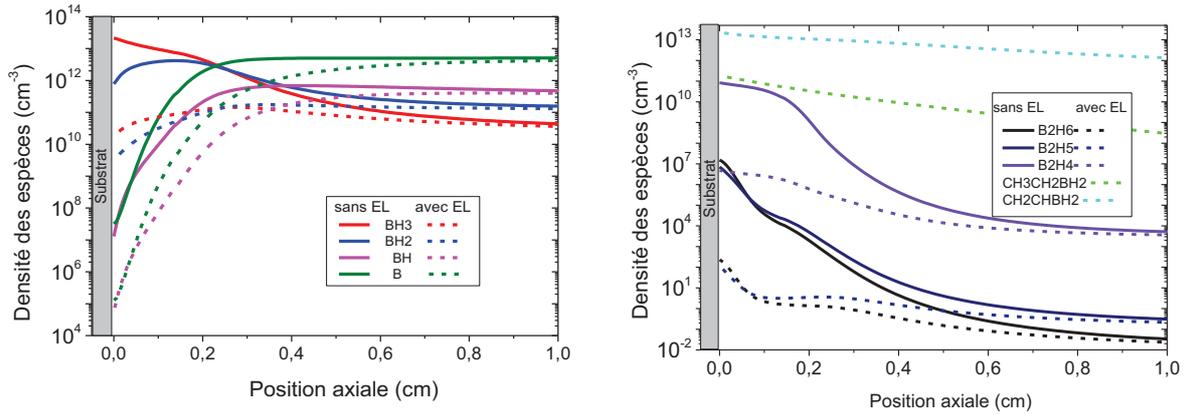


Figure IV. 75 : Profils axiaux des densités (a) B1 et (b) B2 avec et sans les espèces plus lourdes à 200 mbar, 3000 W et 4 %  $CH_4$  pour un rapport  $[B]/[C]= 500$  ppm à 1 cm de la surface du diamant.

Les résultats obtenus en présence de ces deux molécules aliphatiques en grande quantité aussi bien dans le cœur du plasma qu'en dehors du plasma peuvent être expliqués par le fait que la formation de l'espèce  $CH_2CHBH_2$  se fait à partir de  $C_2H_2$  selon la réaction R26, cette espèce est majoritaire partout dans le réacteur avec une densité d'environ  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , il en est de même pour l'espèce  $CH_3CH_2BH_2$  qui est produite via la réaction R25 à partir de  $C_2H_4$ , ces deux espèces ont le même profil de densité avec une valeur  $10^4$  plus grande pour le  $C_2H_4$ .

Concernant les processus de production et de consommation de  $CH_3CH_2BH_2$  à 200 mbar/ 2400 W (Figure IV. 76), cette espèce est formée par la réaction 25 à partir des espèces  $BH_3$  et  $C_2H_4$  et elle est consommée principalement par addition de l'hydrogène par la réaction 27 pour donner  $BH_3$  et  $C_2H_5$  et par la réaction 28 pour former  $BH_2$  et  $B_2H_6$ . L'équilibre thermodynamique est maintenu grâce au flux de diffusion.

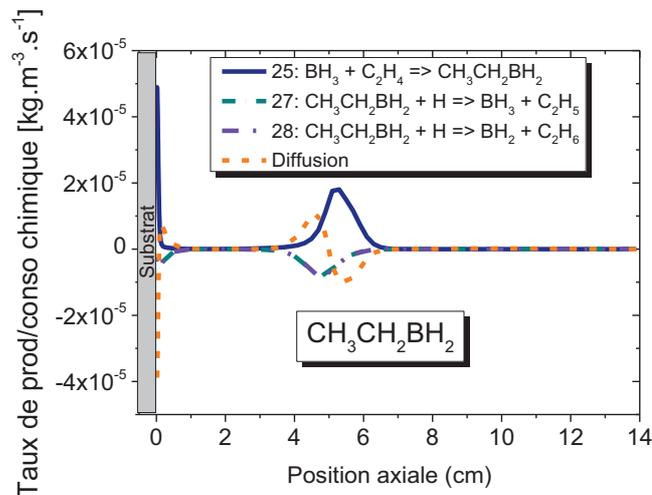


Figure IV. 76 : Bilan réactionnel pour  $CH_3CH_2BH_2$  pour 200 mbar/ 3000W avec  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$ .

Dans le bilan réactionnel de  $CH_2CHBH_2$  (Figure IV. 77), les réactions (26), (27) et (28) se complètent pour établir l'équilibre thermodynamique. L'espèce  $CH_2CHBH_2$  est produite via la réaction 26 à partir de  $BH_3$  et  $C_2H_2$ , et est consommée par la réaction 29 pour donner  $BH_3$  et  $C_2H_3$  et par la réaction 30 pour donner  $BH_2$  et  $C_2H_4$ . Les phénomènes de diffusion existent à proximité de la surface.

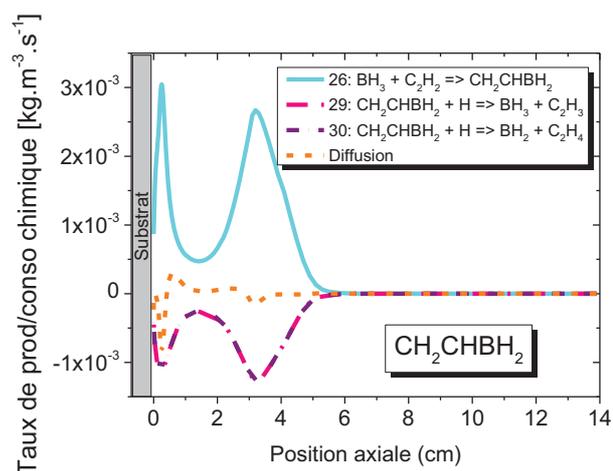


Figure IV. 77 : Bilan réactionnel pour  $CH_2CHBH_2$  pour 200 mbar/ 3000 W avec  $[B]/[C] = 500$  ppm et 4 %  $CH_4$ .

## VII. Etude du modèle fluide 2D en milieu H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Les résultats présentés au chapitre III ont mis en évidence l'influence non négligeable de la géométrie sur les résultats numériques. Il nous paraît donc intéressant de comparer les résultats expérimentaux sur la densité de bore et de diborane avec une approche fluide 2D. Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats de simulations 2D fluide effectués avec le logiciel Fluent en milieu H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Les hypothèses du modèle physique (géométrie, maillage, modèle fluide) sont les mêmes que celles présentées dans la section III du chapitre III.

Le schéma cinétique repose sur le schéma cinétique 43R décrivant le mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et présenté précédemment dans le chapitre III (Annexe II), que nous avons complété par le schéma réactionnel du bore composé de 20 réactions utilisé dans ce chapitre et présenté dans l'Annexe III-2 sous le nom (38R+CH<sub>4</sub>). Le modèle cinétique 2D fluide H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> contient donc 63 réactions (63R) en volume. Nous avons comparé les résultats de simulation obtenus à partir des valeurs radiales moyennes de ce modèle 2D Bore avec celles des mesures de diborane par TDLAS et du bore atomique par OES, réalisées à z=1.6 cm du substrat sans méthane.

Les résultats expérimentaux et numériques obtenus sur les densités de bore atomique et de diborane sont en très bon accord. Sur la Figure IV. 78 (a) nous remarquons clairement que les densités de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> calculées à partir du modèle 2D (symbole plein) pour 60 mbar/ 1000 W et 200 mbar/ 3000 W (66 ppm de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0% CH<sub>4</sub>), sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales. Bien que les ordres de grandeurs soient respectés pour les conditions 100 mbar/ 2000 W et 300 mbar/ 4000 W, l'accord est moins satisfaisant. Le modèle 2D ne reproduit pas la diminution de la densité de diborane observée expérimentalement à 100 mbar et la faible variation obtenue à haute pression/puissance.

Les densités de bore atomique calculées avec le modèle 2D fluide (Figure IV. 78 (b)) sont égales à  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  respectivement pour 60 mbar/ 1000 W, 100 mbar/ 2000 W et 200 mbar/ 3000 W à 66 ppm de diborane. Ces valeurs sont en très bon accord avec les mesures OES réalisées dans ces conditions. En revanche pour les hautes pressions/puissances la densité de bore atomique calculée continue à augmenter pour atteindre une valeur de  $1.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  alors qu'elle diminue à  $5.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  expérimentalement.

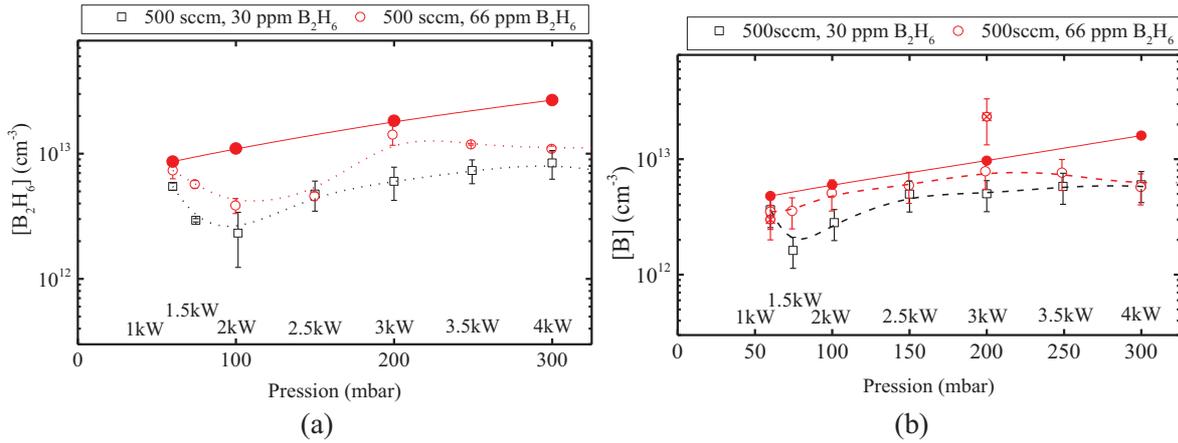


Figure IV. 78 : Comparaison entre les résultats issus des mesures (symboles creux) (a) TDLAS pour le diborane et (b) OES pour le bore atomique et du modèle 2D à 66 ppm 0% CH<sub>4</sub> (symbole plein)

De plus, les résultats numériques obtenus avec le modèle 2D fluide sont beaucoup plus proches des mesures que ceux calculés à partir du modèle 1D plasma (Tableau IV. 25). La variation de la densité de diborane calculée présente dans les deux cas une augmentation dont la pente est égale à environ 13, mais le modèle 2D conduit à des valeurs absolues beaucoup plus proches des mesures que le modèle 1D. Concernant le bore atomique, les valeurs absolues calculées par le modèle 2D sont plus proches des valeurs expérimentales, cependant il propose une évolution linéaire de la densité avec le couple pression/ puissance, ce qui n'est pas le cas pour le modèle 1D qui représente plus correctement la saturation observée expérimentalement.

	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			B		
	Expérience	Modèle 1D	Modèle 2D	Expérience	Modèle 1D	Modèle 2D
60 mbar/ 1000 W	7.4×10 <sup>12</sup>	4.1×10 <sup>13</sup>	8.6×10 <sup>12</sup>	3.5×10 <sup>12</sup>	4.1×10 <sup>12</sup>	4.8×10 <sup>12</sup>
100 mbar/ 2000 W	3.8×10 <sup>12</sup>	6.9×10 <sup>13</sup>	1.1×10 <sup>13</sup>	5.1×10 <sup>12</sup>	1.1×10 <sup>13</sup>	6.0×10 <sup>12</sup>
200 mbar/ 3000 W	1.4×10 <sup>13</sup>	1.4×10 <sup>14</sup>	1.8×10 <sup>13</sup>	7.9×10 <sup>12</sup>	2.5×10 <sup>13</sup>	9.7×10 <sup>12</sup>
300 mbar/ 4000 W	1.1×10 <sup>13</sup>	2.1×10 <sup>14</sup>	2.7×10 <sup>13</sup>	5.7×10 <sup>12</sup>	4.0×10 <sup>13</sup>	1.6 ×10 <sup>13</sup>

Tableau IV. 25: Comparaison entre les résultats issus des mesures TDLAS pour le diborane et OES pour le bore atomique, du modèle 1D plasma et du modèle 2D fluide à 66 ppm 0% CH<sub>4</sub>

Comme précédemment, nous cherchons à reproduire numériquement l'influence de la teneur en méthane sur les mesures de densité de bore atomique mise en évidence expérimentalement. Sur la Figure IV. 79 sont représentés les résultats du modèle 2D (symbole plein) pour deux pourcentages de méthane 0% et 5%. Nous remarquons que l'influence de l'ajout de méthane

n'est pas significative sur les résultats obtenus avec le modèle fluide 2D. Par exemple à 60 mbar/ 1000 W, la densité de bore calculée est de  $4.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour 0% CH<sub>4</sub> et elle augmente très légèrement à  $5.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  pour 5% CH<sub>4</sub> alors que les mesures montrent une forte diminution (de  $3.5 \times 10^{12}$  à  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ). Les résultats numériques sont les mêmes pour les couples 100 mbar/ 2000 W, 200 mbar/ 3000 W et 300 mbar/ 4000 W. A contrario, expérimentalement, l'influence de la teneur en méthane sur la densité de bore dépend du couple pression/ puissance. Tout comme le modèle 1D, le code fluide 2D ne permet pas de rendre compte de l'influence de l'ajout de méthane sur la densité de bore atomique. Ce résultat confirme le fait que le schéma cinétique employé pour décrire les plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> n'est pas adapté, des espèces et mécanismes complémentaires semblent être nécessaires afin de mieux prendre en compte les interactions bore-carbone.

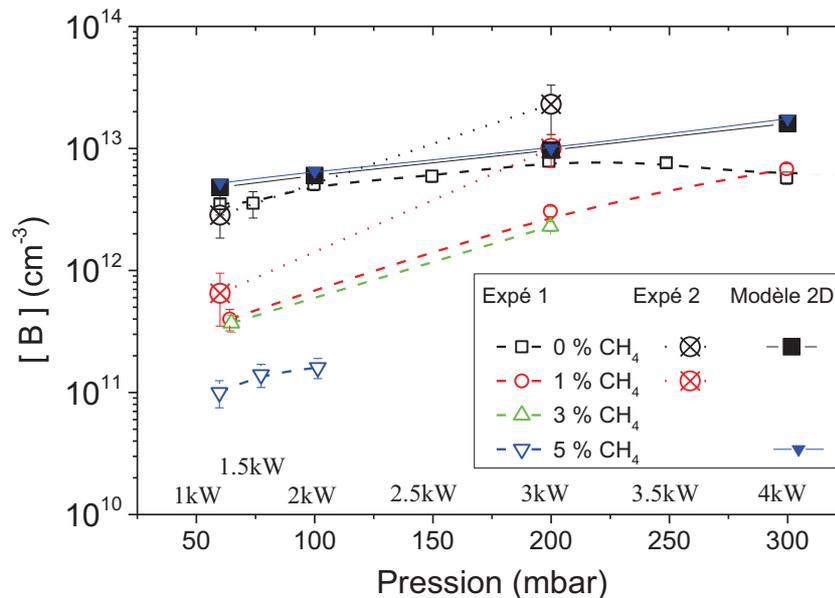


Figure IV. 79 : Influence de la teneur en méthane sur la densité de bore dans le plasma pour différents couples pression/ puissance à 66 ppm de diborane –Résultats expérimentaux obtenus par OES (symboles creux) – Résultats numérique du calcul 2D fluide (symbole plein)

Cependant au vu du bon accord observé entre le modèle 2D fluide et les mesures en absence de méthane, nous pouvons conclure que le modèle 2D fluide est mieux adapté pour les simulations des plasmas contenant du bore que le modèle 1D plasma.

La comparaison entre les deux modèles réalisés en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> au chapitre III a mis en évidence les variations importantes observées sur le profil de température de gaz ce qui est à l'origine des disparités en termes de composition du mélange gazeux.

Sur la Figure IV. 80 sont représentés les profils axiaux des différentes espèces contenant du bore ainsi que de la température de gaz calculés par les deux modèles (1D et 2D) en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (66ppm, 5% CH<sub>4</sub>). Comme attendu, les profils de température présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus en mélange H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. La température de gaz calculée par le modèle 1D diminue fortement en dehors de la zone plasma et atteint 500 K dès z=8 cm alors que le profil obtenu par le modèle fluide 2D propose une variation moins importante, T<sub>g</sub>=1500 K à 8 cm. Cette différence est due aux phénomènes de transport qui assurent une augmentation de la température à la périphérie du plasma. Or nous avons montré que les profils des fractions molaires des espèces sont principalement contrôlés par le profil de température de gaz. Le comportement des différentes espèces borées avec le modèle 2D fluide est similaire à celui des espèces carbonées présenté dans le chapitre III. Les espèces B, BH, BH<sub>2</sub> diffusent beaucoup plus en dehors du plasma dans le cas du modèle 2D fluide, d'où la forme de leur profil qui n'évolue pas brusquement comme dans le cas du calcul obtenu avec le modèle 1D plasma.

Le bore atomique est majoritaire dans le cœur du plasma dans les deux calculs avec une fraction molaire d'environ  $5 \times 10^{-4}$  avec la géométrie 2D et de  $10^{-4}$  avec le calcul 1D plasma. En dehors du plasma le bore diminue brusquement à partir de z=4 cm pour le calcul obtenu avec le modèle 1D alors qu'il diminue progressivement avec une pente 10 fois moins importante avec le modèle 2D fluide. La fraction molaire de BH est pratiquement la même, environ  $10^{-5}$  dans le plasma pour les deux géométries, alors que BH diminue en dehors du plasma avec une pente 4 fois plus importante pour le calcul effectué avec le modèle 1D plasma. BH<sub>2</sub> qui présente le même comportement. Le profil de fraction molaire de BH<sub>3</sub> est presque identique pour les deux calculs, mais avec un maximum prononcé vers z=5 cm dans le cas de la géométrie 1D et un palier presque constant à  $5 \times 10^{-5}$  entre 5 et 12 cm pour le calcul avec la géométrie 2D. Les profils des fractions molaires de B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> présentent une grande différence avec le modèle dans le cœur du plasma. En effet, x<sub>B<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> est de l'ordre de  $10^{-12}$  pour le modèle 1D vers z= 1.5 cm et ensuite elle augmente pour atteindre un maximum vers z=5 cm, alors qu'elle est de l'ordre de  $10^{-5}$  dans le cœur de plasma pour le modèle 2D et diminue légèrement jusqu'à z ≈ 13 cm. La fraction molaire de diborane est très faible dans le plasma avec les deux modèles (1D et 2D) ensuite elle augmente avec une pente beaucoup plus raide dans le cas du modèle 1D pour se stabiliser à partir de z=6 cm, alors qu'elle continue à augmenter progressivement jusqu'à une valeur de  $6.6 \times 10^{-5}$  vers z=13 cm dans le modèle 2D fluide. Pour la fraction molaire de B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, elle est faible dans le cœur du plasma ensuite elle

augmente jusqu'à  $10^{-8}$  vers  $z=6$  cm pour le calcul avec la géométrie 1D, alors qu'elle atteint la même valeur plus tard spatialement ( $z=13$  cm) avec la géométrie 2D.

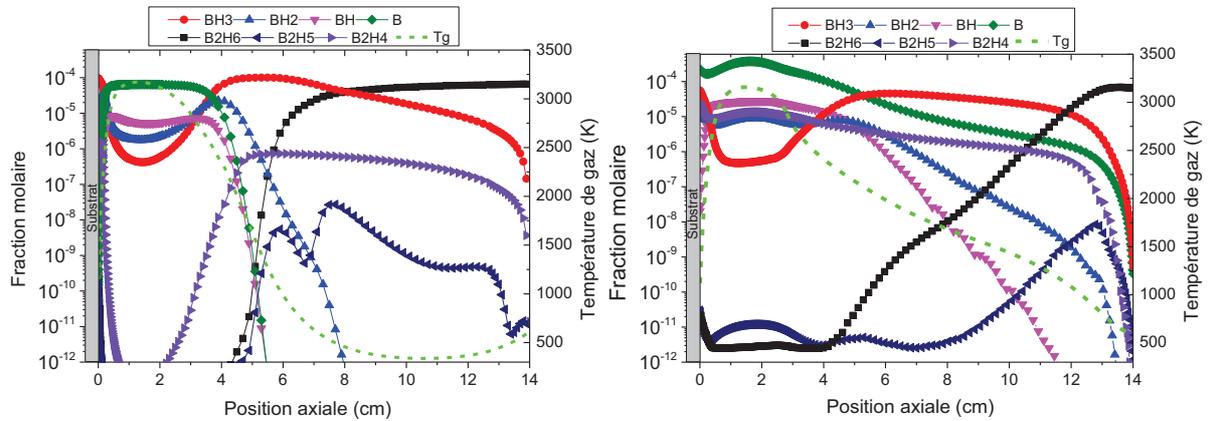


Figure IV. 80: Profils axiaux des espèces contenant du bore pour (a) modèle 1D plasma (b) modèle 2D fluide pour 200 mbar/ 3000 W, 5%  $CH_4$  et 66 ppm de  $B_2H_6$

On peut donc conclure que le modèle 2D fluide  $H_2/CH_4/B_2H_6$  reproduit beaucoup mieux les expériences faites sur le bore atomique par OES et sur le diborane par TDLAS que le modèle 1D. Les comparaisons sont tout à fait satisfaisantes pour les mélanges  $H_2/B_2H_6$ . En revanche le schéma cinétique décrivant les plasmas  $H_2/CH_4/B_2H_6$  ne permet pas de reproduire l'influence importante de la teneur en méthane sur la densité de bore atomique observée expérimentalement.

## **VIII. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'étude numérique et expérimentale des plasmas micro-onde H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ce dernier mélange étant utilisé pour élaborer des couches de diamant dopé p et p<sup>+</sup>.

Une description physique et chimique du plasma étudié a été présentée en précisant les hypothèses et les approximations simplificatrices prises en compte.

Des modèles thermochimiques concernant les mélanges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ont été mis au point au sein de l'équipe depuis sa création en 1990. Nous avons complété ce travail en identifiant un schéma cinétique réaliste des espèces borées issues de la dissociation du diborane dans la phase gazeuse (schéma 42R). Après une étude bibliographique, un schéma cinétique concernant les espèces borées a été proposé avec 7 espèces borées (di-borées B<sub>2</sub>H<sub>X</sub> (X = 4 à 6), et mono-borées BH<sub>X</sub> (X = 0 à 3)), 23 réactions en volume pour les plasmas H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (modèle 42R), et avec 5 réactions de plus pour les plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et 7 réactions en surface.

Nous avons ensuite présenté une comparaison des résultats de calculs issus du code 1D réalisés avec le schéma cinétique 42R avec ceux des calculs effectués à l'équilibre chimique en 0D à l'aide du logiciel de NASA.

Cette comparaison nous a conduits à modifier le schéma cinétique en passant de 42 réactions à un schéma cinétique comportant 38 réactions (schéma 38R) qui propose une représentation très satisfaisante de la densité des espèces borées au sein du plasma pour des conditions de pression/puissance élevées et qui permet une description de la composition du gaz en espèces borées proche de l'équilibre.

Nous avons vérifié la cohérence de notre modèle par une comparaison avec des mesures TDLAS. Nous avons mis en évidence une réelle différence de comportement selon la gamme de pression/puissance utilisée. En effet, le schéma cinétique 38R propose une description incomplète de la dissociation du diborane par impact de lourds à basse température, en particulier par les espèces H<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> qui sont majoritaires dans la zone froide du réacteur. De plus l'ensemble des résultats obtenus confirment que la composition gaz est dépendante des phénomènes de transport à basse pression et pilotée principalement par les mécanismes chimiques à haute pression. Les écarts quantitatifs observés entre les résultats expérimentaux

et le modèle numérique résultent d'une sous-estimation des phénomènes de transport au sein du modèle physique. Le modèle utilisé étant un modèle 1D, les hypothèses utilisées aux conditions aux limites, notamment le terme source de pertes axiales, peuvent être à l'origine de cet écart.

L'ajout de méthane dans ce modèle n'a pas d'influence significative sur la densité de bore atomique, ce qui ne reproduit pas la tendance observée expérimentalement. En effet, les mesures réalisées par OES ont montré que la densité de bore atomique diminue fortement en présence de méthane pour de faibles densités de puissance. Ceci peut s'expliquer par le fait que peu de réactions espèce mono-borée – espèce carbonée sont prises en compte (R20 à R21). Cet effet est néanmoins beaucoup plus modéré à haute densité de puissance.

L'étude spatiale du plasma obtenue à l'aide du modèle 1D axial a permis de tester la sensibilité des paramètres clés du plasma sur certaines caractéristiques de la décharge dans les conditions standards de dépôt de diamant. L'addition du diborane dans la décharge ne provoque pas de changement ni sur la température de gaz ni sur les densités des espèces hydrogénées et carbonées mais induit une augmentation pour toutes les espèces contenant du bore.

Dans un second temps, nous avons montré l'augmentation de la densité de puissance micro-onde qui conduit à une augmentation de la température du gaz engendre une production accrue de B et BH dans la zone plasma et a peu d'influence sur le borane ( $BH_3$ ). L'étude de l'influence de la teneur en méthane dans le plasma montre une faible augmentation de la température de gaz ainsi que de toutes les espèces contenant du bore.

Dans un troisième temps, le dopage étant un processus de surface, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la densité des espèces borées à proximité de la surface de diamant. Cette étude nous a permis de montrer que, à 1 mm de la surface de diamant, la densité des espèces contenant du bore présente une augmentation linéaire en fonction du pourcentage du bore introduit dans le gaz démontrant ainsi que la chimie de bore est en équilibre à cette position. Cette tendance est en bon accord avec les résultats du dopage du diamant réalisés au sein de LSPM par Issaoui *et al.* qui présente une augmentation de l'efficacité de dopage avec le pourcentage de  $B_2H_6$ . Cependant une saturation du taux de dopage a été mise en évidence pour des grandes valeurs de  $[B]/[C]$ , phénomène qui n'apparaît pas sur les simulations.

L'apparition d'une saturation est due aux mécanismes de surface qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.

Enfin nos calculs montrent, qu'au voisinage de la surface, les densités de B et de BH augmentent plus fortement en fonction de la densité de puissance que celle  $BH_3$  ce qui est dû à l'augmentation du gradient de température à l'interface plasma/ surface (*cf* comportement de  $CH_3$  en fonction de la densité de puissance (Chapitre III)). Issaoui *et al.* ont montré que la densité de bore dans le diamant diminue globalement avec la densité de puissance, ce qui est attribué au fait que la pureté de la phase diamant augmente en fonction de la densité de puissance. En effet, les phases non diamant et graphitiques qui incorporent plus efficacement le bore diminuent à forte densité de puissance.

A travers une petite étude sur les coefficients de recombinaison à la surface de diamant, nous avons montré que les résultats obtenus dans la phase gazeuse ( $z > 2$  mm) restent valables quel que soit le modèle de surface utilisé. A proximité de la surface, les variations observées sur les densités de  $B_2H_5$  et  $B_2H_6$  en fonction du coefficient de recombinaison sont importantes, toutefois les valeurs de ces densités sont faibles notamment devant celle du borane.

Enfin, nous avons présenté les résultats du modèle 1D axial en tenant compte de deux espèces carbonées plus lourdes sélectionnées après une recherche bibliographique. L'ajout de ces deux espèces n'a aucune influence sur les espèces borées dans le cœur du plasma.

Les résultats obtenus avec le modèle 2D fluide  $H_2/CH_4/B_2H_6$  (43R + 20R) a montré un meilleur accord avec les expériences faites sur le bore atomique par OES et sur le diborane par TDLAS que ceux obtenus avec le modèle 1D (128R). Les comparaisons sont tout à fait satisfaisantes pour les mélanges  $H_2/B_2H_6$ . Par contre, le schéma cinétique décrivant les plasmas  $H_2/CH_4/B_2H_6$  ne permet toujours pas de reproduire l'influence importante de la teneur en méthane sur la densité de bore atomique observée expérimentalement.

Afin de compléter cette étude pour apporter des éclaircissements aux verrous identifiés, des mesures locales de la densité de différentes espèces borées telles que B et  $BH_3$  apparaissent nécessaires. La technique de Fluorescence Induite par Laser, déjà mise en œuvre sur ce type de réacteur de dépôt pour mesurer la densité de H, pourrait répondre à nos contraintes en termes de résolution spatiale et de critère de détection. Cependant, la technique apparaît plus difficile à mettre en œuvre que ce qui était prévu, et les premiers résultats sont toujours attendus.

D'un point de vue numérique, il est indispensable d'améliorer le schéma cinétique en prenant en compte des réactions par impact électronique afin d'avoir un modèle cohérent à basse densité de puissance ainsi que des réactions impliquant des espèces plus lourdes à forte densité de puissance.

En présence de méthane et dans des conditions de haute densité de puissance, une forte teneur en diborane et/ou une forte teneur en méthane renforce l'apparition de suies déjà observée à forte teneur en méthane dans les mélanges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. La prise en compte des réactions conduisant à la formation des précurseurs de suies spécifiques à la présence de bore est aussi nécessaire. Actuellement, au LSPM, une étude portant sur les mécanismes à l'origine de la formation des suies dans les plasmas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est d'ailleurs en cours. En effet, comme nous l'avons déjà expliqué plus haut, la formation de suies nuit très fortement au fonctionnement optimal du réacteur (pollution du plasma, chauffage des parois, instabilités du plasma) et empêche de faire croître du diamant sur de longues périodes (plusieurs jours).

## Références bibliographiques

- (Burcat 2002) Burcat (2002). Ideal Gas Thermodynamic Data in Polynomial form for Combustion and Air Pollution Use.
- (Burcat 2002) Burcat (2005). Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables, Argonne National Laboratory.
- (CEA) CEA. from <http://cearun.grc.nasa.gov/>.
- (Chemteam) Chemteam. from <http://www.chemteam.info/>.
- (Collins 1971) Collins., W. A. W. S. (1971). Sol. St. Phys: 1789.
- (Comerford 2005) Comerford (2005). "Experimental and Modeling Studies of B Atom Number Density Distributions in Hot Filament Activated B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Gas Mixtures." The Journal of Physical Chemistry A **110**: 2868.
- (Derkaoui 2012) Derkaoui (2012). Étude des plasmas micro-ondes à haute densité de puissance en systèmes H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour le dépôt de diamant. Thèse de l'université de Paris XIII.
- (Derkaoui 2014b) Derkaoui (2014b). "Spectroscopic analysis of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasma and fast growth rate of diamond single crystal." J. Appl. Phys. **115**: 233301.
- (FTR 1996) FTR (1996). Final Technical Report for DOE/BES. Laser Diagnostics and Modeling of Plasma Assisted CVD.
- (Hamann 2014) Hamann (2014). "Spectroscopic study of H<sub>2</sub> microwave plasmas with small admixtures of CH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> used for doped diamond deposition." Plasma Sources Science and Technology **23**(4): 045015.
- (Harris 1998) Harris (1998). "Reaction mechanism for the thermal decomposition of BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures (English)." Journal of the Electrochemical Society **145**: 3203.
- (Hassouni 1997) Hassouni (1997). "Non-Maxwellian effect on species and energy transport in moderate pressure H<sub>2</sub> plasmas." Surface and Coatings Technology **97**: 391.
- (Hassouni 1998) Hassouni (1998). "Modeling of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition." Plasma Chemistry and Plasma Processing **18**: 325.
- (Hassouni 2001) Hassouni (2001). "State to state dissociation constants and non-equilibrium vibrational distributions under microwave hydrogen plasmas." Chemical Physics Letters **340**: 322.
- (Hassouni 2010) Hassouni (2010). "Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas." Journal of Physics D Applied Physics **43**: 153001.
- (Issaoui 2010) Issaoui R., A. J., Silva F., Tallaire A., Tardieu A., Gicquel A., Pinault M. A., and Jomard F. (2010). "Growth of thick heavily boron-doped diamond single crystals : Effect of microwave power density." APPLIED PHYSICS LETTERS **97**: 182101.
- (Kee 1986) Kee (1986). A Fortran Computer Package for the Evaluation of Gas-Phase, Multicomponent Transport Properties. S.-. Sandia National Laboratories Report.

- (Lavrov 2003) Lavrov B. P., O. M., Pipa. A V and Röpcke J., (2003). "On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen " *Plasma Sources Sci. Technol* **12**: 576.
- (Liang 2008) Liang (2008). "Modeling of nitrogen/diborane/methane/hydrogen plasma for nanocrystalline diamond growth: Comparison with experimental data." *Diamond and Related Materials* **17**: 2067.
- (Locher 1995) Locher R, W. J., Fuchs F, Maier M, Gonon P, Koid. P (1995). "Optical and electrical characterization of boron-doped diamond films." *Diam. Relat. Mater* **4**: 678.
- (Ma 2010a) Ma (2010 a). "Spectroscopic and Modeling Investigations of the Gas-Phase Chemistry and Composition in Microwave Plasma Activated  $B_2H_6/Ar/H_2$  Mixtures." *J. Phys. Chem. A* **114**: 2447-2463.
- (Ma 2010b) Ma, J. C. R., David R. W. Davies, and Michael N. R. Ashfold (2010 b). "Spectroscopic and Modeling Investigations of the Gas Phase Chemistry and Composition in Microwave Plasma Activated  $B_2H_6/CH_4/Ar/H_2$  Mixtures." *J. Phys. Chem.* **114**: 10076-10089.
- (NASA9) NASA9. "Chemical Equilibrium." from <http://cearun.grc.nasa.gov/cgi-bin2/properties-3.pl>.
- (NASA 1994) NASA (1994). Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: I. Analysis, NASA Reference Publication 1311, October 1994.
- (NASA 1996) NASA (1996). Computer Program for Calculation of. Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications. II User Manual and Program Description, NASA Reference. Publication. 1311. June 1996.
- (Rayar 2006) Rayar (2006). Dépôt assisté par plasma micro-onde de films diamants dopés au bore : Procédé et Diagnostics. Thèse de l'université de Lille 1.
- (Rayar 2008) Rayar, P. S., P. Veis, and A. Gicquel (2008). "Optical emission study of a doped diamond deposition process by plasma enhanced chemical vapor deposition." *Journal of Applied Physics* **104**: 033304.
- (Sandia) Sandia. "Sandia National Laboratory ". from <http://www.sandia.gov/>.
- (SANDIA 1998) SANDIA (1998). Exponential 6 Parameterization for the JCZ3-EOS. SAND98-1191.
- (Spitsyn 1997) Spitsyn B. V., D. A. V., Belyanin A. F., Galoushko I. V., Spitsyn A, B., Alexenko A. E., Bouilov L. L. and Stoyan V. P (1997). "Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD." *Electrochem. Sco. Proceedings* **32**: 70.
- (Yu 1998) Yu (1998). "Thermochemistry of the Borones." Departement of Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York 14853.

---

## **Conclusion générale**

---

Ce travail s'inscrit dans la continuité de travaux du LSPM visant à la modélisation réaliste des plasmas de dépôt de diamant en présence ou non d'impuretés dopantes telles que le bore par exemple. Il s'agit d'une recherche à caractère incrémental qui a déjà donné lieu à 3 thèses. Cette nouvelle thèse a permis de lever quelques zones d'ombre et de mettre en lumière les nouvelles questions auxquelles nous sommes confrontés.

Le travail repose sur le fait qu'en augmentant la densité de puissance, des écarts sur les résultats issus des modèles apparaissent lors de leur confrontation avec des résultats provenant de l'expérience, témoignant de la nécessité de faire évoluer les modèles lorsque que l'on passe de plasmas fonctionnant à basse densité de puissance ( $< 100$  mbar / 2 kW) vers des plasmas fonctionnant à haute densité de puissance ( $p > 200$  mbar /  $PI > 3$  kW).

Le chapitre I, bibliographique, a eu pour rôle, dans une première partie, de positionner le sujet de thèse en rappelant les propriétés des couches de diamant, la manière dont elles peuvent être élaborées et une partie des applications potentielles qui en découlent. Une deuxième partie a été consacrée à situer l'existant en termes de modélisation de ce type de plasma. Un historique de l'évolution des modèles physico-chimiques décrivant les plasmas est présenté : modèle 0D en  $H_2$  et  $H_2/CH_4$ , 1D en  $H_2/CH_4$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$ , et modèle 2D en  $H_2$  pur. Dans ce chapitre est aussi présenté le travail réalisé dans le cadre de la thèse de Amine Mesbahi qui a effectué des simulations en 2D en utilisant l'environnement Fluent. La démarche retenue a consisté à considérer qu'à haute densité de puissance les électrons ne participent pas à la chimie des espèces lourdes et à représenter le plasma par une demi-sphère dans laquelle l'énergie est introduite de sorte à mimer les températures de gaz typiques des plasmas fonctionnant à haute densité de puissance. De cette thèse fut retenu un schéma cinétique en milieu  $H_2/CH_4$ , dit schéma M4, ayant donné des résultats satisfaisants en terme de densités d'hydrogène atomique et de vitesses de croissance des films monocristallins de faces cristallographiques (100). Dans le chapitre I a été aussi évoquée une partie des diagnostics utilisés au LSPM depuis plusieurs années pour caractériser le plasma et valider les modèles.

Le chapitre II a été consacré à la présentation des moyens et outils aussi bien numériques qu'expérimentaux, disponibles pour réaliser ce travail de thèse. Les principales approches physico-chimiques et les hypothèses simplificatrices adoptées pour décrire les décharges micro-ondes de dépôt de diamant utilisées au LSPM ont été exposées. Le principe du modèle de plasma 1D qui aboutit à la description de la décharge en termes d'équations de bilans des espèces chimiques, d'énergie des électrons et d'énergie totale a été détaillé. Les différents

termes collisionnels et de transport figurant dans ces équations ont été donnés. Nous avons en particulier discuté les méthodes de détermination des constantes cinétiques, des données thermodynamiques et des coefficients de transport nécessaires à la mise en œuvre de ce modèle. Nous avons également discuté des différents termes sources (en volume et en surface). Dans ce chapitre II, quelques concepts de base de la CFD ont été rappelés et une introduction au logiciel FLUENT à travers la présentation de la méthode numérique de résolution des équations de Navier-Stokes a été réalisée. Enfin nous avons introduit les différentes méthodes de diagnostics des plasmas qui permettent d'accéder à des mesures de densités d'espèces en vue de valider les modèles, en particulier la TDLAS pour laquelle des campagnes de mesures ont été menées dans le cadre d'une collaboration importante avec l'équipe du Pr Jurgen Röpcke, de l'INP Greifswald.

Le Chapitre III repose sur la confrontation des résultats de modélisation / simulation en mélange  $H_2/CH_4$  à ceux des expériences réalisées par TALIF, OES au LSPM et par TDLAS dans le cadre d'une collaboration avec l'INP Greifswald.

Nous rappelons que la densité d'hydrogène atomique a fait l'objet d'une étude spécifique réalisée dans le cadre de la thèse de Nadira Derkaoui soutenue en 2012 tandis que l'étude concernant les espèces carbonées fait l'objet de cette thèse. L'utilisation de la TDLAS, c'est-à-dire de la spectroscopie d'absorption, conduit à des mesures de fractions molaires et de densités radialement intégrées sur l'ensemble du parcours optique (ici de 2,4 m en raison de l'utilisation d'un système multi-passage). La confrontation modèle-expérience impose de pouvoir intégrer radialement les calculs. Le code plasma 1D radial élaboré au LSPM a donc été utilisé. Les mesures de fractions molaires des espèces  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  ont ainsi été confrontées aux résultats des calculs moyennés radialement issus du code 1D simulant la phase gazeuse du LSPM dit « métallique ». Le couplage microonde dans ce réacteur est fait par l'intermédiaire d'une fenêtre en quartz.

Progressivement sont identifiées les raisons pour lesquelles, dans certaines conditions, des écarts sont observés entre les résultats issus de la simulation et ceux de l'expérience. Une évolution des moyens mis en œuvre pour simuler le plasma est alors choisie aussi bien du point de vue numérique que du point de vue des mécanismes réactionnels retenus.

L'étude a d'abord été menée pour des conditions de basse densité de puissance micro-onde (pression < 100 mbar / puissance < 1,5 kW) où les simulations ont été comparées à deux jeux

de mesures menées dans des configurations de réacteurs à plasma différentes. Le premier consiste en un réacteur de type « bell jar » déjà étudié dans le cadre de la thèse de Guillaume Lombardi (2003) à la fois par des moyens expérimentaux et de modélisation. Le deuxième consiste en un réacteur dont le couplage micro-onde est effectué au travers d'une fenêtre en quartz. L'ensemble des résultats expérimentaux a clairement montré que les deux configurations de réacteurs fonctionnent de manière identique. De plus, il a été confirmé que, à basse densité de puissance, le modèle plasma 1D du LSPM permet une bonne description des processus physico-chimiques des plasmas de décharge. En effet, les ordres de grandeur des différentes espèces sont respectés par la simulation. Cependant, on note une difficulté à représenter la variation des fractions molaires de  $\text{CH}_4$  (qui est surestimée dès 100 mbar et 2 kW) et de  $\text{C}_2\text{H}_2$  qui est surestimée à basse densité de puissance. L'étude faite en découplant le rôle de la pression et de la puissance a montré que si l'accord sur les effets de la puissance est plutôt de bonne qualité, ce n'est pas le cas pour les effets de la pression. Globalement néanmoins, la comparaison modèle / expérience est satisfaisante à basse densité de puissance.

A haute densité de puissance, la comparaison modèle 1D / expérience n'a porté que sur la configuration du réacteur dont le couplage micro-onde est fait par une fenêtre en quartz. Des écarts, non négligeables en ce qui concerne le méthane, ont été observés entre les résultats de la simulation et ceux de l'expérience, et ce d'autant plus que le couple pression / puissance est augmenté (résultant en une augmentation de la densité de puissance). Nous avons attribué ces écarts à plusieurs causes. La première cause concerne des difficultés expérimentales. En effet, les valeurs des densités ou de fractions molaires d'une espèce donnée reposent sur les estimations à la fois de la longueur d'absorption de l'espèce considérée et de la température du gaz à l'endroit où se trouve l'espèce sondée. Notons de plus que pour une espèce située dans le plasma lui-même, rigoureusement, un profil de température de gaz devrait être pris en compte. D'autres causes proviennent du modèle lui-même. En effet, le modèle considéré est un modèle en une dimension qui ne peut pas prendre en compte correctement les phénomènes de transport qui peuvent modifier substantiellement les valeurs des densités ou fractions molaires obtenues. Par ailleurs, le schéma cinétique, valable dans les conditions de basse densité de puissance, peut très réalistement ne pas être adapté à des très hautes densités de puissance. Notamment, expérimentalement l'apparition de suies est couramment observée alors que ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans le modèle.

Afin de considérer les phénomènes de transport, nous avons mené une étude en nous reposant sur le logiciel commercial Fluent (déjà été utilisé au LSPM dans le cadre de la thèse de Amine Mesbahi), puisque depuis plusieurs années nous avons démontré qu'à hautes densités de puissance (pression > 100 mbar, puissance >2kW) seuls les processus collisionnels lourds – lourds jouent un rôle dans la cinétique réactionnelle de ce type de plasma (espèces neutres bien entendu). Les deux modèles (1D et fluide 2D), considérant la même chimie des lourds, conduisent à des distributions de température très différentes en dehors de la décharge. Les phénomènes de convection pris en compte dans le modèle 2D provoque une augmentation de la température du gaz hors du plasma qui se traduit par un élargissement des profils axiaux de température. La comparaison entre les mesures TDLAS, le modèle 1D et le modèle fluide 2D montre que l'approche bidimensionnelle permet une meilleure représentation de la composition du plasma. A 1,6 cm du plasma, les résultats obtenus avec le schéma 60R montrent un assez bon accord pour C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour P>200 mbar et PI>3 kW et pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à basse densité de puissance. Cependant des écarts non négligeables subsistent, notamment en ce qui concerne les valeurs et évolutions des fractions molaires de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Nous avons alors comparé dans l'environnement Fluent deux modèles cinétiques : celui utilisé dans le code plasma 1D du LSPM et valable à basse densité de puissance (schéma 60R sans processus électroniques) et un code réduit et utilisé lors de la thèse de Amine Mesbahi (schéma 43R sans processus électroniques). La principale différence observée dans les résultats produits par les deux schémas cinétique concerne le profil de température du gaz pour z supérieur à 1,5 cm. Le schéma cinétique 60R conduit à des températures en dehors de la décharge supérieures à celles obtenues par le schéma cinétique 43R, en raison de réactions exothermiques se déroulant hors plasma. On constate un excellent accord pour deux espèces carbonées majoritaires, à savoir C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub> et également C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour des fortes densités de puissance. Par contre, le schéma 43R ne traduit pas correctement ni l'ordre de grandeur, ni l'évolution des fractions molaires de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et de CH<sub>4</sub>. Notons par ailleurs que le code 2D 43R conduit à un excellent accord sur les vitesses de croissance du diamant monocristallin de faces cristallographiques (100) mesurées au LSPM, ceci n'étant absolument pas le cas pour le code 2D60R.

Ainsi, même si le schéma cinétique 43R ne permet pas de reproduire toutes les variations des densités des espèces observées expérimentalement, les résultats montrent néanmoins que le schéma 43R associé à une simulation en 2D est beaucoup mieux adapté pour décrire la

cinétique chimique des plasmas que nous étudions à haute et très haute densité de puissance. Nous attribuons la défection des modèles à représenter les résultats expérimentaux pour  $\text{CH}_4$ , à une probable mauvaise prise en compte du volume hors plasma. Pour  $\text{C}_2\text{H}_6$ , dont la cinétique est directement reliée à celle de  $\text{CH}_3$ , une étude plus fine devrait être menée. Cependant, rappelons qu'expérimentalement la formation de suies est observée, via l'absorption d'un faisceau laser traversant le plasma, dès que 1 % de méthane est introduit dans le milieu réactionnel. Cependant, l'établissement d'un schéma cinétique réaliste prenant en compte les mécanismes de formation des précurseurs de suies puis des suies représente un travail très important. Au LSPM, un travail de modélisation de la formation des suies à partir de HAP est en cours. Une fois ce travail réalisé, il faudra encore établir les mécanismes ou au moins les mécanismes phénoménologiques permettant aux espèces existant dans le plasma ou à la périphérie du plasma de former des molécules HAP, précurseurs de la formation des suies. C'est ainsi qu'il nous semble raisonnable d'aborder ce problème difficile dans un nouveau cadre.

Nous concluons ce chapitre III en soulignant que le 2D 43R est mieux adapté que le code 2D 60R pour décrire le plasma dans des conditions de fortes à très fortes densités de puissance.

Le chapitre IV est dédié à la prise en compte dans les modèles de l'ajout de diborane dans la phase gazeuse et bien entendu à la confrontation modèle – expérience. Notre but était de progresser dans l'établissement du schéma cinétique en milieu  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ , utilisé pour élaborer des couches de diamant dopé p et p+. Pour cette raison, le travail a consisté à étudier d'abord un milieu  $\text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6$ . Sur la base des modèles thermochimiques établis en milieu  $\text{H}_2$  pur ou  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , nous avons complété les mécanismes réactionnels en identifiant un schéma cinétique réaliste pour les espèces borées. Ainsi une étude bibliographique, nous a conduit à proposer un schéma cinétique contenant 7 espèces borées (di-borées  $\text{B}_2\text{H}_X$  ( $X = 4$  à  $6$ ), et mono-borées  $\text{BH}_X$  ( $X = 0$  à  $3$ )), 19 réactions en volume pour les plasmas  $\text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6$  (modèle 42R), et 5 réactions de plus pour les plasmas  $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$  (modèle 128R) et enfin 7 réactions en surface.

Afin de tester la validité de ce modèle et compte tenu du fait que dans le cœur du plasma nous avons démontré que le système est proche de l'équilibre thermodynamique chimique à haute densité de puissance, nous nous sommes reposés sur des calculs à l'équilibre thermodynamique en utilisant le code CEA produit par la NASA qui inclut de très

nombreuses réactions. Une comparaison des résultats obtenus avec le schéma cinétique 42R avec ceux des calculs effectués à l'équilibre chimique en 0D à l'aide du logiciel de la NASA nous a conduits à modifier le schéma cinétique. Ainsi le schéma a été réduit de 42 réactions à un schéma cinétique comportant 38 réactions (schéma 38R) qui propose une représentation très satisfaisante de la densité des espèces borées au sein du plasma pour des conditions de pression/puissance élevées et qui permet une description de la composition du gaz en espèces borées proche de l'équilibre.

Nous avons vérifié la cohérence de notre modèle par une comparaison entre le modèle 1D radial et des mesures par TDLAS de la fraction molaire de bore atomique et de diborane. Alors que le schéma cinétique donne un accord modèle – expérience satisfaisant sur les valeurs pour les conditions de basse densité de puissance, le modèle surestime d'un ordre de grandeur les fractions molaires à haute densité de puissance. En revanche, l'évolution des fractions molaires est mieux reproduite à haute pression/puissance qu'à basse pression/puissance. A basse température, le schéma cinétique 38R conduit à une description incomplète de la dissociation du diborane par impact d'espèces lourdes. Par ailleurs, les résultats confirment que la composition du gaz est dépendante des phénomènes de transport à basse pression et pilotée principalement par les mécanismes chimiques à haute pression.

Sur la base des résultats obtenus, l'effet de l'ajout de méthane a été étudié. A basse densité de puissance, une forte consommation de bore atomique dans le plasma est mise en évidence par l'expérience lorsque que 1 % de méthane est introduit dans le mélange réactionnel, ce qui ne se produit pas à haute densité de puissance. Ce phénomène n'étant pas révélé par la simulation ni à basse, ni à haute densité de puissance, nous interprétons ces résultats par le fait que peu de réactions espèce mono-borée – espèce carbonée sont prises en compte (R20 à R21). En effet, alors que les espèces mono-borées sont présentes dans le cœur du plasma à faible densité de puissance, elles sont totalement absentes pour des conditions de fortes densités de puissance en raison des fortes températures de gaz.

Dans ce chapitre, nous nous sommes ensuite intéressés à l'interface plasma / surface dans le but de tenter d'identifier l'espèce borée responsable du dopage du diamant qui s'effectue pendant la croissance même du diamant. Ainsi nous avons évalué l'évolution de la densité des espèces borées à proximité de la surface de diamant. A 1 mm de la surface de diamant, la densité des espèces contenant du bore présente une augmentation linéaire en fonction du pourcentage du bore introduit dans le gaz démontrant ainsi que la chimie de bore est en

équilibre à cette position. Cette tendance est en bon accord avec les résultats du dopage du diamant réalisés au sein de LSPM par Issaoui *et al*, qui présentent une augmentation linéaire de l'efficacité de dopage avec le pourcentage de  $B_2H_6$  jusqu'à un rapport B/C de 1000 ppm. Au-delà, néanmoins, une saturation du taux de dopage apparaît qui est attribuée à la difficulté pour le diamant (de faces cristallographiques (100)) d'incorporer plus de bore lorsque celui-ci est déjà conséquent (qq  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Comme l'augmentation des densités est beaucoup plus importante pour les espèces contenant deux atomes de carbone que pour les espèces mono-borées, il apparaît plus probable que l'espèce responsable du dopage du diamant soit une espèce mono-borée bien qu'il ne soit pas possible à ce stade d'identifier laquelle.

Par ailleurs, nos calculs montrent, qu'au voisinage de la surface, les densités de B, BH et  $BH_3$  augmentent en fonction de la densité de puissance alors que la densité de bore dans le diamant diminue avec la densité de puissance. Ceci est attribué au fait que la pureté de la phase diamant augmente en fonction de la densité de puissance provoquant une plus grande résistance à l'incorporation de bore. En effet, les phases non diamant et graphitiques connues pour incorporer plus efficacement le bore diminuent.

Enfin, dans la dernière partie du chapitre IV, nous nous sommes attachés à comparer les résultats obtenus en utilisant le modèle 2D fluide en mélanges  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/1\% \text{ CH}_4/B_2H_6$  (43R + 24R) avec les mesures réalisées sur le bore atomique par OES et sur le diborane par TDLAS. Les comparaisons sont tout à fait satisfaisantes pour les mélanges  $H_2/B_2H_6$  et  $H_2/CH_4/B_2H_6$ , et bien meilleures que pour les résultats obtenus avec le modèle 1D (128R). Par contre, le schéma cinétique décrivant les plasmas  $H_2/CH_4/B_2H_6$  ne permet toujours pas de reproduire l'influence importante de la teneur en méthane sur la densité de bore atomique observée expérimentalement à basse densité de puissance.

Afin de compléter cette étude pour apporter des éclaircissements aux verrous identifiés, des mesures locales de la densité de différentes espèces borées telles que B et  $BH_3$  apparaissent nécessaires. La technique de Fluorescence Induite par Laser, déjà mise en œuvre sur ce type de réacteur de dépôt pour mesurer la densité de H, est en cours de développement au LSPM aujourd'hui.

D'un point de vue numérique, il est également indispensable d'améliorer le schéma cinétique en milieu contenant du bore d'une part en prenant en compte des réactions par impact électronique pour mieux appréhender les phénomènes se déroulant à basse densité de

puissance et d'autre part des réactions impliquant des espèces plus lourdes conduisant à la formation de précurseurs de suies à forte densité de puissance.

Actuellement, au LSPM, une étude portant sur les mécanismes à l'origine de la formation des suies dans les plasmas  $H_2/CH_4/B_2H_6$  est d'ailleurs en cours. En effet, comme nous l'avons déjà expliqué plus haut, la formation de suies nuit très fortement au fonctionnement optimal du réacteur (pollution du plasma, chauffage des parois, instabilités du plasma) et empêche de faire croître du diamant sur de longues périodes (plusieurs jours).

---

# ANNEXES

---

## ANNEXE I

Réactions chimiques et processus électroniques pris en compte

N°	Réactions	Section efficace $\sigma$ ou loi Arrhenius A en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$ , n sans dimension, $E_a[\text{K}]$	Modèle 60R
1	$e^- + \text{H}_2 \rightarrow e^- + 2 \text{H}$	$\sigma$	
2	$e^- + \text{H}_2 \rightarrow 2 e^- + \text{H}_2^+$	$\sigma$	
3	$e^- + \text{H} \rightarrow 2 e^- + \text{H}^+$	$\sigma$	
4	$e^- + \text{H}_3^+ \rightarrow 3 \text{H}$	$\sigma$	
5	$e^- + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_{(n=2)} + \text{H}_2$	$\sigma$	
6	$e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H} + h\nu$	$\sigma$	
7	$2 \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2$	$10^5 \times T^{-0.6}$	×
8	$3 \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$3.2 \times 10^3$	×
9	$\text{H}_2 + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$	$1.27 \times 10^9$	
10	$2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H} + \text{H}_2$	$8.61 \times 10^{11} \times T^{-0.7} \cdot \exp(-52530/T)$	×
11	$\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow 3 \text{H}$	$2.7 \times 10^{10} \times T^{-0.1} \cdot \exp(-52530/T)$	×
12	$e^- + \text{H}_2 \rightarrow e^- + \text{H}_{(n=2)} + \text{H}$	$\sigma$	
13	$e^- + \text{H}_2 \rightarrow e^- + \text{H}_{(n=3)} + \text{H}$	$\sigma$	
14	$e^- + \text{H} \rightarrow e^- + \text{H}_{(n=2)}$	$\sigma$	
15	$e^- + \text{H} \rightarrow e^- + \text{H}_{(n=3)}$	$\sigma$	
16	$\text{H}_{(n=2)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + e^-$	$1.68 \times 10^7 \times T^{0.5}$	
17	$\text{H}_{(n=3)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + e^-$	$1.68 \times 10^7 \times T^{0.5}$	
18	$\text{H}_{(n=3)} \rightarrow \text{H}_{(n=2)} + h\nu$	Coefficient d'Einstein $4.36 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	
19	$e^- + \text{H}_{(n=2)} \rightarrow \text{H} + e^-$	$\sigma$	
20	$e^- + \text{H}_{(n=3)} \rightarrow \text{H} + e^-$	$\sigma$	
103	$e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{(n=2)} + h\nu$	$\sigma$	
104	$e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{(n=3)} + h\nu$	$\sigma$	

Tableau A.I.1 : Réactions prises en compte dans les modèles hydrogène pur

N°	Réactions ( $k = A.T^n.exp(-E_a/k_B T)$ )	A en $m^3.s^{-1}.mol^{-1}$ ou $m^6.s^{-1}.mol^{-2}$	n	$E_a$ en K	Modèle 60R
47	$CH + H \leftrightarrow C + H_2$	$4.00 \times 10^8$	0	11776	×
48	$C + CH \leftrightarrow C_2 + H$	$2.00 \times 10^8$	0	0	×
49	$C + CH_2 \leftrightarrow C_2H + H$	$5.00 \times 10^7$	0	0	×
50	$C + CH_3 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	$5.00 \times 10^7$	0	0	×
51	$C + CH_4 \leftrightarrow CH_3 + CH$	$5.00 \times 10^7$	0	12077.9	×
52	$CH + M \leftrightarrow C + H + M$	$1.90 \times 10^8$	0	33717.6	×
53	$2 CH \leftrightarrow C_2H + H$	$1.50 \times 10^8$	0	0	×
54	$CH + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H$	$4.0 \times 10^7$	0	0	×
55	$CH + CH_3 \leftrightarrow C_2H_3 + H$	$3.0 \times 10^7$	0	0	×
56	$CH + CH_4 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	$6.0 \times 10^7$	0	0	×
57	$CH + C_2H \leftrightarrow C_2H_2 + C$	$10^8$	0	0	×
58	$CH + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_2$	$5 \times 10^7$	0	0	×
59	$CH_2 + M \leftrightarrow CH + H + M$	$4.0 \times 10^9$	0	41769.5	×
60	$CH_2 + M \leftrightarrow C + H_2 + M$	$1.3 \times 10^8$	0	29641.0	×
61	$CH + H_2 \leftrightarrow CH_2 + H$	$1.08 \times 10^8$	0	1555	×
62	$CH_2 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2$	$1.6 \times 10^9$	0	5957	×
63	$CH_2 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_2 + 2H$	$2.0 \times 10^8$	0	5594.5	×
64	$CH_3 + CH_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	$4.0 \times 10^7$	0	0	×
65	$CH_4 + CH_2 \leftrightarrow 2 CH_3$	$2.46 \times 10^0$	2.0	4135.0	×
66	$CH_2 + C_2H_3 \leftrightarrow C_2H_2 + CH_3$	$3 \times 10^7$	0	0	×
67	$^1CH_2 + M \leftrightarrow CH_2 + M$	$1.8 \times 10^7$	0	301.4	×
68	$^1CH_2 + H \leftrightarrow CH_2 + H$	$2 \times 10^8$	0	0	×
69	$^1CH_2 + H \leftrightarrow CH + H_2$	$3 \times 10^7$	0	0	×
70	$^1CH_2 + H_2 \leftrightarrow CH_3 + H$	$7 \times 10^7$	0	0	×
71	$CH_2 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H$	$1.2 \times 10^7$	0	285.0	×
72	$^1CH_2 + CH_4 \leftrightarrow 2 CH_3$	$1.6 \times 10^7$	0	285	×
73	$^1CH_2 + C_2H_6 \leftrightarrow CH_3 + C_2H_5$	$4.0 \times 10^7$	0	275.0	×
74	$CH_2 + H + M \leftrightarrow CH_3 + M$	$k_0 = 1.04 \times 10^{14}$ $k_{inf} = 6.0 \times 10^8$	-2.76 0	800 0	×
		Troce : a=0, b=0.562, c=91, d=5836, e=8552			
75	$CH + H_2 + M \leftrightarrow CH_3 + M$	$k_0 = 4.83 \times 10^{13}$ $k_{inf} = 1.98 \times 10^6$	-2.8 0.43	295 185	×
		Troce : a=0, b=0.578, c=122, d=2535, e=9365			
76	$CH_2 + H_2 \leftrightarrow CH_3 + H$	$5.0 \times 10^{-1}$	2.0	3615.0	×
77	$CH_3 + H + M \leftrightarrow CH_4 + M$	$k_0 = 2.62 \times 10^{21}$ $k_{inf} = 1.393 \times 10^{10}$	-4.76 -0.63	1220 268.0	×
		Troce : a=0.0, b=0.783, c=74, d=2941, e=6964			
78	$CH_3 + CH_3 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	$1.0 \times 10^{10}$	0	15999.2	×

79	$2 \text{CH}_3 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$k_0 = 3.4 \times 10^{29}$	-7.03	1381.5	×
		$k_{\text{inf}} = 6.77 \times 10^{10}$	-1.18	327.0	
		Troe: a=0.0, b=0.619, c=73.2, d=1180 et e=9999			
80	$\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^7$	0	11574.7	×
81	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$7.90 \times 10^5$	0	0	×
82	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	$2.27 \times 10^{-1}$	2.0	4600	×
83	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	$7.2 \times 10^5$	0	0	×
84	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	6.14	1.74	5253.91	×
85	$\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$6.6 \times 10^2$	1.62	5420	×
86	$\text{C}_2 + \text{M} \leftrightarrow 2 \text{C} + \text{M}$	$3.72 \times 10^5$	0	72276.5	×
87	$\text{C}_2 + \text{H}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	$1.81 \times 10^{-2}$	0	0	×
88	$\text{C}_2\text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H} + \text{M}$	$3.61 \times 10^9$	0	72412.3	×
89	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$	$6.03 \times 10^7$	0	14647.5	×
90	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$5.68 \times 10^4$	0.9	997.5	×
91	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \leftrightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_2$	$3 \times 10^7$	0	0	×
92	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	$k_0 = 3.75 \times 10^{21}$	-4.8	950.0	×
		$k_{\text{inf}} = 10^{11}$	0	0	
		Troe: a=0, b=0.646, c=132, d=1315 et e=5566			
93	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{M}$	$k_0 = 3.8 \times 10^{28}$	-7.27	3610.0	×
		$k_{\text{inf}} = 5.6 \times 10^6$	0	1200.0	
		Troe : a=0, b=0.751, c=98.5, d=1302 et e=4167			
94	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$3.0 \times 10^7$	0	0	×
95	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	$k_0 = 1.58 \times 10^{39}$	-9.3	48900	×
		$k_{\text{inf}} = 8 \times 10^6$	0.44	44385	
		Troe : a=0.0, b=0.735, c=180, d=1035 et e=5417			
96	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M}$	$k_0 = 1.4 \times 10^{18}$	-3.86	1660.0	×
		$k_{\text{inf}} = 6.08 \times 10^6$	0.27	140.0	
		Troe : a=0, b=0.782, c=207.5, d=2663 et e=6095			
97	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.32	2.53	6120	×
98	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M}$	$k_0 = 5.40 \times 10^5$	0.45	910.0	×
		$k_{\text{inf}} = 6.0 \times 10^{29}$	-7.62	3485.0	
		Troe: a=0, b=0.975, c=210.0, d=984.0 et e=4374			
99	$2 \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$6.84 \times 10^6$	0.1	5300.0	×
100	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.15 \times 10^2$	1.9	3765.0	×
101	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} + \text{M} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$1.99 \times 10^{29}$	-7.08	3342.5	×
		$5.21 \times 10^{11}$	-0.99	-790	
102	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.0 \times 10^6$	0	0	×

Tableau A.I.2 : Réactions prises en compte pour les hydrocarbures neutres

N°	Réactions	Section efficace $\sigma$ ou loi Arrhenius A en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$ , n sans dimension, $E_a$ [K]	Références
21	$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow e^- + \text{CH}_3 + \text{H}$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
22	$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow e^- + \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
23	$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow 2 e^- + \text{CH}_4^+$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
24	$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow e^- + \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
25	$e^- + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2 e^- + \text{C}_2\text{H}_2^+$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
26	$e^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2 e^- + \text{C}_2\text{H}_4^+$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
27	$e^- + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow e^- + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
28	$e^- + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 e^- + \text{C}_2\text{H}_6^+$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
29	$e^- + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 e^- + \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
30	$e^- + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 e^- + \text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
31	$e^- + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow e^- + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$\sigma$	(Tawara 1990b)
32	$e^- + \text{CH}_5^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	$7.224 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	(Lahfaoui 1997)
33	$e^- + \text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$7.224 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	Hypothèse : même constante que la réaction 32
34	$e^- + \text{C}_2\text{H}_6^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$6.02 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
35	$e^- + \text{C}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$6.02 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	(Lahfaoui 1997)
36	$e^- + \text{C}_2\text{H}_4^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	$6.02 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
37	$e^- + \text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$6.02 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
38	$e^- + \text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	$6.02 \times 10^{12} \times T^{-0.5}$	Hypothèse : même constante que la réaction 35
39	$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3$	$5.21 \times 10^7$	(Tahara 1995)
40	$\text{H}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{H}_2$	$5.56 \times 10^7 \times T^{0.5}$	(Tahara 1995)
41	$\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2$	$6.74 \times 10^7 \times T^{0.5}$	(Tahara 1995)
42	$\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$	$6.60 \times 10^7 \times T^{0.5}$	(Tahara 1995)
43	$\text{CH}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2 + \text{CH}_4$	$1.74 \times 10^7 \times T^{0.5}$	(Tahara 1995)
44	$\text{CH}_4^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{H}$	$1.15 \times 10^6 \times T^{0.5}$	(Tahara 1995)
45	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_2$	$7.99 \times 10^6 \times T^{0.5}$	(Tahara 1995)
46	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{CH}_3$	$1.43 \times 10^8$	(Tahara 1995)

Tableau A.I.3 : Réactions prises en compte pour les ions hydrocarbures

## ANNEXEII

Schéma cinétique CHEMKIN (43R)

N°	Réaction	A [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	n	E <sub>a</sub> [K]
1	H+H+M ↔ H <sub>2</sub> +M H <sub>2</sub> /0.0/	1.00 x 10 <sup>18</sup>	-1.0	0.0
2	H+H+H <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	9.20x 10 <sup>16</sup>	-0.6	0.0
3	CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> (+M) ↔ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (+M) H <sub>2</sub> /2.0/	k <sub>inf</sub> = 9.22x 10 <sup>16</sup> k <sub>0</sub> = 1.14x 10 <sup>36</sup>	-1.174 -5.246	320 858
		Troce: b=0.405, c=1120, d=69.6 e=1.0x 10 <sup>15</sup>		
4	CH <sub>3</sub> +H(+M) ↔ CH <sub>4</sub> (+M) H <sub>2</sub> /2.0/	k <sub>inf</sub> = 2.14 x 10 <sup>15</sup> k <sub>inf</sub> = 3.31 x 10 <sup>30</sup>	-0.4 -4.0	0.0 1060.85
		Troce : b=0.0, c=1.0 x 10 <sup>-15</sup> , d=1.0 x 10 <sup>-15</sup> , e=40.0		
5	CH <sub>4</sub> +H ↔ CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	1.30x 10 <sup>4</sup>	3.0	4403.4
6	CH <sub>3</sub> +H ↔ CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	9.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	7600
7	CH <sub>3</sub> ↔ CH+H <sub>2</sub>	6.90x 10 <sup>14</sup>	0.0	41502.3
8	CH <sub>3</sub> ↔ CH <sub>2</sub> +H	1.90x 10 <sup>16</sup>	0.53	46002
9	CH <sub>2</sub> +H ↔ CH+H <sub>2</sub>	1.00x 10 <sup>18</sup>	-1.56	0.0
10	CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	4.20x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
11	CH <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H+H	4.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
12	CH <sub>2</sub> (s)+M ↔ CH <sub>2</sub> +M H/12.0/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /4.0/	1.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
13	CH <sub>2</sub> (s)+CH <sub>4</sub> ↔ CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub>	4.30x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
14	CH <sub>2</sub> (s)+C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ↔ CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.20x 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0
15	CH <sub>2</sub> (s)+H <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> +H	7.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
16	CH <sub>2</sub> (s)+H ↔ CH+H <sub>2</sub>	3.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
17	CH <sub>2</sub> (s)+CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	2.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
18	CH+H ↔ C+H <sub>2</sub>	1.50x 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0
19	CH+CH <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	4.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
20	CH+CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H	3.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
21	CH+CH <sub>4</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	1.50x 10 <sup>12</sup>	0.0	0.0
22	C+CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	5.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
23	C+CH <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H+H	5.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
24	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>4</sub>	5.50x 10 <sup>-1</sup>	4.0	4177
25	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	5.40x 10 <sup>2</sup>	3.5	2622
26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	1.25x 10 <sup>14</sup>	0.0	4026
27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H ↔ CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	3.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.00x 10 <sup>14</sup>	0.0	0.0
29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	5.40x 10 <sup>-7</sup>	0.0	851.5
30	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub>	6.62	3.7	4781

31	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H(+M) ⇌ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+M) H <sub>2</sub> /2.0/	k <sub>inf</sub> = 1.08x 10 <sup>12</sup> k <sub>0</sub> = 1.11 x 10 <sup>34</sup>	0.454 -5.0	917 2238.45
		Troe : b=1.0, c=1.0 x 10 <sup>-15</sup> , d=95.0, e=200		
32	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+M) ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> (+M)	k <sub>inf</sub> = 1.8x 10 <sup>13</sup> k <sub>0</sub> = 1.4 x 10 <sup>15</sup>	0.0 0.0	38246.3 27901.6
33	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+M) ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H(+M)	k <sub>inf</sub> = 2.00x 10 <sup>16</sup> k <sub>0</sub> = 1.4 x 10 <sup>15</sup>	0.0 0.0	55357.2 41182.3
34	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	9.64 x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
35	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9.64x 10 <sup>11</sup>	0.0	0.0
36	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH ↔ CH <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
37	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	2.00x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
38	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.45x 10 <sup>13</sup>	0.0	0.0
39	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> ↔ C <sub>2</sub> H+CH <sub>4</sub>	1.81x 10 <sup>11</sup>	0.0	8700.6
40	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +M ↔ C <sub>2</sub> H+H+M	4.20x 10 <sup>16</sup>	0.0	53847.7
41	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H(+M) ↔ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (+M) H <sub>2</sub> /2.0/	k <sub>inf</sub> = 3.11x 10 <sup>11</sup> k <sub>0</sub> = 2.25 x 10 <sup>40</sup>	-3.49 -7.27	1303 3309.87
		Troe : b=1.0 x 10 <sup>-15</sup> , c=675, d=1.0 x 10 <sup>15</sup>		
42	C <sub>2</sub> H+ H <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H	4.09x 10 <sup>5</sup>	2.39	435
43	C <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> ↔ C <sub>2</sub> H+H	4.00x 10 <sup>5</sup>	2.4	503.2

Tableau A-II-1 : Schéma cinétique CHEMKIN (43R) adapté pour nos simulations

## ANNEXE III-1

### Détermination des données thermodynamiques

Dans tout type de modèle il est nécessaire d'avoir accès aux données thermodynamiques telles que Cp, H et S. Celles-ci sont obtenues à partir de polynômes à

- 7 coefficients (Burcat 2005):

$$\frac{C_p^0}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} T + \frac{a_3}{3} T^2 + \frac{a_4}{4} T^3 + \frac{a_5}{5} T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7$$

- 9 coefficients (Burcat 2005):

$$\frac{C_p^0}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4$$

$$\frac{H_T^0}{RT} = -a_1 T^{-2} + \frac{a_2 \ln T}{T} + a_3 + \frac{a_4 T}{2} + \frac{a_5 T^2}{3} + \frac{a_6 T^3}{4} + \frac{a_7 T^4}{5} + \frac{a_8}{T}$$

$$\frac{S_T^0}{R} = -\frac{a_1 T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + \frac{a_5 T^2}{2} + \frac{a_6 T^3}{3} + \frac{a_7 T^4}{4} + a_9$$

Les coefficients des espèces borées utilisées dans le modèle cinétique sont issus du modèle 7 coefficients et présentés dans le tableau ci-dessous :

Espèces			Référence
B		T=[200-1000] K	T>1000 K
	a1	2.49778455E+00	2.51055089E+00
	a2	2.78534980E-06	-6.20421035E-05
	a3	3.94721627E-10	1.40066279E-07
	a4	-1.06041107E-12	-1.38303008E-10
	a5	2.33487521E-16	4.98656349E-14
	a6	6.72092681E+04	6.72067425E+04
			(Burcat 2002)

	a7	4.22343763E+00	4.16358201E+00	
BH	a1	4.3648125E+00	3.5445229E+00	(Burcat 2002)
	a2	-1.2493784E-03	-2.3182229E-04	
	a3	1.0637624E-06	-1.3291335E-07	
	a4	-1.9974582E-10	2.1339395E-09	
	a5	1.0926748E-14	-1.3233493E-12	
	a6	5.2526419E+04	5.2920256E+04	
	a7	-4.2722793E+00	5.3053606E-01	
BH <sub>2</sub>	a1	2.5791185E+00	3.3294240E+00	(Yu 1998)
	a2	4.5721756E-03	4.0003974E-03	
	a3	-1.8598476E-06	-4.9509365E-06	
	a4	3.3945674E-10	5.4805065E-09	
	a5	-2.3187428E-14	-2.3001006E-12	
	a6	3.7690528E+04	3.7110916E+04	
	a7	7.8532563E+00	3.3219285E+00	
BH <sub>3</sub>	a1	3.0495750E+00	3.5888429E+00	(Yu 1998)
	a2	6.5880304E-03	-6.7071009E-04	
	a3	-2.5757084E-06	1.4670266E-05	
	a4	4.6256704E-10	-1.5152888E-08	
	a5	-3.1371049E-14	5.0119224E-12	
	a6	9.3577024E+03	9.5853942E+03	
	a7	3.0167390E+00	1.8627585E+00	
B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	a1	6.2507741E+00	1.0814172E+00	(Yu 1998)

	a2	9.3193609E-03	2.6355286E-02	
	a3	-3.6683047E-06	-2.8417972E-05	
	a4	6.6193426E-10	1.8877554E-08	
	a5	-4.5028981E-14	-5.4521898E-12	
	a6	2.2675878E+04	2.4095623E+04	
	a7	-1.0827753E+01	1.5490470E+01	
B <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	a1	6.3924802E+00	3.0401327E-01	(Yu 1998)
	a2	1.2121083E-02	2.8243475E-02	
	a3	-4.7945586E-06	-2.2190589E-05	
	a4	8.6794647E-10	1.0303888E-08	
	a5	-5.9139652E-14	-2.2331363E-12	
	a6	2.7572170E+04	2.9468661E+04	
	a7	-1.1997303E+01	2.0028840E+01	
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	a1	6.1717174E+00	2.8480778E-01	(Yu 1998)
	a2	1.5494893E-02	2.2467693E-02	
	a3	-6.2022420E-06	1.8112272E-06	
	a4	1.1321882E-09	-1.4425818E-08	
	a5	-7.7626840E-14	6.2419826E-12	
	a6	9.5913128E+02	3.3038621E+03	
	a7	-1.3660392E+01	1.9621338E+01	

## ANNEXE III-2

Tableau : Schéma cinétique H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (19 réactions) et H<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> (24 réactions)

N°	Réactions	42R	41R	38R	38R + CH <sub>4</sub>	Références
1	$H + B_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + B_2H_5$	×	×	×	×	(Comerford 2005), (Liang 2008)
2	$H + B_2H_5 \rightleftharpoons B_2H_4 + H_2$	×	×	×	×	(Liang 2008), (FTR 1996)
3	$H + BH_3 \rightleftharpoons H_2 + BH_2$	×	×	×	×	(Liang 2008)
4	$H + BH_2 \rightleftharpoons H_2 + BH$	×	×	×	×	(Comerford 2005)
5	$BH + H \rightleftharpoons B + H_2$	×	×	×	×	(Liang 2008)
6	$B_2H_6 + H_2 \rightleftharpoons 2 BH_3 + H_2$	×	×	×	×	(Comerford 2005), (Liang 2008)
7	$B_2H_6 + B_2H_6 \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + B_2H_6$	×	×	×	×	(Ma 2010 b)
8	$B_2H_6 + H \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + H$	×	×	×	×	(Ma 2010 b)
9	$BH_2 \rightleftharpoons BH + H$	×	×	×	×	(Harris 1998)
10	$BH_2 \rightleftharpoons B + H_2$	×	×	×	×	(Harris 1998)
11	$BH_3 \rightleftharpoons BH + H_2$	×	×	×	×	(Harris 1998)
12	$BH_2 + BH_2 \rightleftharpoons B_2H_4$	×	×	×	×	(FTR 1996)
13	$BH_3 + BH_3 \Rightarrow B_2H_6$	×				(FTR 1996)
14	$B_2H_5 \rightleftharpoons BH_3 + BH_2$	×	×	×	×	(FTR 1996)
15	$H + B_2H_5 \rightleftharpoons 2 BH_3$	×	×	×	×	(Liang 2008), (FTR 1996)
16	$H + B_2H_5 \rightleftharpoons 2 BH_2 + H_2$	×	×	×	×	(Liang 2008), (FTR 1996)
17	$B_2H_4 + e^- \Rightarrow BH_2 + BH_2 + e^-$	×	×			(FTR 1996)
18	$B_2H_6 + e^- \Rightarrow BH_3 + BH_3 + e^-$	×	×			(FTR 1996)
19	$B_2H_6 + e^- \Rightarrow B_2H_5 + H + e^-$	×	×			(FTR 1996)
20	$BH_2 + CH_4 \rightleftharpoons BH_3 + CH_3$				×	(Comerford 2005), (Liang 2008)
21	$C + BH_2 \rightleftharpoons BH + CH$				×	(Liang 2008)
22	$C + BH \rightleftharpoons CH + B$				×	(Liang 2008)
23	$B_2H_6 + C_2H_2 \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + C_2H_2$				×	(Ma 2010 b)
24	$B_2H_6 + CH_4 \rightleftharpoons BH_3 + BH_3 + CH_4$				×	(Ma 2010 b)

## ANNEXE III-3

Les données d'entrée nécessaires pour réaliser un calcul en ligne par le programme CEA sont de deux types :

- Les premières sont relatives aux fichiers de données thermodynamiques et de propriétés de transport et sont contenues dans le programme en ligne
- Les deuxièmes sont spécifiques au problème que l'on souhaite résoudre et doivent être renseignées par l'utilisateur en ligne

Les données à indiquer sont les suivantes :

### Fenêtre 1 :

Il faut dans cette fenêtre spécifier :

Nom du calcul : une chaîne de caractère de 4 éléments doit être renseignée (TEST dans l'exemple de l'annexe IV-2-(1))

Type de problème : les caractéristiques de notre système (réacteur MW) nous impose la simulation d'un système thermodynamique à pression et température fixées (tp)

Fichier de sortie : précision du fichier de sortie (long=détaillée)

Unité du fichier de sortie : kJ/mole

Unité du fichier de sortie : fraction molaire

Prise en compte des ions : oui

Calcul des propriétés de transport : oui

### Fenêtre 2 :

Dans cette fenêtre on peut préciser jusqu'à 8 valeurs de température et de pression qu'on souhaite imposer à notre système. Ci-après, nous présentons l'exemple d'une simulation lancée pour une pression de 150 mbar et une température variant de 500 à 3000 K avec un pas de 500K.

### Fenêtre 3 :

La fenêtre 3 permet de spécifier la nature du mélange gazeux à l'état initial. Des mélanges par défaut sont proposés mais les mélanges plus spécifiques doivent être définis à partir du tableau périodique des éléments.

**Fenêtre 4 :**

Les éléments composant le mélange gazeux doivent être sélectionnés dans le tableau périodique (ici H et B).

**Fenêtre 5 :**

La fenêtre 5 propose une liste des espèces présentes dans la base de données du logiciel. Les espèces présentes dans le mélange gazeux initial doivent être sélectionnées (ici B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et H<sub>2</sub> en renouvelant l'opération).

**Fenêtre 6 :**

La composition quantitative du mélange gazeux est renseignée à l'aide des fractions massiques de chaque espèce (ici 30 ppm de B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

**Fenêtre 7 :**

- Il est possible de spécifier quelles espèces nous souhaitons considérer au sein du calcul. L'option « only » permet de définir la nature des réactifs.

L'option « insert » spécifie les espèces condensées au sein du mélange gazeux final

L'option « omit » permet de ne pas considérer la formation de certaines espèces au sein du produit final. Nous utiliserons cette option afin d'éliminer les produits liquides ou solide, les espèces ayant plus de 2 atomes de bore, les isotopes etc...

- Cette fenêtre permet également de spécifier la valeur minimale de la fraction molaire minimale prise en compte dans le calcul (seuil de détection, ici 10<sup>-10</sup>)

**Fenêtre 8 :**

De façon quasi instantanée, la fenêtre 8 indique à l'utilisateur que le calcul est terminé et fournit deux fichiers correspondant à un résumé des conditions initiales du calcul et aux résultats du calcul, à savoir la fraction molaire pour chaque température (à la pression imposée).

**Exemple de Fichier d'entrée :**

```

prob case=TEST7028 tp ions
p(bar) = 0.15
t,k= 1000 1500 2000 2500 3000 500
reac
name H2          wt%= 96.00
name B2H6        wt%= 4.00
output trans
output trace=1e-10
omit B3H7,Cs B5H9 B(L) B2H5,db B3H9 B5H9(L) B(b) B2H3,db B4H10 B2H6(L) B4H12
B2H4,db B3H7,C2v B4H4 H2(L)
end

```

**Exemple de Fichier de sortie :**


---

NASA-GLENN CHEMICAL EQUILIBRIUM PROGRAM CEA2, FEBRUARY 5, 2004

BY BONNIE MCBRIDE AND SANFORD GORDON

REFS: NASA RP-1311, PART I, 1994 AND NASA RP-1311, PART II, 1996

\*\*\*\*\*

```

prob case=TEST7028 tp ions
p(bar) = 0.15
t,k= 1000 1500 2000 2500 3000 500
reac
name H2          wt%= 96.00
name B2H6        wt%= 4.00
output trans
output trace=1e-10
omit B3H7,Cs B5H9 B(L) B2H5,db B3H9 B5H9(L) B(b) B2H3,db B4H10 B2H6(L) B4H12 B2H4,db
B3H7,C2v B4H4 H2(L)
end

```

OPTIONS: TP=T HP=F SP=F TV=F UV=F SV=F DETN=F SHOCK=F REFL=F INCD=F  
RKT=F FROZ=F EQL=F IONS=T SIUNIT=T DEBUGF=F SHKDBG=F DETDBG=F TRNSPT=T

T,K = 1000.0000 1500.0000 2000.0000 2500.0000 3000.0000 500.0000

TRACE= 1.00E-10 S/R= 0.000000E+00 H/R= 0.000000E+00 U/R= 0.000000E+00

P,BAR = 0.150000

```

REACTANT      WT.FRAC (ENERGY/R),K TEMP,K DENSITY
EXPLODED FORMULA
N: H2          0.960000 0.000000E+00 0.00 0.0000
H 2.00000
N: B2H6        0.040000 0.000000E+00 0.00 0.0000
B 2.00000 H 6.00000

```

SPECIES BEING CONSIDERED IN THIS SYSTEM

ANNEXES

(CONDENSED PHASE MAY HAVE NAME LISTED SEVERAL TIMES)

LAST thermo.inp UPDATE: 9/09/04

g12/98 *e-	g 9/98 *B	g 9/98 *B+
g 9/98 *B-	g12/99 BH	g 2/00 BH2
g 1/00 BH3	g 5/00 BH4	g 8/00 BH5
g 9/98 B2	g 7/00 B2H	g 7/00 B2H2
g 6/00 B2H3	g 8/00 B2H4	g 5/00 B2H5
g 5/00 B2H6	g 6/97 *H	g10/00 *H+
g 9/96 *H-	tpis78 *H2	tpis78 *H2+
j 9/77 H2-		

SPECIES WITH TRANSPORT PROPERTIES

PURE SPECIES

e- H H2

BINARY INTERACTIONS

e-	H
e-	H2
H	H+
H	H2

O/F = 0.000000

	EFFECTIVE FUEL	EFFECTIVE OXIDANT	MIXTURE
ENTHALPY	h(2)/R	h(1)/R	h0/R
(KG-MOL)(K)/KG	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00

KG-FORM.WT./KG	bi(2)	bi(1)	b0i
*H	0.96111141E+00	0.00000000E+00	0.96111141E+00
*B	0.28912555E-02	0.00000000E+00	0.28912555E-02
*e-	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00

POINT ITN T H B E

POINT ITN T  
1 18 1000.000 -9.704 9.350 -71.382

POINT ITN T  
3 8 2000.000 -10.692 2.208 -33.389

THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM PROPERTIES AT ASSIGNED

TEMPERATURE AND PRESSURE

CASE = TEST7028

REACTANT	WT FRACTION	ENERGY	TEMP
	(SEE NOTE) KJ/KG-MOL	K	
NAME H2	0.9600000	0.000	0.000
NAME B2H6	0.0400000	0.000	0.000

O/F= 0.00000 %FUEL= 0.000000 R, EQ.RATIO= 0.000000 PHI, EQ.RATIO= 0.000000

THERMODYNAMIC PROPERTIES

P, BAR	0.15000	0.15000	0.15000	0.15000	0.15000	0.15000
T, K	1000.00	1500.00	2000.00	2500.00	3000.00	500.00
RHO, KG/CU M	3.7659-3	2.5102-3	1.8777-3	1.4489-3	1.0375-3	7.5537-3

ANNEXES

---

H, KJ/KG 10242.0 17787.7 26369.0 42517.5 88699.0 2875.54  
 U, KJ/KG 6258.87 11812.2 18380.6 32164.7 74241.3 889.76  
 G, KJ/KG -77318.0-122710.6-170779.3-221630.5-277977.4 -35829.1  
 S, KJ/(KG)(K) 87.5599 93.6655 98.5741 105.6592 122.2255 77.4092

M, (1/n) 2.087 2.087 2.082 2.008 1.725 2.094  
 (dLV/dLP)t -1.00011 -1.00001 -1.00151 -1.01737 -1.07996 -1.00000  
 (dLV/dLT)p 1.0023 1.0005 1.0375 1.3703 2.4717 1.0000  
 Cp, KJ/(KG)(K) 14.7547 15.6580 20.3700 50.3808 148.9105 14.0595  
 GAMMAS 1.3719 1.3417 1.2651 1.1587 1.1335 1.3937  
 SON VEL,M/SEC 2337.6 2831.5 3179.0 3463.5 4048.2 1663.6

TRANSPORT PROPERTIES (GASES ONLY)

CONDUCTIVITY IN UNITS OF MILLIWATTS/(CM)(K)

VISC,MILLIPOISE 0.20998 0.27866 0.34297 0.41707 0.52188 0.12918

WITH EQUILIBRIUM REACTIONS

Cp, KJ/(KG)(K) 14.7547 15.6580 20.3700 50.3808 148.9105 14.0595  
 CONDUCTIVITY 4.4482 6.2522 11.2434 45.2529 156.5057 2.6621  
 PRANDTL NUMBER 0.6965 0.6979 0.6214 0.4643 0.4966 0.6823

WITH FROZEN REACTIONS

Cp, KJ/(KG)(K) 14.5645 15.5898 16.5483 17.3729 18.3131 14.0581  
 CONDUCTIVITY 4.4177 6.2066 8.0852 10.4314 13.7706 2.6619  
 PRANDTL NUMBER 0.6923 0.7000 0.7020 0.6946 0.6940 0.6823

MOLE FRACTIONS

\*e- 2.957-29 0.000 0 3.643-12 3.915 -9 1.376 -7 0.000 0  
 \*B 2.430-17 6.161 -9 8.083 -5 3.521 -3 4.503 -3 0.000 0  
 \*B+ 2.957-29 0.000 0 3.644-12 3.918 -9 1.378 -7 0.000 0  
 BH 1.001-13 1.350 -7 1.275 -4 1.118 -3 4.294 -4 7.988-36  
 BH2 2.532-10 2.420 -6 1.910 -4 3.638 -4 4.274 -5 4.885-26  
 BH3 5.7680-3 5.9773-3 5.0532-3 6.2903-4 1.0481-5 8.4220-7  
 BH4 2.006-13 1.004-10 2.021 -9 1.714 -9 9.086-11 3.971-25  
 BH5 5.920 -8 4.227 -8 3.289 -8 3.930 -9 4.936-11 4.093-11  
 B2 4.706-25 2.109-13 9.632 -8 5.249 -6 8.134 -7 0.000 0  
 B2H 3.943-25 1.413-14 1.819 -9 4.490 -8 3.512 -9 0.000 0  
 B2H2 3.088-11 1.218 -6 1.716 -4 7.099 -5 3.197 -7 2.745-32  
 B2H3 1.037 -8 5.523 -6 9.076 -5 1.012 -5 1.644 -8 3.315-24  
 B2H4 1.108 -5 2.040 -5 2.055 -5 4.297 -7 2.012-10 9.218-14  
 B2H5 2.529-11 2.397-10 5.694-10 1.993-11 1.157-14 1.579-21  
 B2H6 1.226 -4 1.577 -7 4.545 -9 1.131-11 9.899-16 3.026 -3  
 \*H 5.846 -9 4.536 -5 4.185 -3 6.276 -2 3.324 -1 1.794-20  
 \*H- 3.892-36 0.000 0 7.630-16 2.934-12 1.932-10 0.000 0  
 \*H2 9.9410-1 9.9395-1 9.9008-1 9.3152-1 6.6261-1 9.9697-1

\* THERMODYNAMIC PROPERTIES FITTED TO 20000.K

PRODUCTS WHICH WERE CONSIDERED BUT WHOSE MOLE FRACTIONS  
 WERE LESS THAN 1.000000E-10 FOR ALL ASSIGNED CONDITIONS

\*B- \*H+ \*H2+ H2-

NOTE. WEIGHT FRACTION OF FUEL IN TOTAL FUELS AND OF OXIDANT IN TOTAL OXIDANTS

## ANNEXE III-4

## Bilans réactionnel de différentes espèces contenant du bore

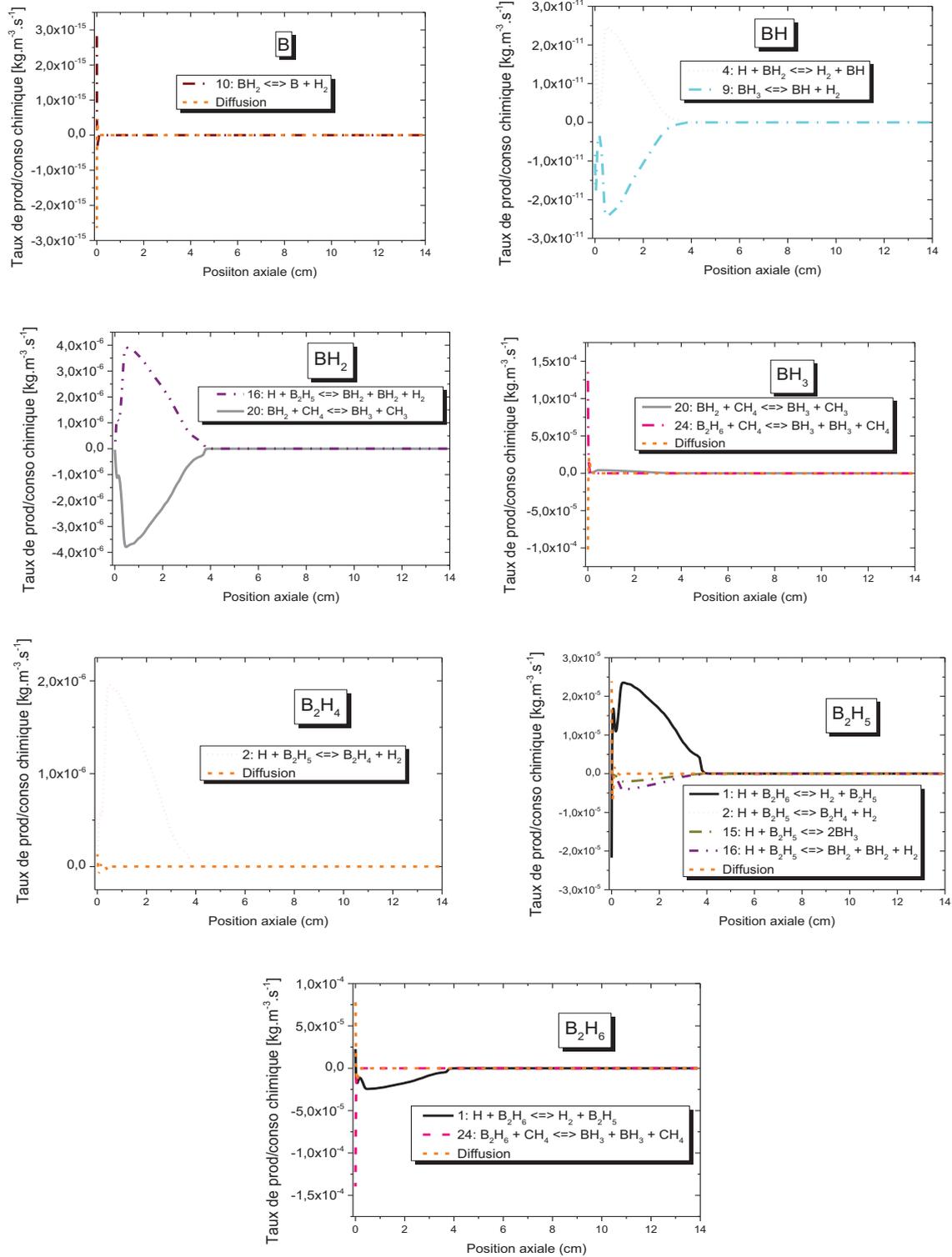


Figure A.III.4.1 : Bilans réactionnel des différents espèces contenant du bore (a) B, (c) BH, (d) BH<sub>2</sub>, (e) BH<sub>3</sub>, (f) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (g) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (h) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour  $t=10^{-4}$ s, 140mbar/2400W, 500ppm et 4%CH<sub>4</sub>.

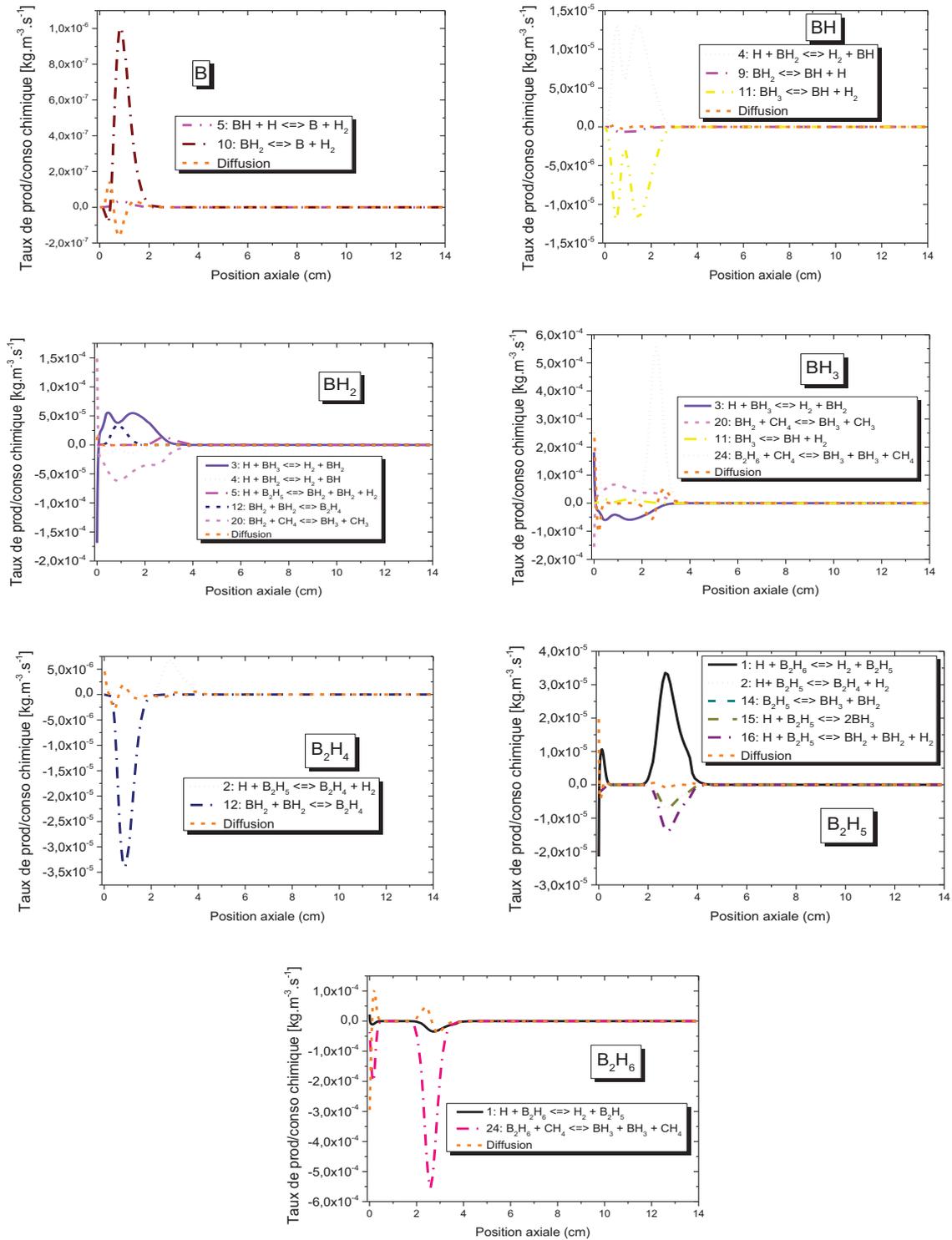


Figure A.III.4.2 : Bilans réactionnel des différents espèces contenant du bore (a) B, (c) BH, (d) BH<sub>2</sub>, (e) BH<sub>3</sub>, (f) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (g) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (h) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour t=1.8ms, 140mbar/2400W, 500ppm et 4%CH<sub>4</sub>.

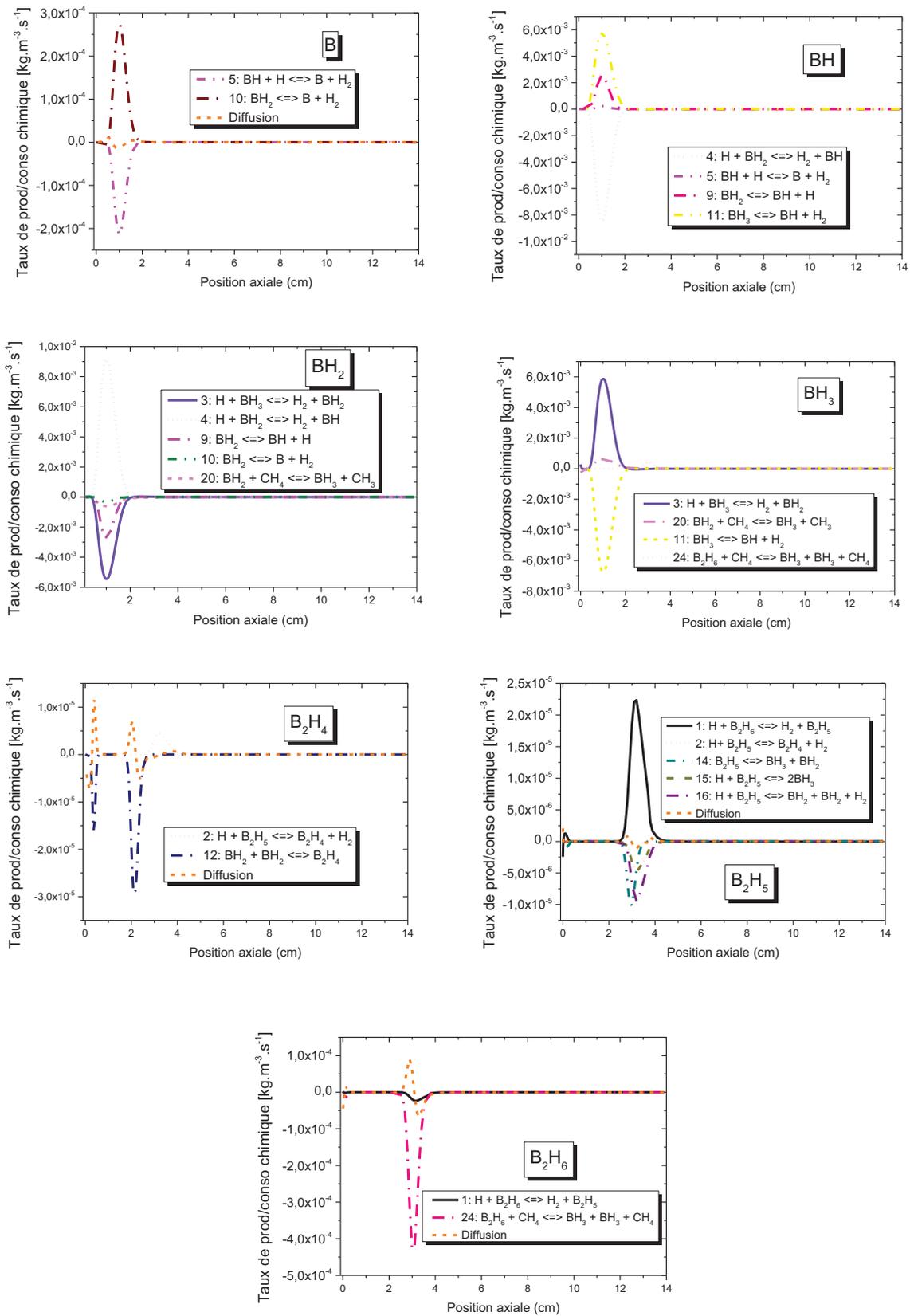


Figure A.III.4.3 : Bilans réactionnel des différents espèces contenant du bore (a) B, (c) BH, (d) BH<sub>2</sub>, (e) BH<sub>3</sub>, (f) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (g) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (h) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour  $t=2.3\text{ms}$ , 140 mbar/ 2400 W, 500 ppm et 4%CH<sub>4</sub>.

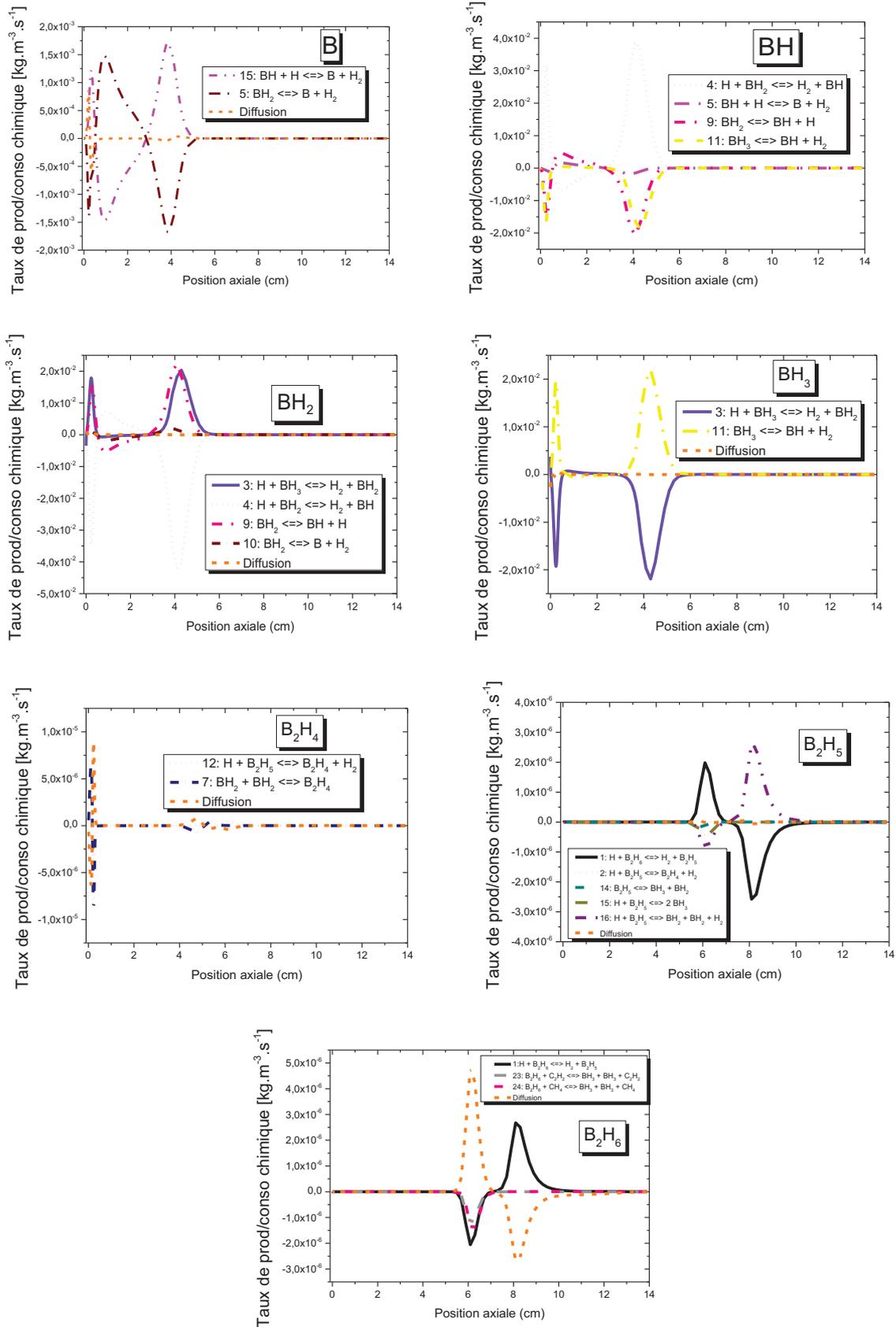


Figure A.III.4 : Bilans réactionnel des différents espèces contenant du bore (a) B, (c) BH, (d) BH<sub>2</sub>, (e) BH<sub>3</sub>, (f) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (g) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (h) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pour t=1 s, 140mbar/2400 W, 500 ppm et 4%CH<sub>4</sub>.

## ANNEXE III-5

### Influence de la densité de puissance sur les espèces borées

Pour expliquer l'influence de densité de puissance, nous avons tracé le bilan réactionnel de chaque espèce à l'état stationnaire ( $t=1s$ ). La Figure A.III-5.1 présente les profils de fraction molaire en fonction de différentes couples pression/puissance pour chaque espèce borée de (a) à (f) ainsi que les bilans réactionnels calculés pour 110 mbar/1800 W (de (a') à (f')) et pour 270 mbar/4000 W (de (a'') à (f'')).

Les résultats obtenus peuvent être classés en 2 catégories en fonction de l'évolution des profils et des réactions mises en jeu à l'état stationnaire

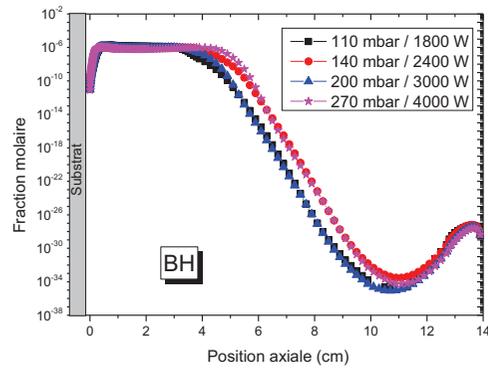
*Peu de variation sur les profils et bilans réactionnels différents : B, BH, BH<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>*

- Les profils de fraction molaire de BH ne présentent pas de gros changements avec l'augmentation de la densité de puissance. Mais les bilans réactionnels présentent une différence en passant de 110 mbar/ 1800 W à 270 mbar/ 3000 W. Les équilibres chimiques présents dans la deuxième zone de jeu de réaction ( $0.45 < z < 2.8$  cm) ont été inversés. La réaction 4 contribue seulement à la production de BH et les réactions 5, 9 et 11 à la consommation de BH. Nous obtenons le même résultat pour BH<sub>2</sub>, à 270 mbar/ 3000 W sa consommation au sein de la décharge est assurée uniquement réaction 4 et sa production à travers les réactions 5, 9 et 11.
- Le bilan réactionnel des espèces B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> est fortement modifié. A basse densité de puissance (Figure A.III-5.1(e')), la chimie de B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> se déroule en dehors de la décharge, dans une zone où la température de gaz est inférieure à 1500 K ( $z < 5$  cm). Ainsi, B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> est majoritairement produit par abstraction d'atomes d'hydrogène via la réaction 1 et consommé par quatre réactions (2, 14, 15 et 16) pour  $5 < z < 6.5$  cm. Alors que pour 270 mbar/ 4000 W la production et la consommation de B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sont maintenue grâce aux sens indirecte des réactions 16 et 1 (Figure A.III-5.1 (e'')).
- La chimie de B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se déroule également dans deux zones ; une à proximité de la surface et l'autre pour  $3.5 < z < 6.5$  cm. Dans cette zone, à 110 mbar/1800 W, le sens de la réaction 12 s'inverse pour contribuer à la consommation de B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, alors que sa production se fait via la réaction 2 (Figure A.III-5.1(f')). A haute densité de puissance, la chimie ne se déroule que dans une seule zone (à proximité de la surface) et la

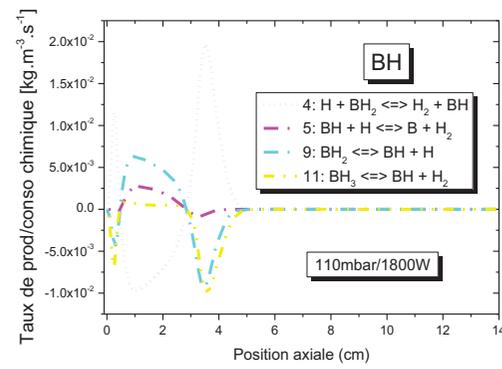
réaction 12 contribue à la fois à la production et la consommation de  $B_2H_4$ . L'équilibre thermodynamique est maintenu grâce à un flux diffusif (Figure A.III-5.1(f')).

*Peu de variation sur les profils de fraction molaire et peu de différence sur les bilans réactionnels :  $B_2H_6$  et  $BH_3$*

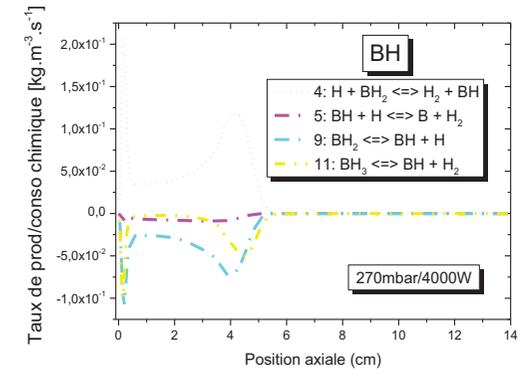
- Les profils de diborane ne présentent pas de changement important avec la densité de puissance, évidemment la température de gaz augmente dans le plasma donc  $B_2H_6$  diminue, mais il n'y a pas de variations en dehors du plasma car la température de gaz est quasiment constante. Ainsi les bilans réactionnels sont presque les mêmes avec la présence des mêmes réactions (1, 2 et 24) dans des proportions comparables.
- Nous obtenons le même résultat pour  $BH_3$  qui ne change pratiquement pas de comportement avec la variation de densité de puissance, ainsi que ces bilans réactionnels qui présentent une production de  $BH_3$  via la réaction 11 et une consommation de  $BH_3$  par la réaction 3Ce comportement est le même 110 mbar/ 1800 W et 270 mbar/ 3000 W mais dans des proportions légèrement différentes puisque les taux augmentent à proximité du substrat et diminuent hors de la zone plasma.



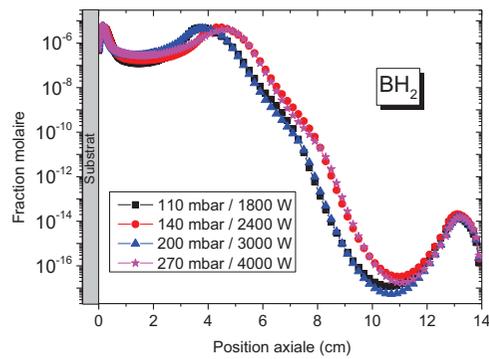
(a)



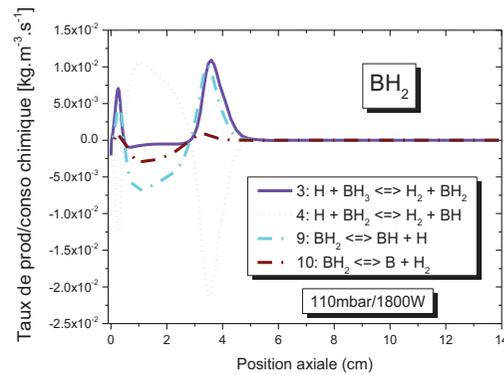
(a')



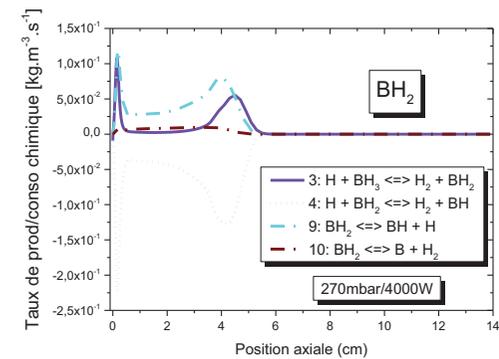
(a'')



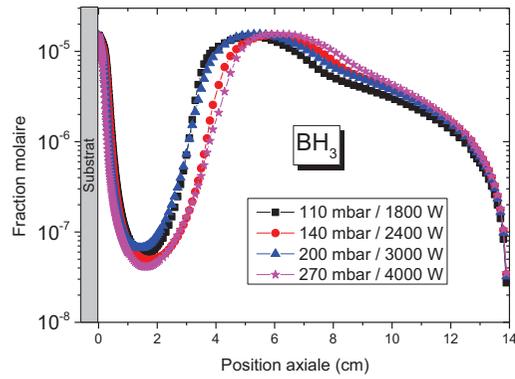
(b)



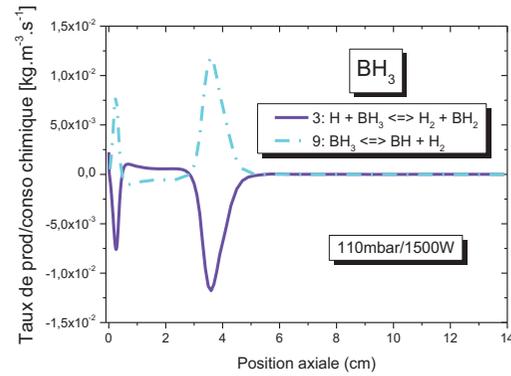
(b')



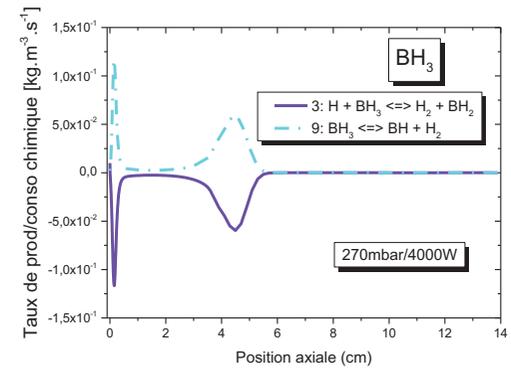
(b'')



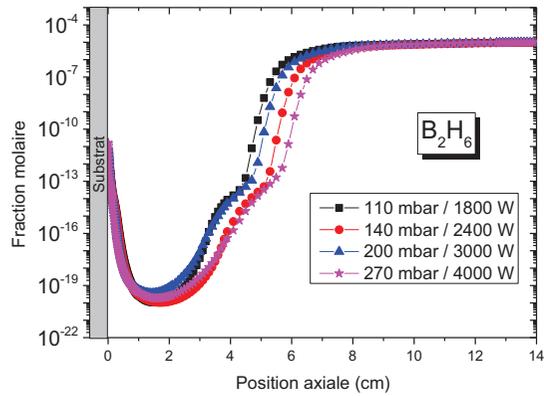
(c)



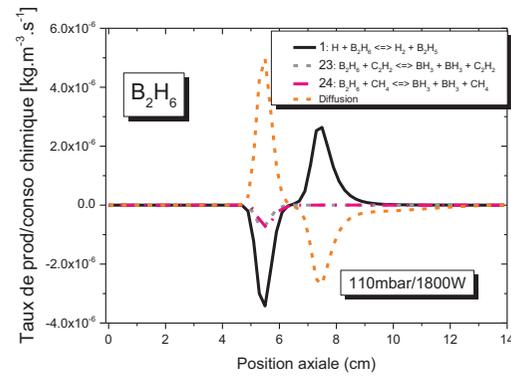
(c')



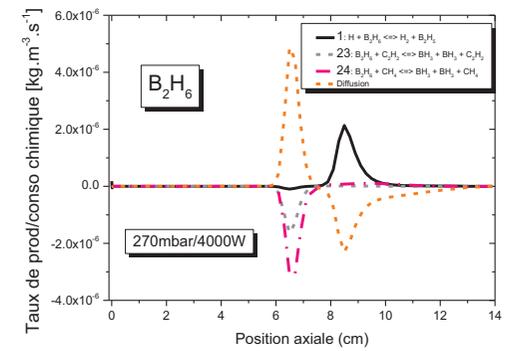
(c'')



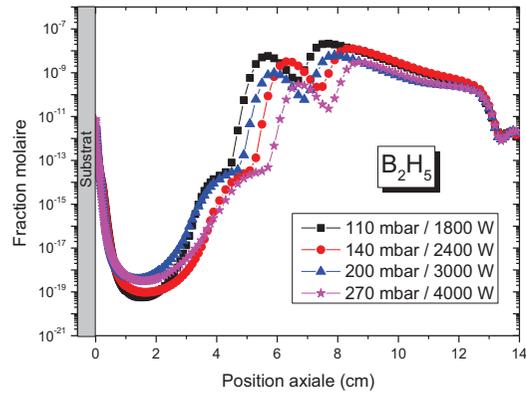
(d)



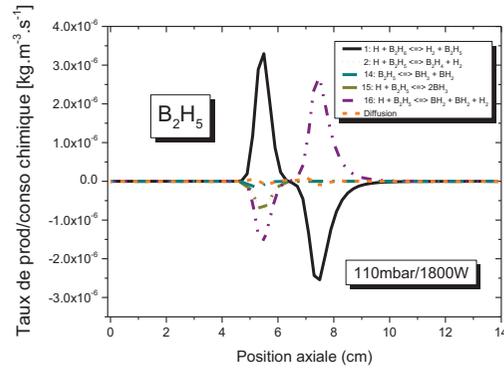
(d')



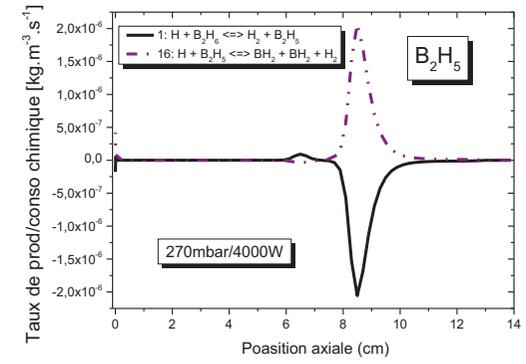
(d'')



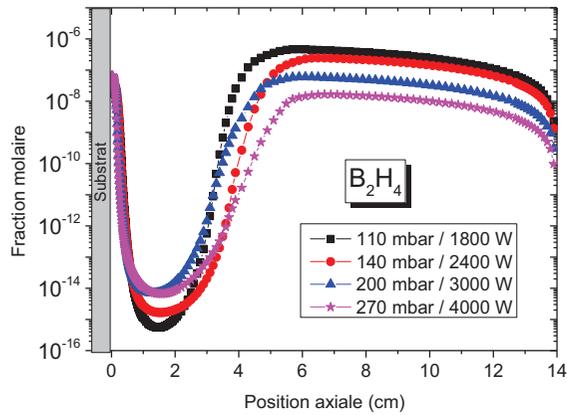
(e)



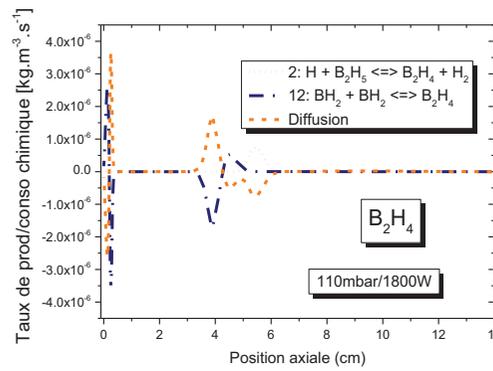
(e')



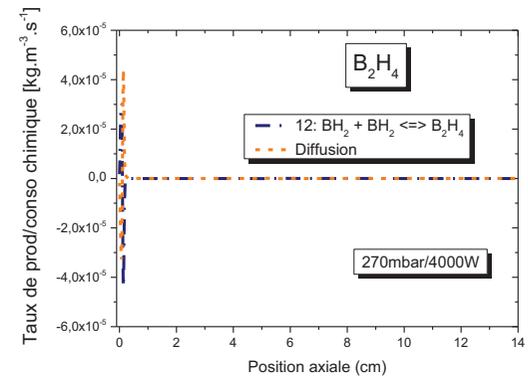
(e'')



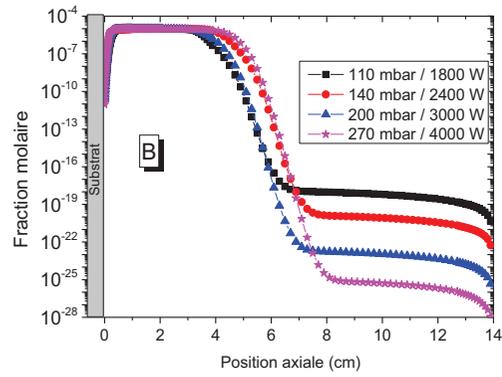
(f)



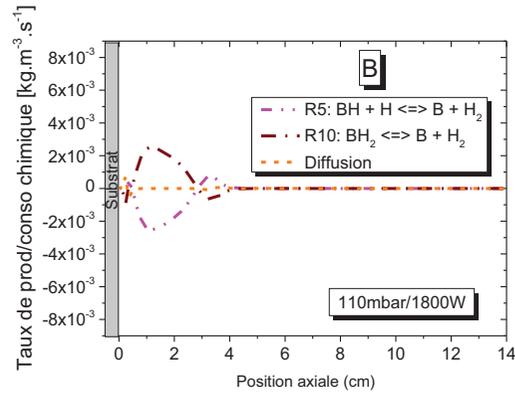
(f')



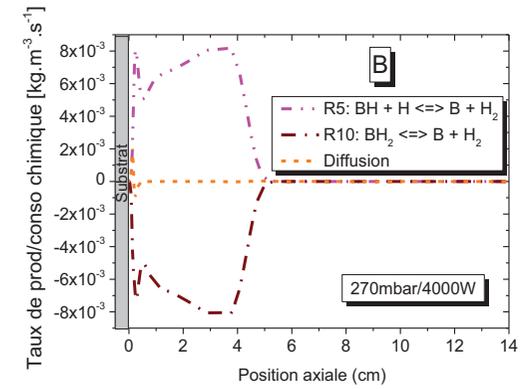
(f'')



(g)



(g')



(g'')

Figure A.III-5.1: Profils axiaux et bilans des différentes espèces contenant du bore calculée pour différents couples pression/puissance étudiés pour  $[B]/[C] = 500 \text{ ppm}$  et  $4 \% \text{ CH}_4$ . (a) BH ; (b) BH<sub>2</sub> ; (c) BH<sub>3</sub> ; (d) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (e) B<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (f) B<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (

