

# Interaction des plasmas d'hydrogène avec les surfaces

## Physique, chimie, et procédés

*Jacques PELLETIER, Stéphane BÉCHU, Ana LACOSTE  
François SILVA\**

**Centre de Recherche  
Plasmas-Matériaux-Nanostructures  
(CRPMN)**

**Laboratoire de Physique Subatomique  
et de Cosmologie  
(LPSC)**

**\* Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP)  
UPR CNRS 1311, Université Paris XIII, Villetaneuse**

# Plasmas-Materials-Nanostructures Research Center (CRPMN)



**Address : 53 rue des Martyrs  
38000 Grenoble  
France**

**Tel. : (33) 4 76 28 40 10**

**Fax : (33) 4 76 28 40 11**

**Website : <http://lpsc.in2p3.fr/crpmn/>**



# INTRODUCTION

## Domaines d'études et d'applications des plasmas d'hydrogène

### Projet ITER

- Fusion thermonucléaire (ions positifs  $D^+$ ,  $T^+$ )
- Sources d'ions  $D^-$  pour chauffage par injection de neutres  $D^0$
- Plasmas de bord (interaction avec les surfaces)

### Traitements de surface

- Préparation des surfaces ( $H$ ,  $H_x^+$ )
  - ▣ Nettoyage des surfaces
  - ▣ Enlèvement des résines / Gravure sélective
- Implantation ionique par immersion plasma ( $H_x^+$ )
  - ▣ Modification des propriétés des matériaux (hydrures)
  - ▣ Procédé smart-cut ( $H^+$ )
- Dépôts PACVD
  - ▣ W, Cu, dépôt et passivation a:Si et c:Si, DLC
  - ▣ Diamant

# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

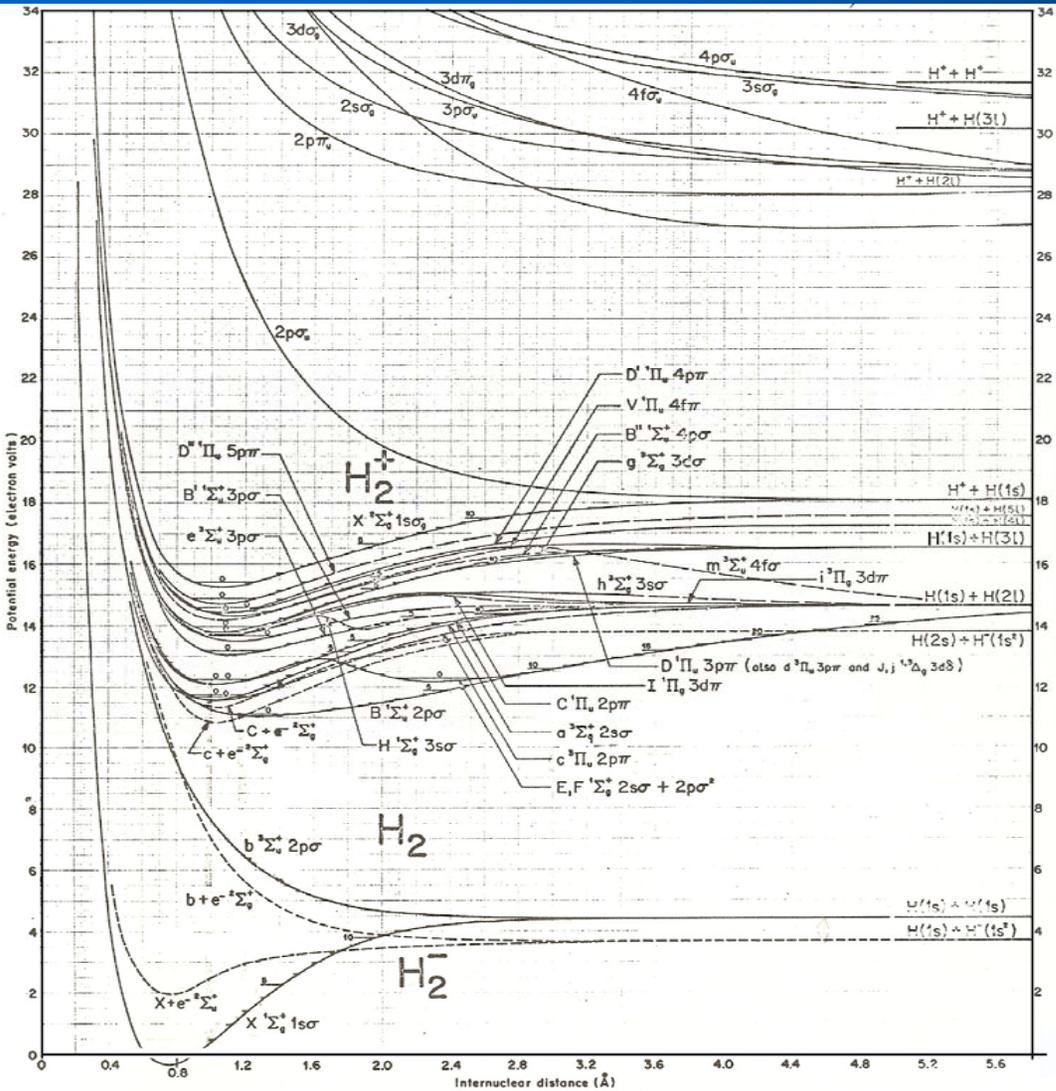
- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu, ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# Composition des plasmas d'hydrogène



## Espèces neutres

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

## Ions

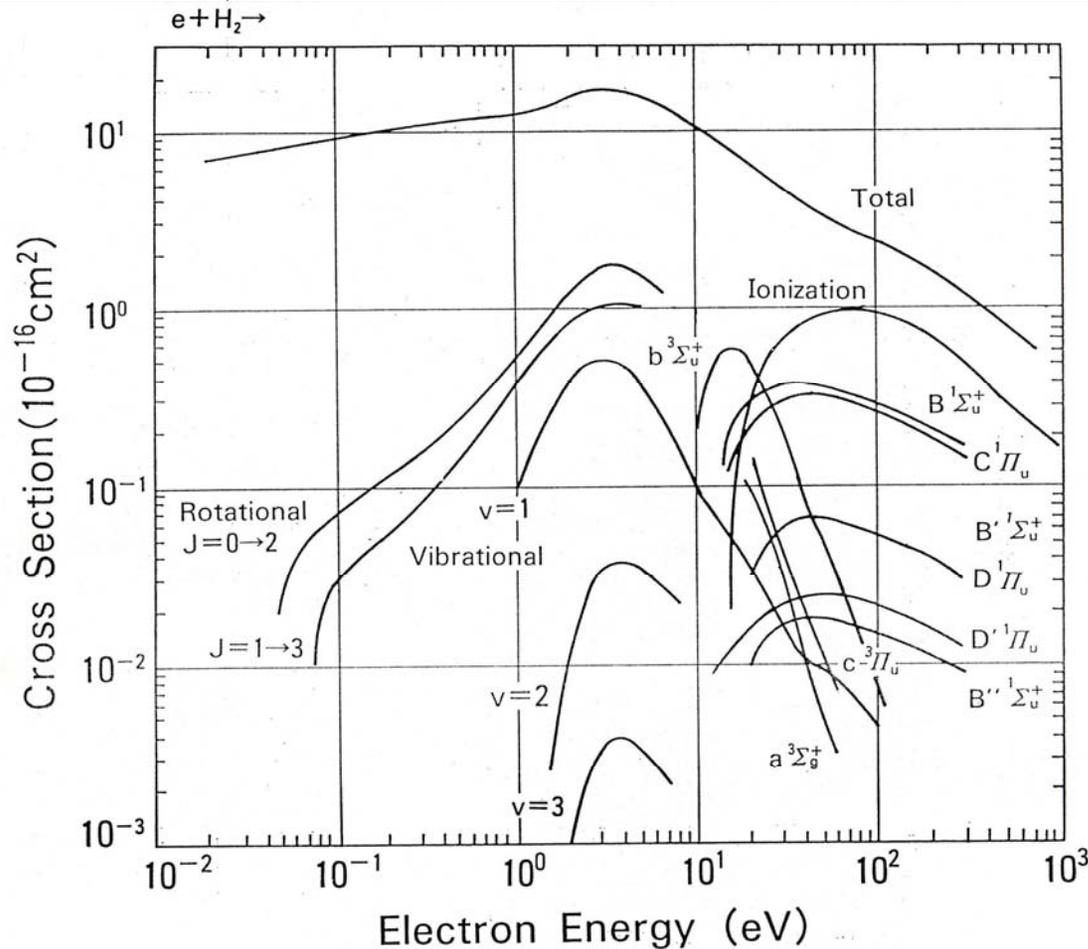
- Positifs H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> et H<sub>3</sub><sup>+</sup>
- Négatifs H<sup>-</sup> (H<sub>2</sub><sup>-</sup>)

## Espèces excitées

- rotationnelle qqs 10 meV
- vibrationnelle qqs 100 meV
- électronique 1-25 eV

H. Tawara et al., J. Phys. Chem. Rev. Data, **19** (1990) 617-636

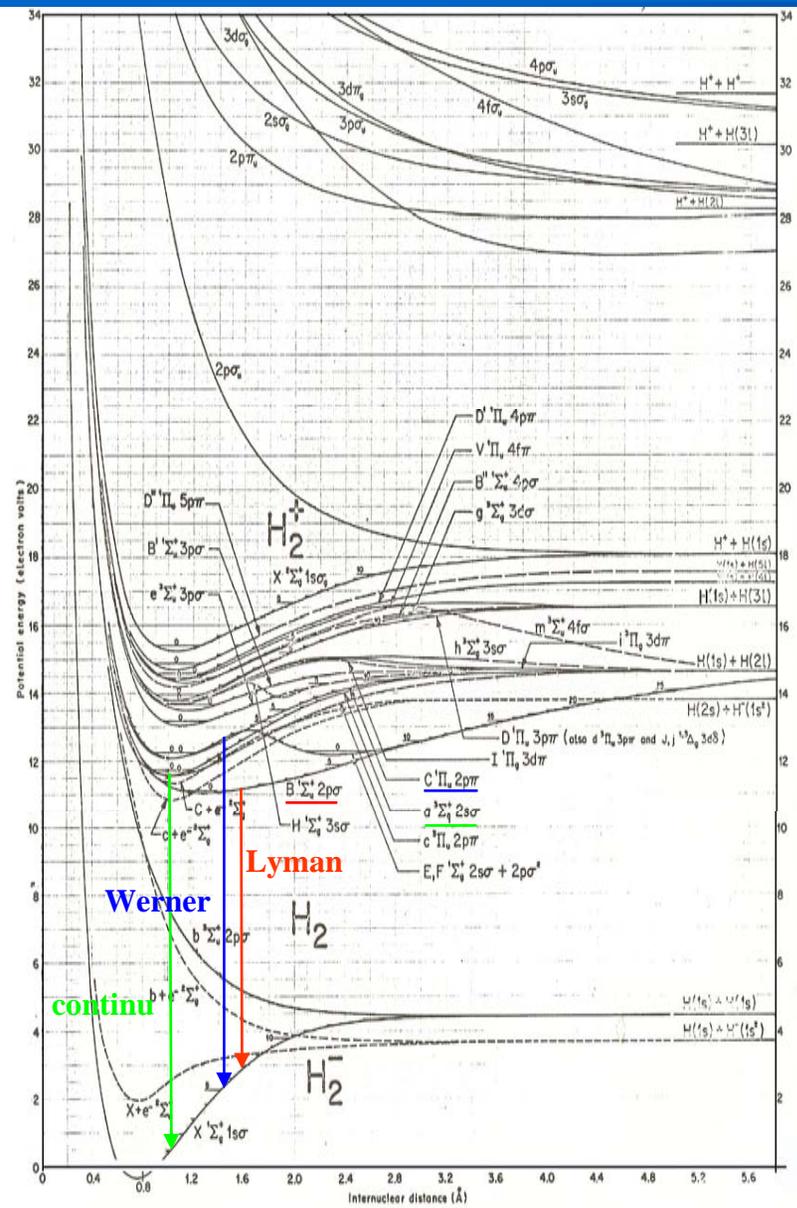
# Sections efficaces $e + H_2$



## Catalogue des sections efficaces important

- circuits de réactions nombreux à prendre en compte dans un modèle collisionnel-radiatif
- création / perte des espèces  $H$ ,  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H^-$ ,  $e$ ,  $h\nu$

# Circuits cinétiques de l'hydrogène



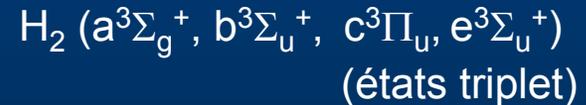
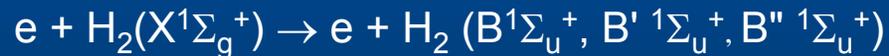
## Excitation rotationnelle (qqqs 10 meV)



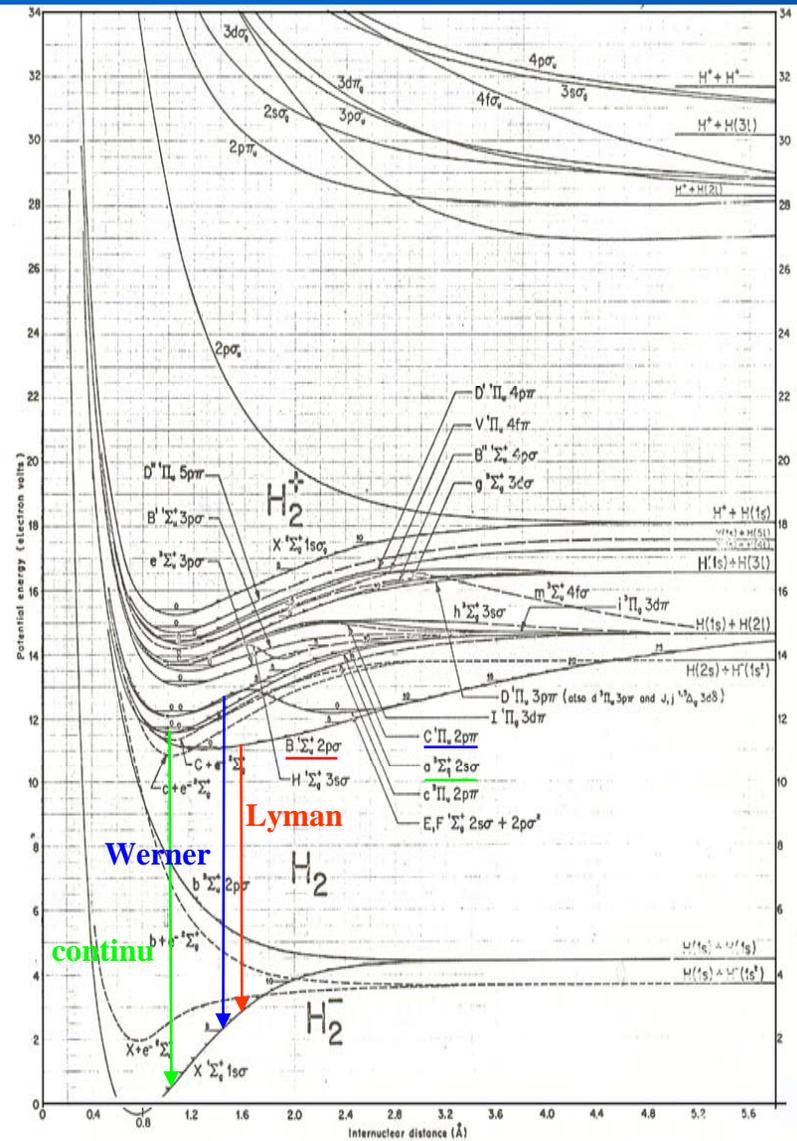
## Excitation vibrationnelle (< 10 eV)



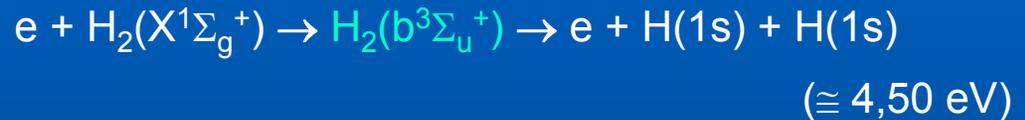
## Excitation électronique (> 10 eV)



# Circuits cinétiques de l'hydrogène (suite)

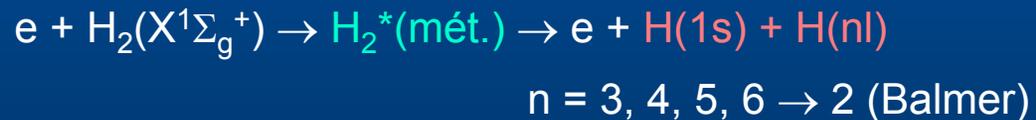


Excitation dissociative  $\Rightarrow$  espèces atomiques instable



Dissociation par transfert vibrationnels (V-V)

Dissociation par transfert e - V

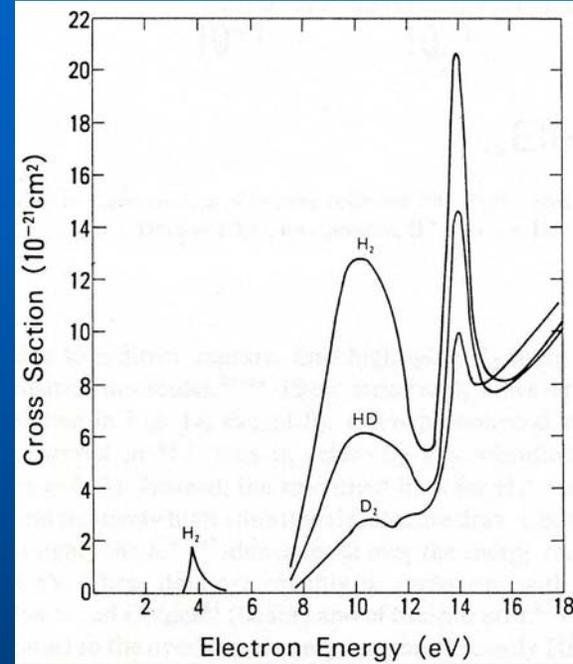


n = 2, 3  $\rightarrow$  1 (Lyman)



# Circuits cinétiques de l'hydrogène (suite)

Attachement dissociatif → production H<sup>-</sup>

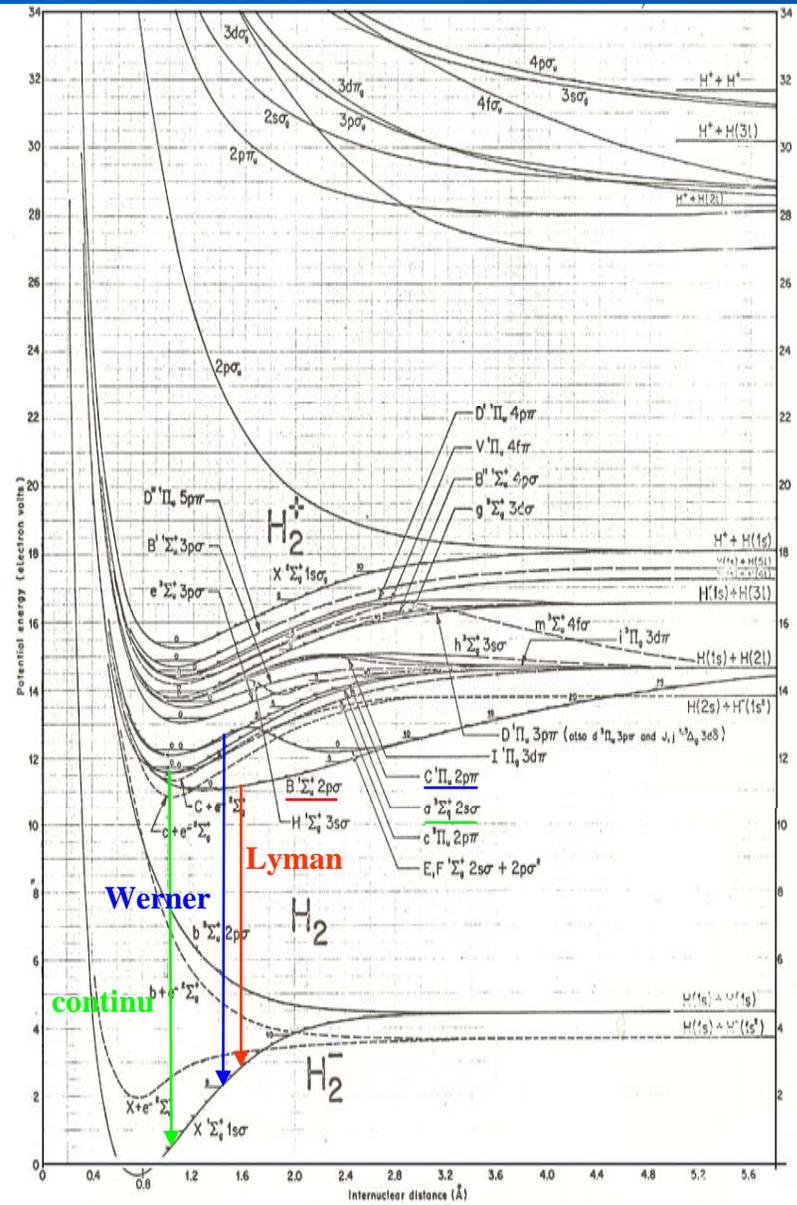


Rôle des niveaux ro-vibrationnels



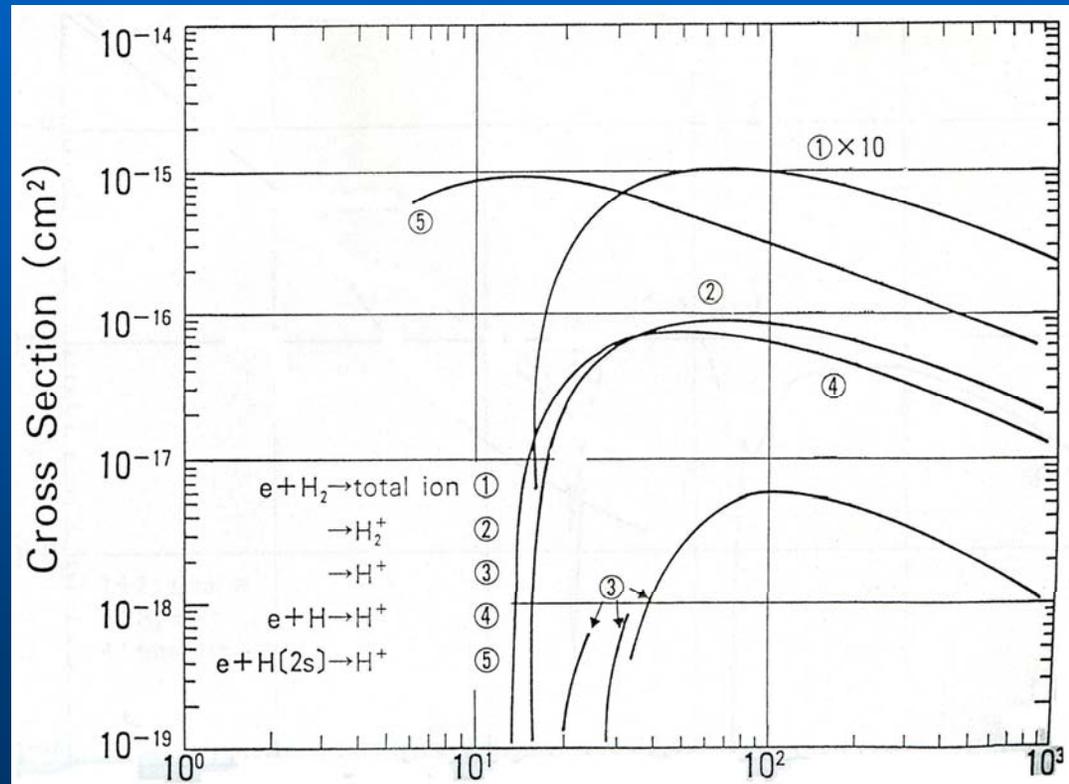
$H_2(v, J) : \downarrow$  seuil et  $\uparrow$

$$\sigma_{(v=4)}(3,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2) \cong 10^4 \times \sigma_{(v=0)}$$



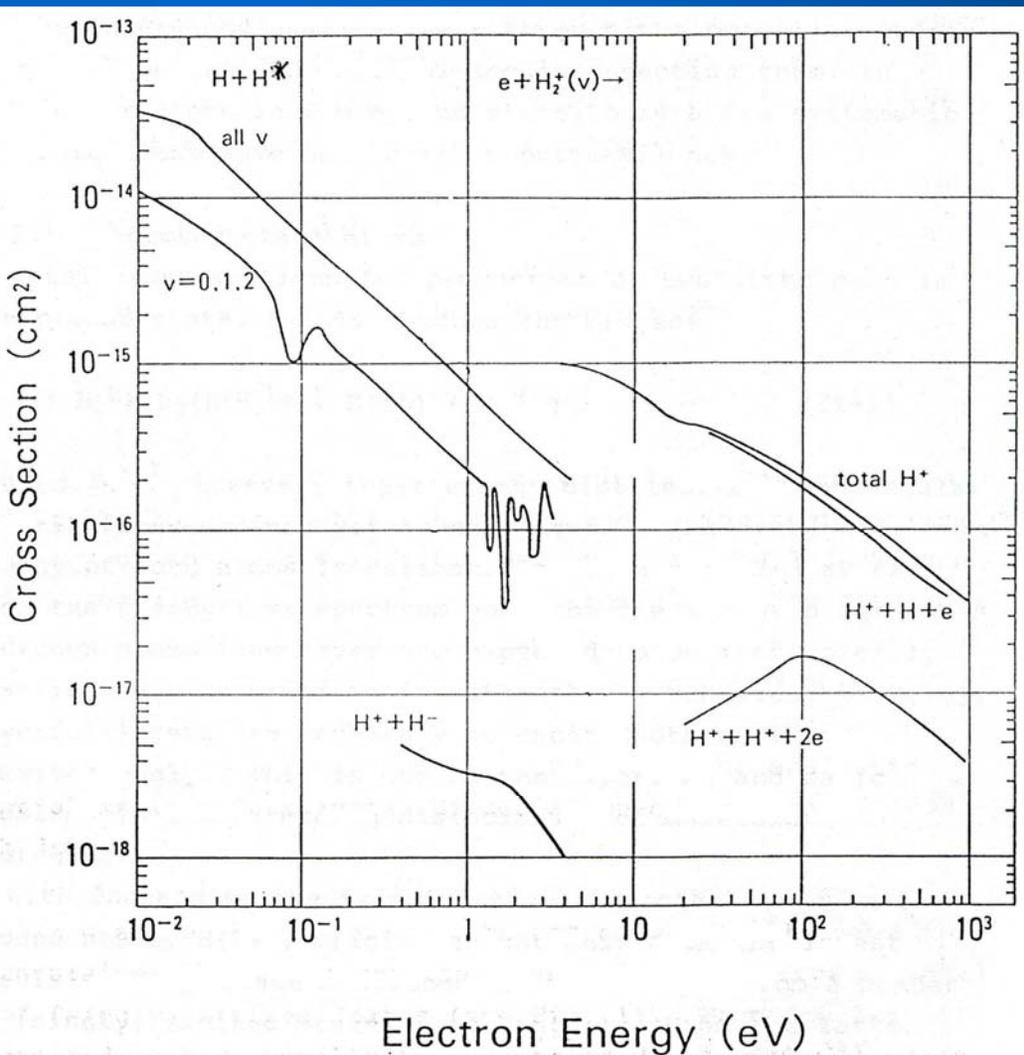
# Circuits cinétiques de l'hydrogène : ionisation

## Ionisation (collisions électroniques)



H. Tawara & al., J. Phys. Chem. Rev. Data, **19** (1990) 617-636

# Circuits cinétiques de l'hydrogène $e + H_2^+$



## Collisions électroniques avec $H_2^+$

Excitation dissociative



Ionisation dissociative



Recombinaisons dissociatives



H. Tawara & al., J. Phys. Chem. Rev. Data, **19** (1990) 617-636

# Circuits cinétiques de l'hydrogène (suite)

## Autres circuits de réactions

$H_2(X, v) + H_2 \rightarrow H_2(X, v-1) + H_2$  Transfert V-T (échange d'énergie interne  $\rightarrow$  thermique)

$H_2(X, v) + H \rightarrow H_2(X, v-1) + H$  Transfert V-T (très efficace)

Limite la dissociation de  $H_2$

Chauffage de H ( $T_H \sim 1600$  K,  $T_{H_2} \sim 500$  K)

$H_2 + H_2^+ \rightarrow H_2^+ + H_2$

Échange de charge

$H_2 + H_2^+ \rightarrow H_3^+ + H$

Conversion  $H_2^+ \rightarrow H_3^+$  ( $k \sim 2 \times 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>,  $E(H_2^+)$  faible)

$H_3^+ + e \rightarrow H_2 + H$

Production de  $H_2$  sur des niveaux vibrationnels élevés

$H^- + (H^+, H_2^+, H_3^+) \rightarrow H + (H, H_2)$  Neutralisation mutuelle (très efficace  $k \sim 5 \times 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)

Production de  $H_2$  sur des niveaux vibrationnels élevés

$H + H + H_2 \rightarrow 2H_2$

Production de  $H_2$  sur des niveaux vibrationnels élevés

Rappel : Collisions élastiques (transport d'espèces)

$e + H_2$

$e + H_2(v)$

$e + H$

$H_3^+ + H_2$

$H^+ + H_2$

$H^- + H_2$

# Circuits de réactions / Bilan H et H<sup>-</sup> (Dexter et al.)

## Création H<sup>-</sup> (volume)



Importance de la production des niveaux H<sub>2</sub>(v,J)

## Pertes H<sup>-</sup> (volume)



Pertes diminuées dans les zones de T<sub>e</sub> faible

## Création H (volume)

Dissociation via les états triplets de H<sub>2</sub> ou via H<sub>2</sub><sup>+</sup> :  $e + H_2 \rightarrow e + H + H(H^+)$

Création ou perte de H<sup>-</sup> → H

Neutralisation des ions positifs → H (neutralisation mutuelle)

## Perte H (volume)

Ionisation atomique :  $e + H(1s \text{ ou } 2s) \rightarrow 2e + H^+$

# Conclusions sur la production d'espèces

## □ Rôle des parois

- Cinétique aux parois  $\Rightarrow$  limitation principale de la production de H
- Confinement électrostatique de  $H^-$  dans le corps du plasma, mais production contrôlée par la cinétique aux parois de  $H_2$  ( $v, J$ )

## □ Production d'espèces contrôlée simultanément par

- Cinétique en volume (homogène)
- Cinétique sur la surface (hétérogène)

**Bilan complet d'espèces**



**Prendre en compte l'interaction plasma-surface**

# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# PRÉPARATION DES SURFACES

## Méthodes de nettoyage des surfaces

### Décapage par pulvérisation ionique en plasma d'argon

- Oxyde natif, carbone, autre impuretés de surface
- Inconvénients / Limitations
  - ✓ Enlèvement du carbone difficile (taux de pulvérisation faible)
  - ✓ Incorporation d'argon
  - ✓ Augmentation de la rugosité

### Nettoyage sélectif par plasma d'oxygène

- Nettoyage des oxydes  $C + 2 O \rightarrow CO_2$      $2 H + O \rightarrow H_2O$
- Enlèvement des résines
- Inconvénients / Limitations
  - ✓ Oxydation des surfaces (Si, métaux, MEMS)
  - ✓ Résidus (e.g.  $B_2O_3$  enlèvement des résines)

### Nettoyage sélectif par plasma d'hydrogène (Si, métaux)

- Oxyde natif, carbone, autre impuretés de surface
- Inconvénients / Limitations
  - ✓ Réduction des surfaces (e.g. diélectriques, supraconducteurs YBaCuO)
  - ✓ Hydrogène résiduel chimisorbé

# PRÉPARATION DES SURFACES

## Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

### Gravure sélective

- Gravure du carbone  $C(ads) + 4H \rightarrow CH_4$
- Réduction des oxydes  $O(ads) + 2H \rightarrow H_2O$
- Gravure des dopants  $2B + 6H \rightarrow B_2H_6$
- Gravure du Si  $Si + 4H \rightarrow Si + 2H_2$

### Avantages

- Pas d'augmentation de la rugosité
- Nettoyage effectif sans bombardement ionique intentionnel (potentiel flottant)
- Accélération des cinétiques avec bombardement ionique (polarisation)

### Limitations

- Incorporation d'hydrogène en volume (hydrures)
- Hydrogène adsorbé en surface  $H(ads) + H(ads) \rightarrow H_2$   
diagramme LEED  $(1 \times 1)$  (en positions de proches voisins)



**Chauffage**

LEED  $2 \times (2 \times 1)$

# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

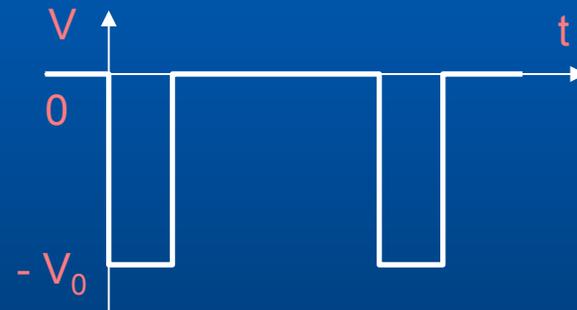
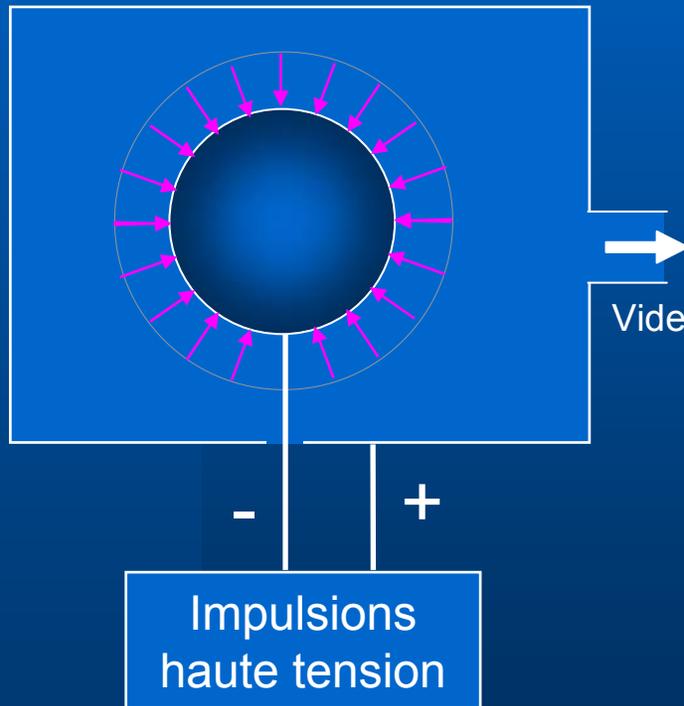
- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# TRAITEMENTS DE SURFACE

## Implantation ionique par immersion plasma (PBII)

**Principe** : application d'impulsions négatives haute tension



**H<sup>+</sup> implantation in Si**

$$V_0 = 45 \text{ kV}$$

$$R_p = 00.0 \text{ nm}$$

$$\Delta R_p = 00.0 \text{ nm}$$

# TRAITEMENTS DE SURFACE

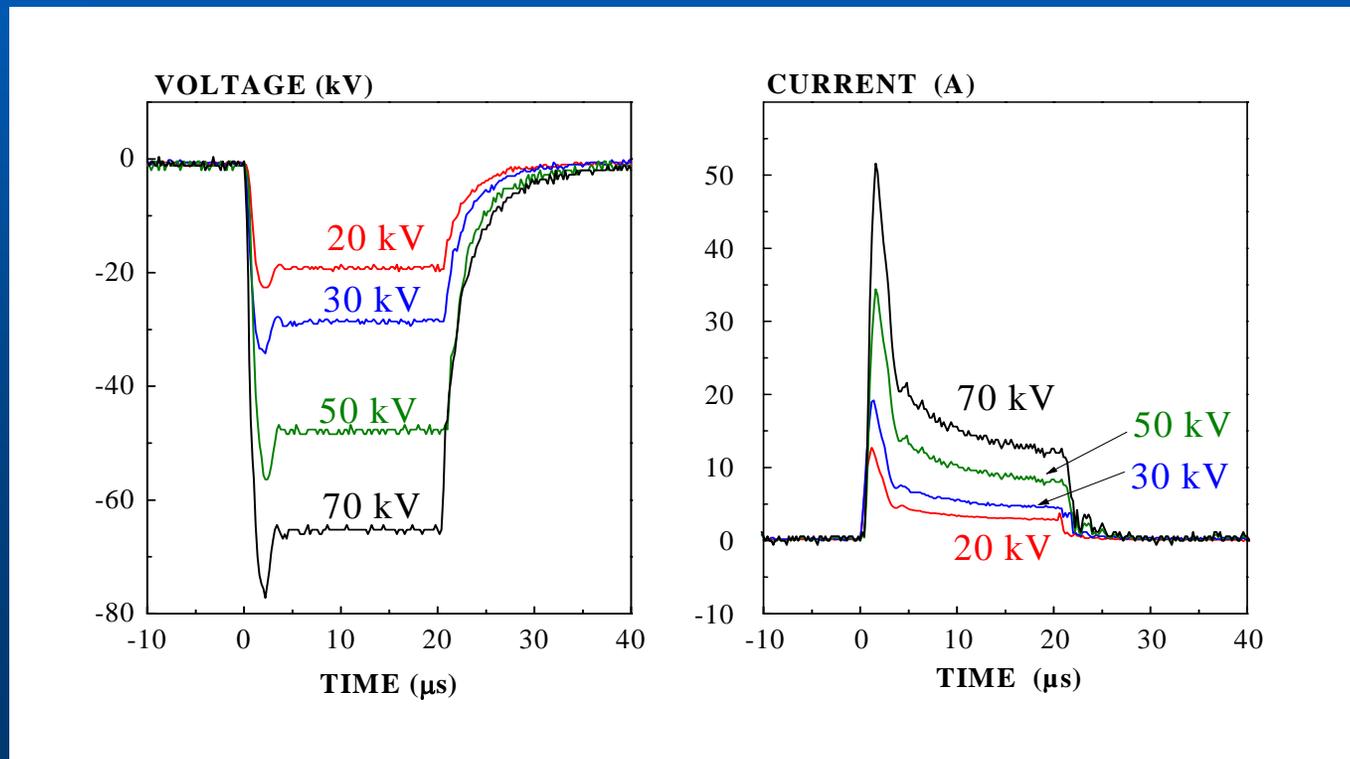
## Implantation ionique par immersion plasma



# TRAITEMENTS DE SURFACE

## Implantation ionique par immersion plasma

### Forme des impulsions



# TRAITEMENTS DE SURFACE

## Implantation ionique par immersion plasma (suite)

### Principe du procédé PBII (plasma-based ion implantation)

- Application d'impulsions négatives haute tension

### Avantages

- Simplicité (pas d'optique ionique)
- Domaine des basses énergies (0 - 80 keV)

### Inconvénients

- Pas de sélection en masse
- Électrons secondaires (forts courants débités, rayons X)
- Difficulté du contrôle in situ en temps réel de la dose

# TRAITEMENTS DE SURFACE

## Implantation ionique par immersion plasma (fin)

### Modification de propriétés des couches minces

- Formation d'hydrures métalliques (Pd)

### Procédé *smart-cut* (SOI)

- Principe
  - ✓ Implantation hydrogène dans plaquette Si
  - ✓ Collage sur substrat isolant
  - ✓ Séparation selon le plan de fracture généré par l'hydrogène implanté
- Implantation conventionnelle  $H^+$  (40 à 80 keV)
- Implantation ionique par immersion plasma ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ )



Plasma très dense (dissociation > 95 %)

# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# TRAITEMENTS DE SURFACE

## Dépôts en couches minces par PACVD

### Dépôts à base de plasmas d'hydrogène

- Dépôts métalliques (W, Cu)
- Dépôts de DLC (diamond-like carbon)
- Dépôts de a:Si et c:Si

### Dépôts de tungstène

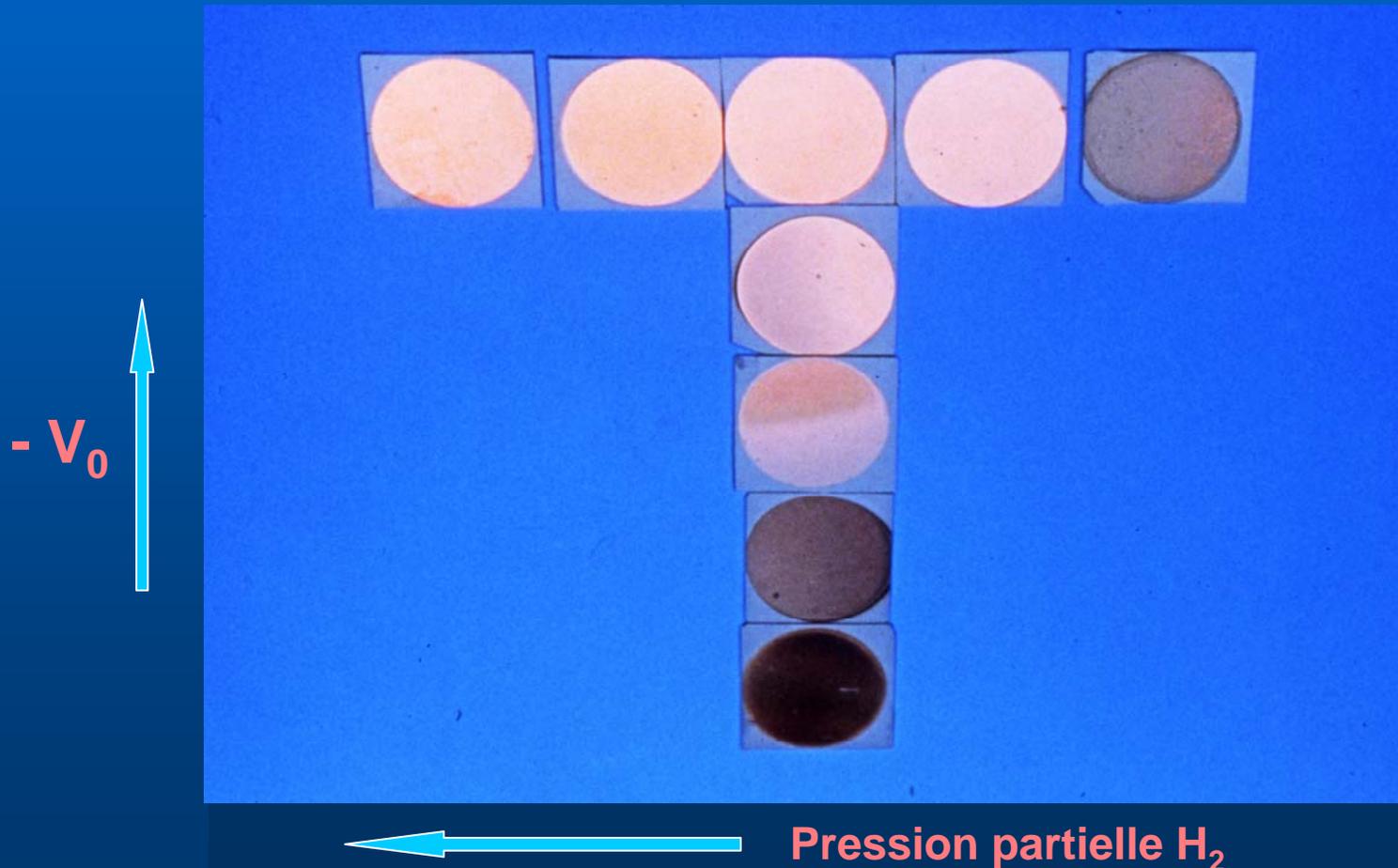
- Principe : réduction de  $WF_6$  par l'hydrogène
- CVD  $WF_6 + 3 H_2 \rightarrow W + 6 HF$  (300°C)
- PACVD  $WF_6 + 6 H \rightarrow W + 6 HF$  (température ambiante)

### Dépôts de cuivre en plasma de mélange

- Précurseur :  $Cu(C_5H_7O_2)_2$  (acétyl-acétonate de cuivre II)
- Principe : réduction de  $Cu(C_5H_7O_2)_2$  par l'hydrogène
- PACVD  $Cu(C_5H_7O_2)_2 + 34 H \rightarrow Cu + 4 H_2O + 10 CH_4$

# TRAITEMENTS DE SURFACE

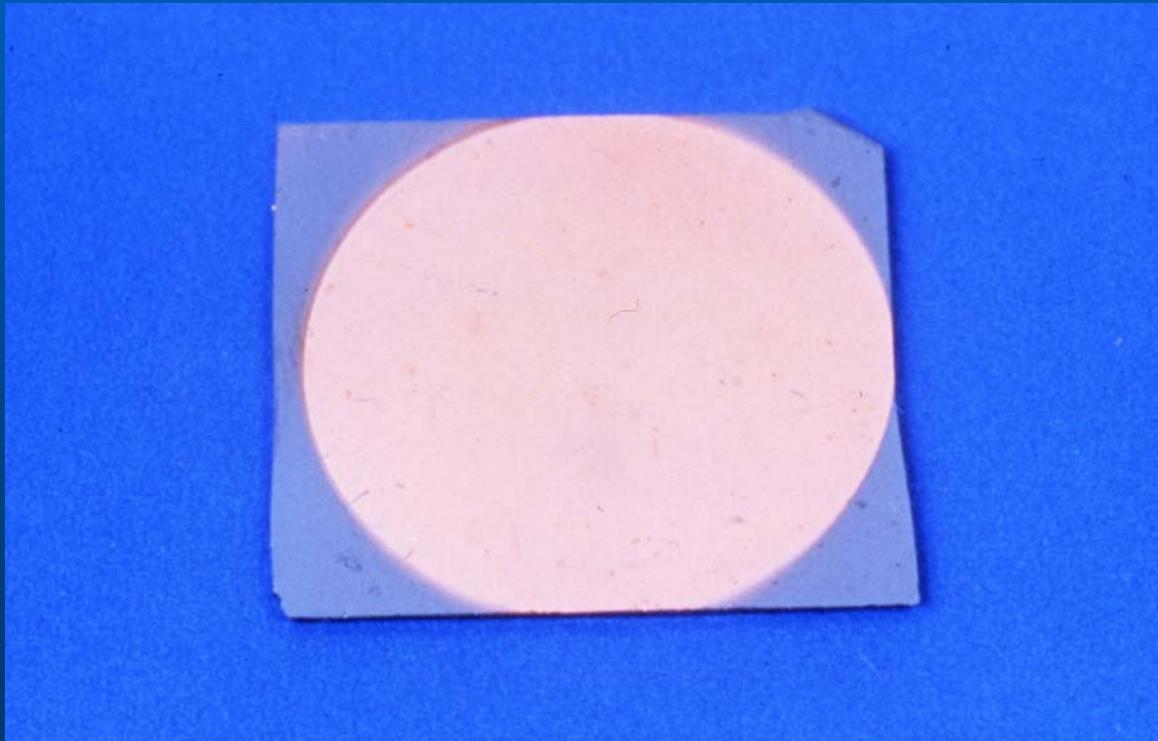
Dépôt de Cu en plasma de mélange  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 / \text{H}_2 / \text{Ar}$



# TRAITEMENTS DE SURFACE

Dépôt de Cu en plasma de mélange  $\text{Cu} (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 / \text{H}_2 / \text{Ar}$

Dépôt de cuivre (résistivité théorique)



# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# DÉPÔT DE DIAMANT

## Propriétés du diamant

### • Mécanique

- Matériau le plus dur ( $10\,000\text{ kg mm}^{-2}$ )
- Plus haut module d'Young ( $1\,000\text{ GPa}$ )
- Coefficient de friction égal à celui du téflon (0,05)
- Excellente vitesse de propagation du son ( $18\,200\text{ m s}^{-1}$ )

### • Optique

- Transparent dans une large gamme
- Bonne transmission dans les RX et les hyper fréquences
- Indice de réfraction élevé (2,42 à 589,2 nm)
- Haute résistance aux radiations

### • Thermique

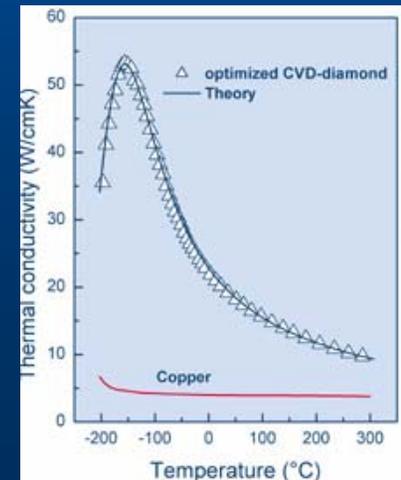
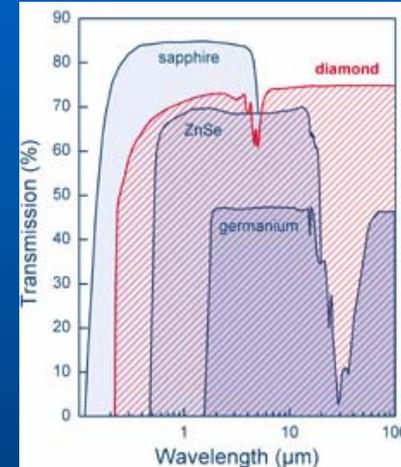
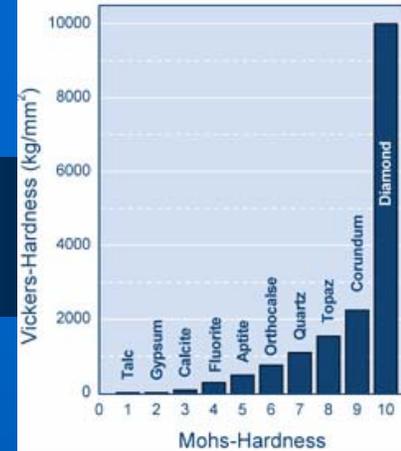
- Plus haute conductivité thermique ( $20\text{ W cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ )
- Faible capacité calorifique ( $6,195\text{ J mol}^{-1}$ )
- Faible coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6}\text{ K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ )

### • Électronique

- Meilleur isolant ( $> 10^{14}\ \Omega\text{ cm}$ )
- Semi conducteur à grand gap (5,5 eV)
- Excellente mobilité ( $4\,500\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  pour les  $e^-$  et  $3\,800$  pour les trous)

### • Chimique

- Bonne inertie chimique
- Transformation en graphite à  $1\,500^\circ\text{C}$  sous vide, et à  $600^\circ\text{C}$  à l'air



# DÉPÔT DE DIAMANT

## Croissance du diamant par PACVD : bases thermodynamiques

La différence d'énergie libre entre le graphite et le diamant à 1 atm et 1100 K est (seulement) de + 6,4 kJ/mole. De fait, la transformation directe



est donc thermodynamiquement interdite car la variation d'énergie libre,  $\Delta G$ , est positive

Cependant, cette limitation thermodynamique peut être contournée en utilisant des processus indirects à partir de réactants à fort potentiel chimique, comme l'hydrogène atomique, participant à de nombreuses réactions autorisées (telles que  $\Delta G < 0$ )

A l'issue de ces processus chimiques, le diamant est formé et l'hydrogène atomique est revenu à son état moléculaire  $\text{H}_2$

Le procédé peut être illustré avec un faible nombre de réactions élémentaires mises en jeu au cours de la croissance CVD

J. C. Angus in "Properties, growth and application of Diamond", EMIS data review, 26 (2001) pp 256-261

# DÉPÔT DE DIAMANT

## Croissance du diamant par PACVD : bases thermodynamiques

Formation des radicaux méthyle en phase gazeuse  $H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$

Saturation des liaisons pendantes par adsorption de H en surface



Création d'un site d'adsorption par désorption associative de l'hydrogène



Adsorption d'un radical méthyle  $CH_3 + C_d \rightarrow C_dCH_3$

De cette somme de réactions élémentaires résulte l'incorporation d'un atome de carbone sur une surface de diamant :



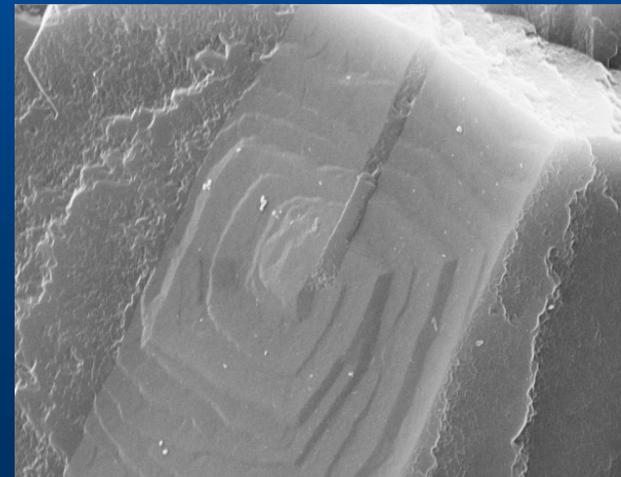
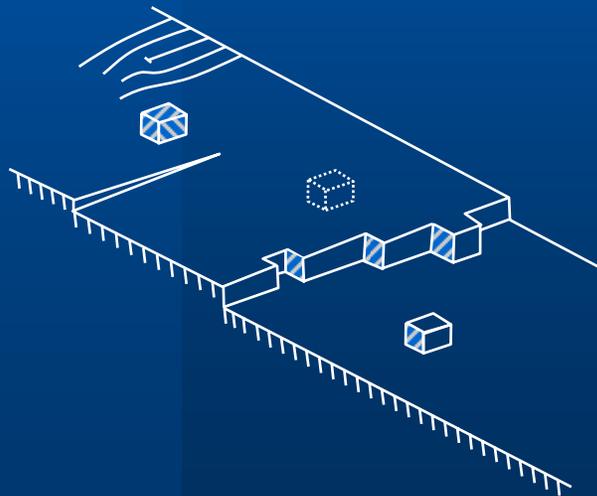
Le bilan net est la conversion d'une espèce stable ( $CH_4$ ) en diamant, par un succession d'étapes, chacune autorisée par la thermodynamique. Le cristal de diamant n'est pas converti en graphite en raison de la large barrière d'activation entre ces deux phases, et reste piégé dans son état métastable

# DÉPÔT DE DIAMANT

## Modèle de croissance BCF (Burton, Cabrera, Frank, 1951)

Le modèle BCF décrit la croissance d'un cristal, **couche par couche**, par l'incorporation d'unités de croissance. Ces unités, provenant de la phase mère, vont **s'absorber**, puis **diffuser** sur une surface constituées de terrasses (**diffusion 2D**) et de marches (**diffusion 1D**), jusqu'à leur **intégration** définitive sur un cran

Ce mécanisme implique l'existence de **processus de nucléation bidimensionnelle de nouvelles couches atomiques pour poursuivre la croissance**



# DÉPÔT DE DIAMANT

## Modèle de croissance BCF (fin)

La présence d'éléments caractéristiques comme  
**les spirales de croissance**  
permet d'affirmer que la croissance du diamant CVD peut  
être décrite qualitativement par le modèle BCF

**Toutefois, ce modèle ne permet pas de rendre compte  
des mécanismes réactionnels de surface et  
de la cinétique de croissance du diamant**



**Modèle de Harris & Goodwin (1993)**

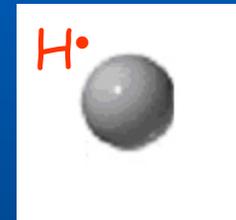
# DÉPÔT DE DIAMANT

## Modèle de Harris & Goodwin

### Espèces responsables de la croissance

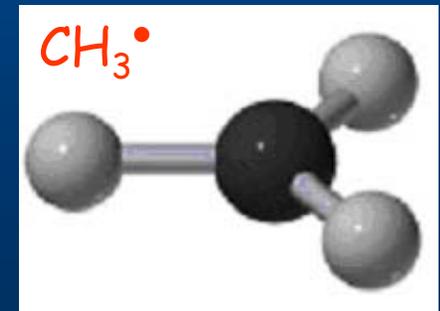
#### Hydrogène atomique

- Gravure des phases non-diamant ( $sp^2$ )
- Stabilisation de la surface par saturation des liaisons pendantes
- Génération de sites de croissance
- Déshydrogénation des radicaux adsorbés



#### Radical méthyle

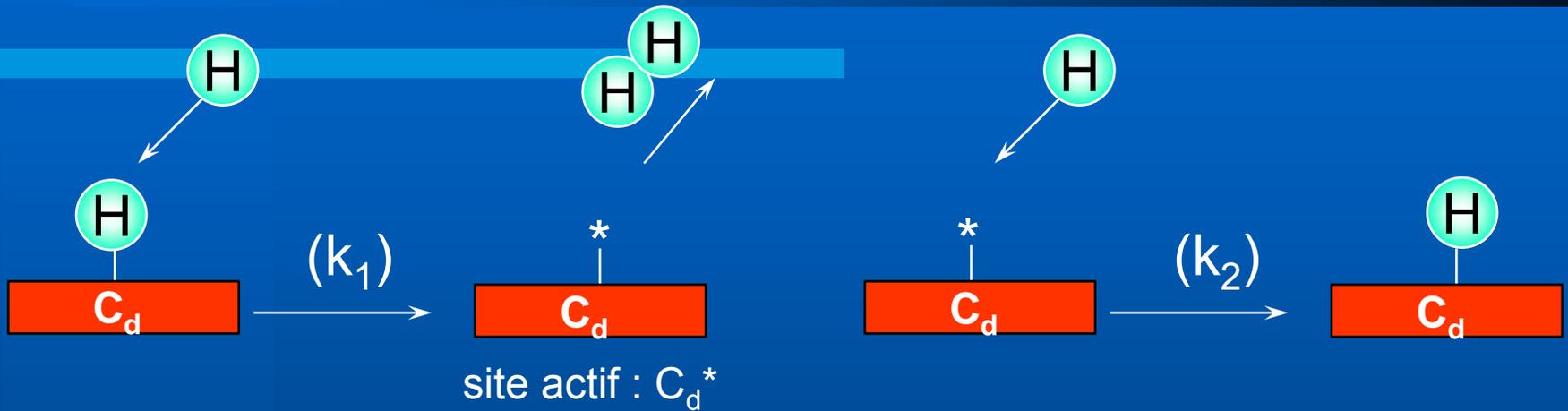
- Radical précurseurs de la croissance du film de diamant



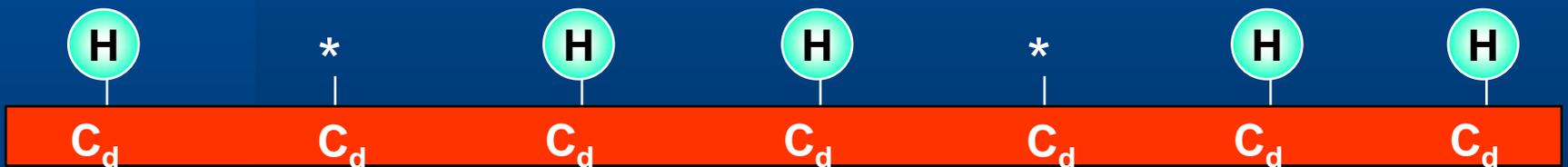
# Modèle de Harris & Goodwin

Création de sites actifs

Hydrogénation de sites actifs



Représentation de l'état de la surface (100) : (2 x 1) H

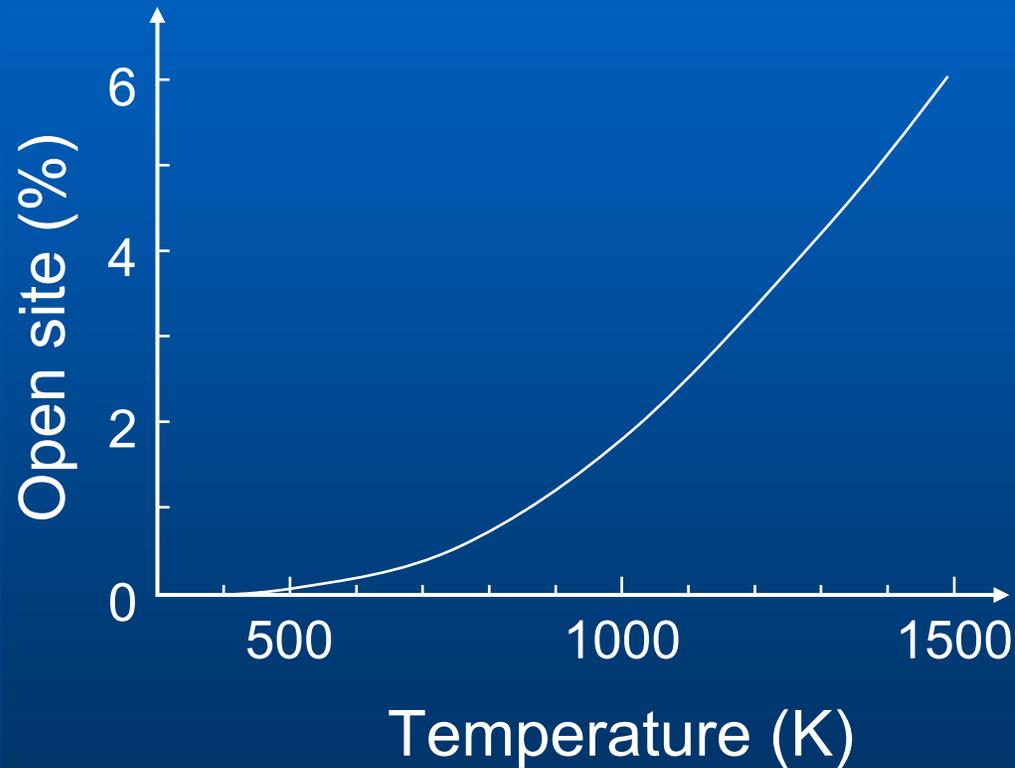


Fraction de sites ouverts

$$f^* = \frac{k_1}{k_1 + k_2} = f(T^\circ)$$

# Modèle de Harris & Goodwin

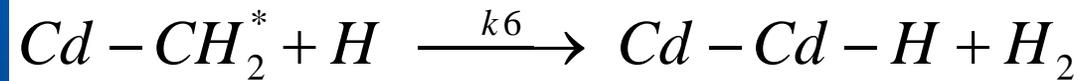
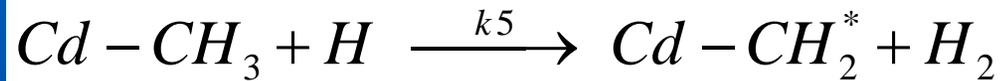
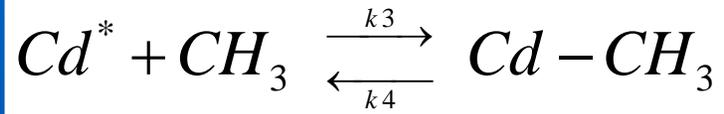
## Évolution de la fraction de sites vacants en fonction de T



*J.E. Butler and R.L. Woodin, Philos Transact Royal Soc* **342** (1993) 209-224

# Modèle de Harris & Goodwin

## Adsorption du radical $CH_3$ et déshydrogénation



$$G_{(100)} = k_3 \frac{n_s}{n_d} \left( \frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \frac{[CH_3]_s [H]_s}{\frac{k_4}{k_5} + [H]_s}$$

Lorsque  $[H]_{\text{surface}}$  est suffisamment grand ( $> 10^{-8}$  mole/cm<sup>3</sup>),  
 $G_{(100)}$  ne dépend plus que de  $[CH_3]_{\text{surface}}$

# DÉPÔT DE DIAMANT

## Réacteur plasma pour dépôt diamant PACVD

### Plasma micro-onde

Cavité résonnante mode  $TM_{022}$

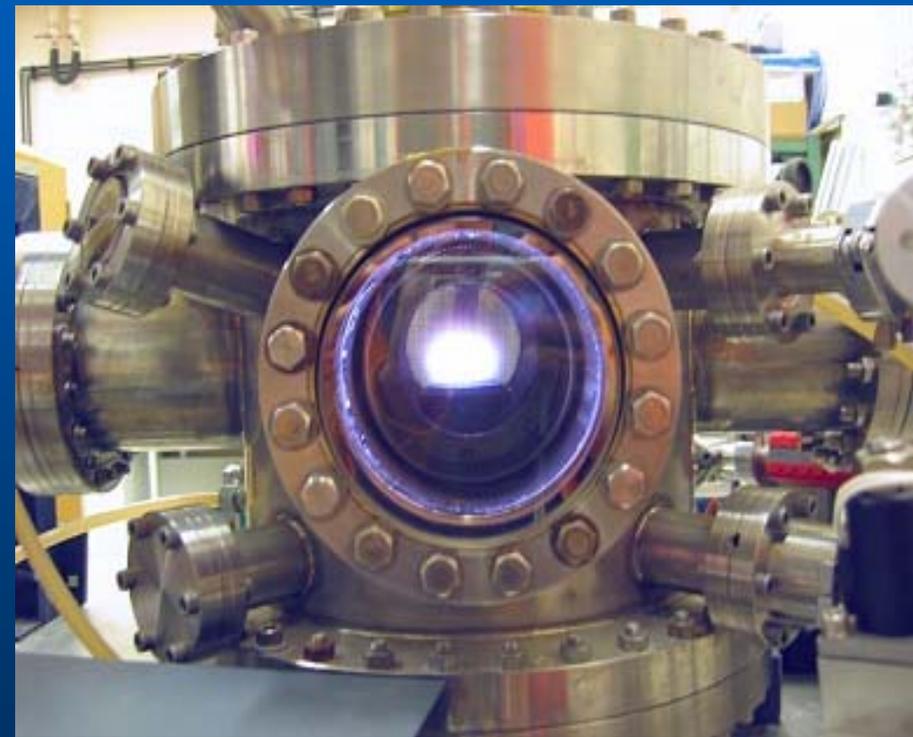
Double paroi refroidi en acier

Concentration de méthane : 0,5 à 10 %

Pression : 25 à 400 mbar

Puissance micro-onde : 600 à 4000 W

Température du substrat : 700 à 1000 °C

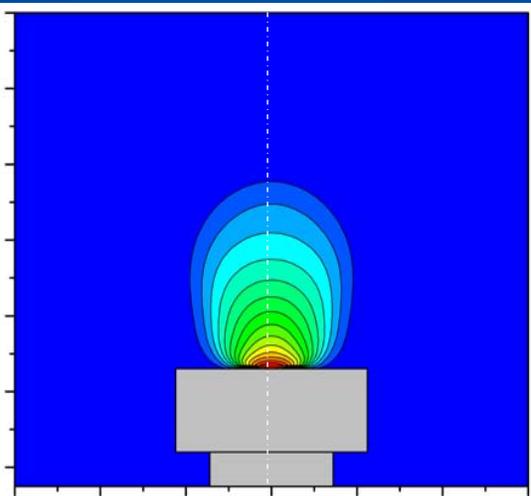


# Modèle de Harris & Goodwin

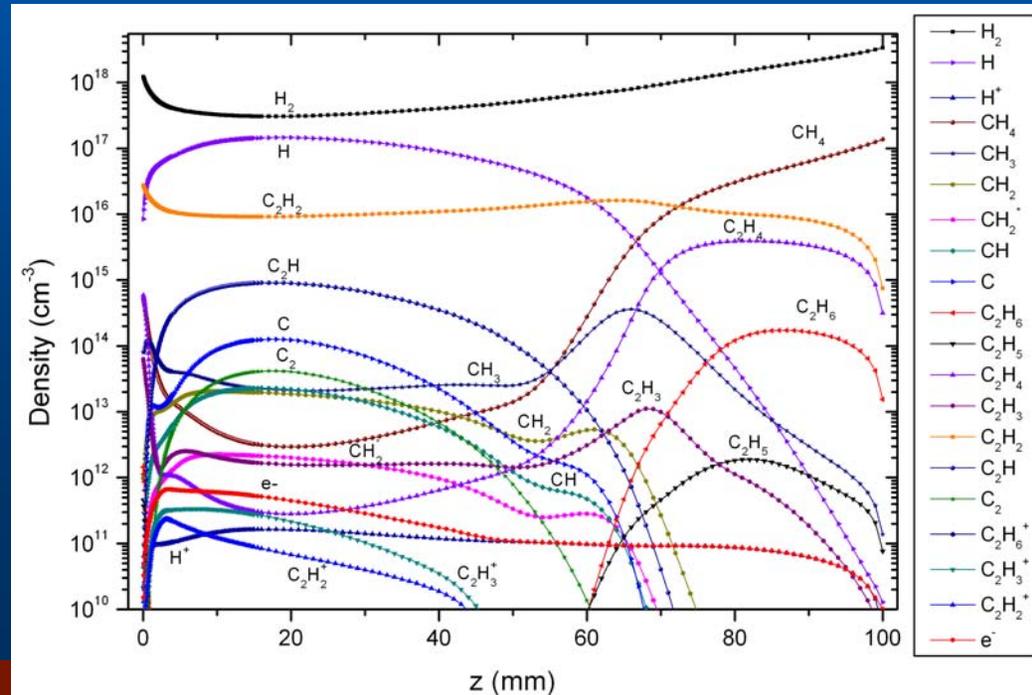
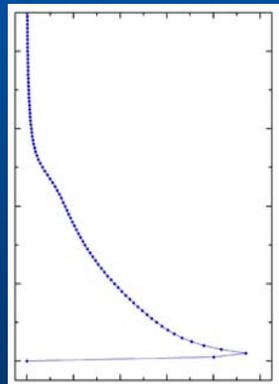
## Détermination de la densité des espèces de croissance

La distribution des espèces de croissance ( $H$  et  $CH_3$ ) peut être obtenue expérimentalement (diagnostics spectroscopique du plasma), mais également par **modélisation**

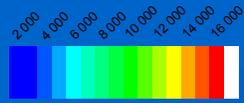
L'utilisation de modèles thermocinétiques traitant la physico-chimie des plasmas de dépôt (électromagnétisme, transfert d'énergie, chimie et transport) permet de remonter à la densité des espèces hydrocarbonées au proche voisinage de la surface (pour un plasma  $[H_2/CH_4]$  le **modèle chimique comporte 28 espèces et 130 réactions**)



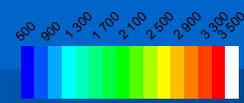
PMWD ( $W\ cm^{-3}$ )



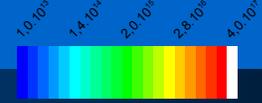
Te (K)



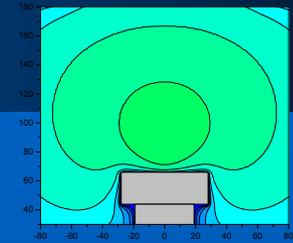
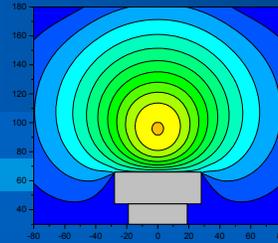
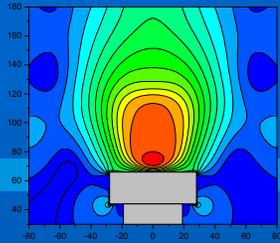
Tg (K)



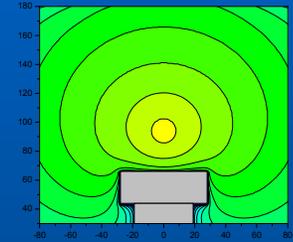
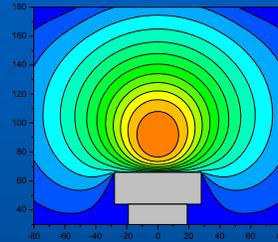
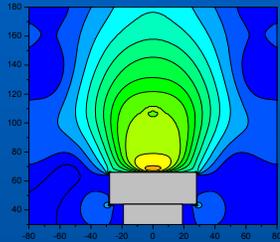
[H] (cm<sup>-3</sup>)



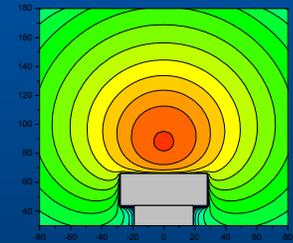
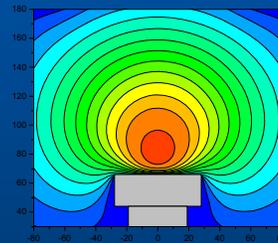
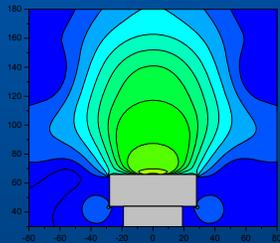
50 mbar



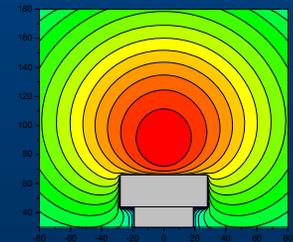
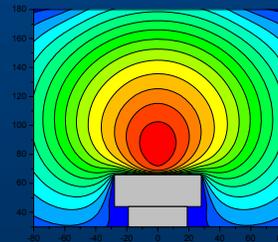
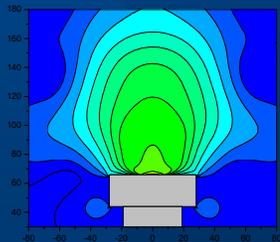
100 mbar



200 mbar



300 mbar

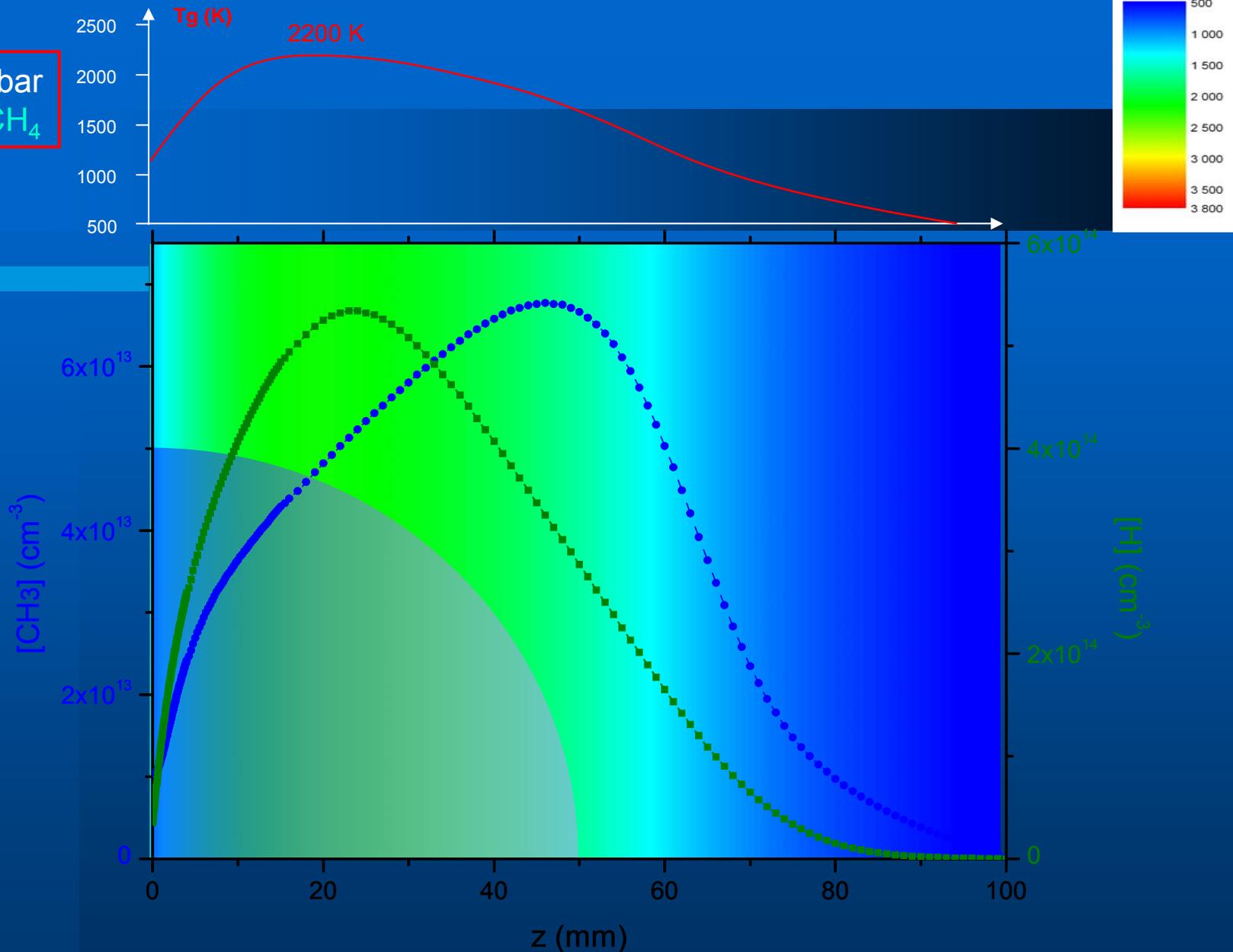


Te : 15.000 ⇨ 10.000 K

Tg : 2200 ⇨ 3600 K

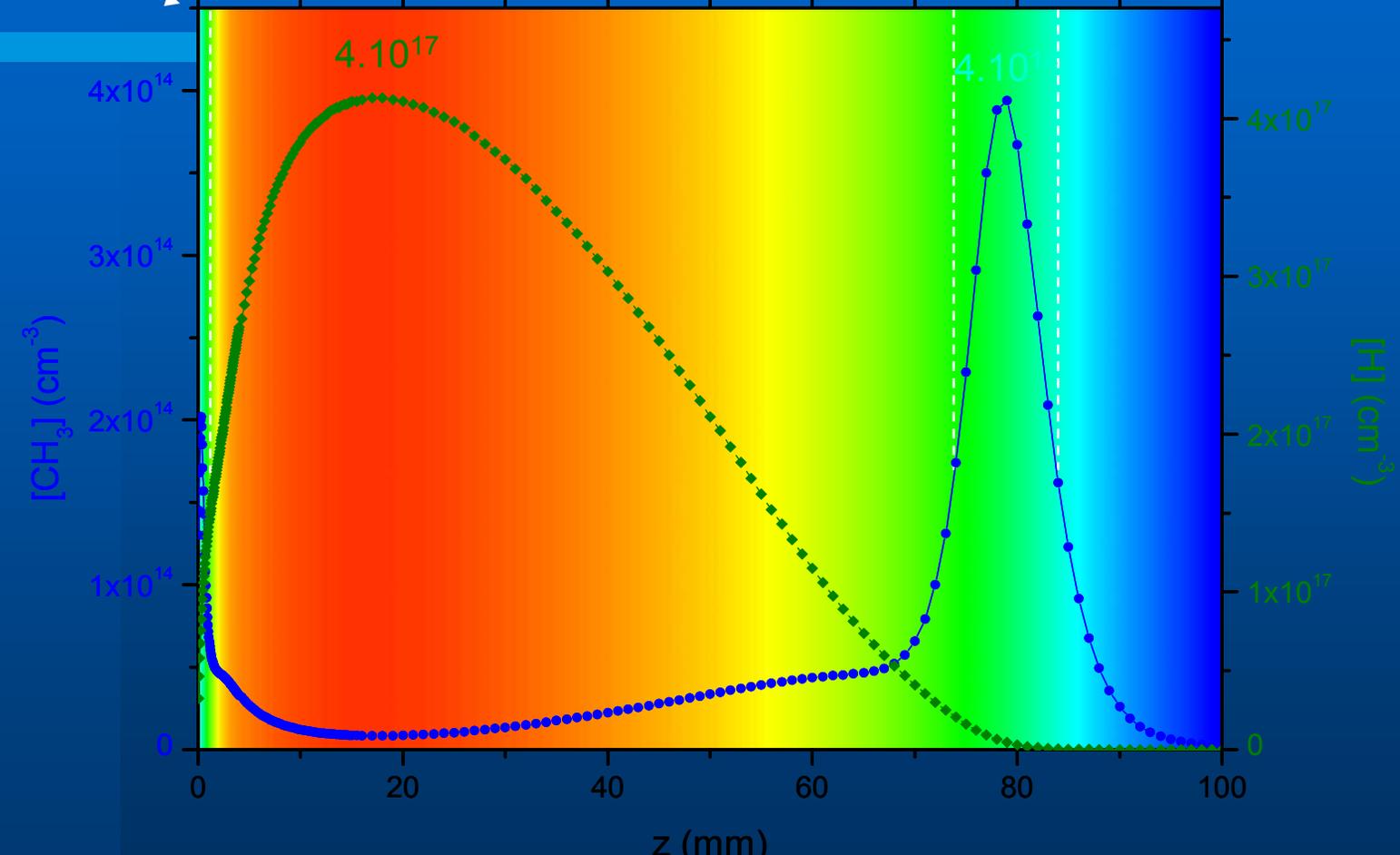
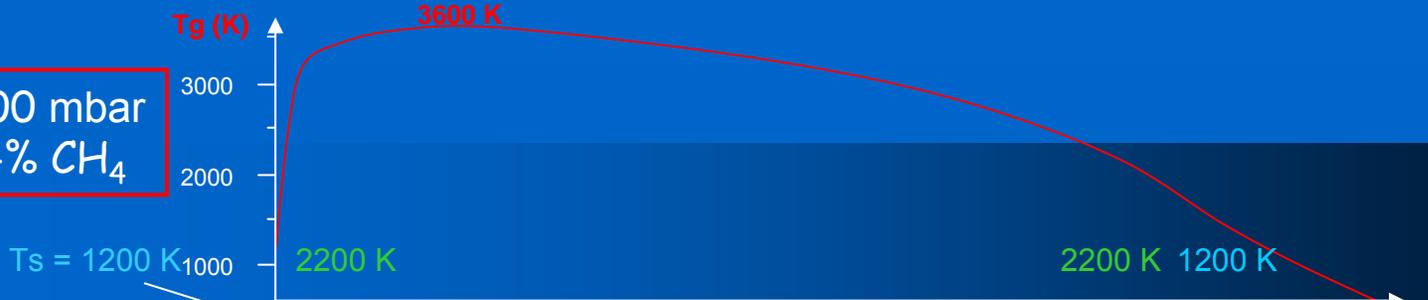
[H] : 5 · 10<sup>14</sup> ⇨ 4 · 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>

50 mbar  
4% CH<sub>4</sub>



At low pressure, H and CH<sub>3</sub> are produced within the plasma

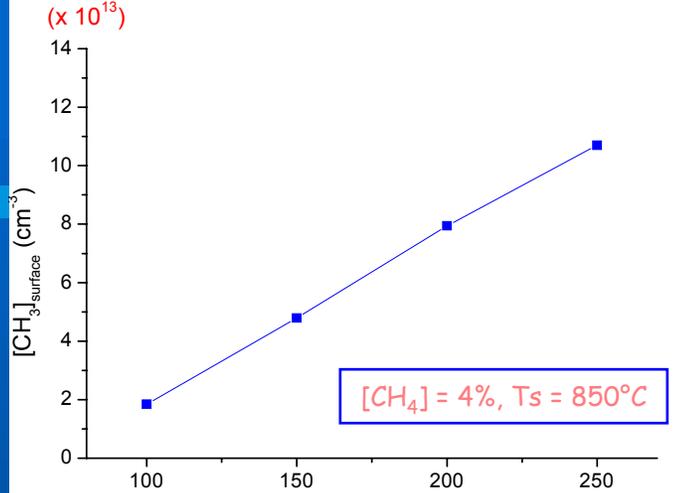
300 mbar  
4% CH<sub>4</sub>



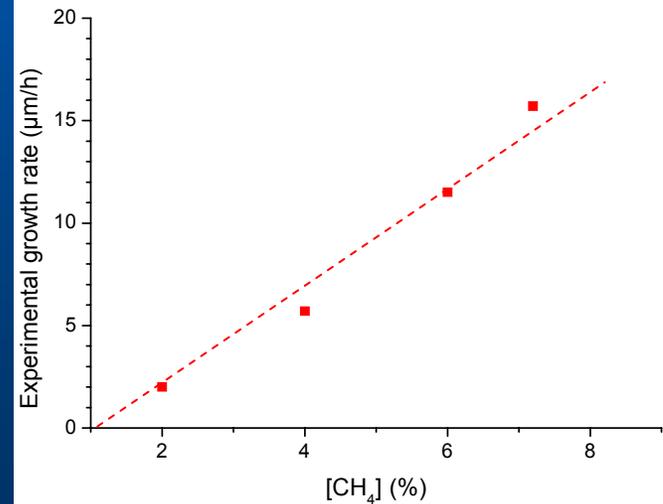
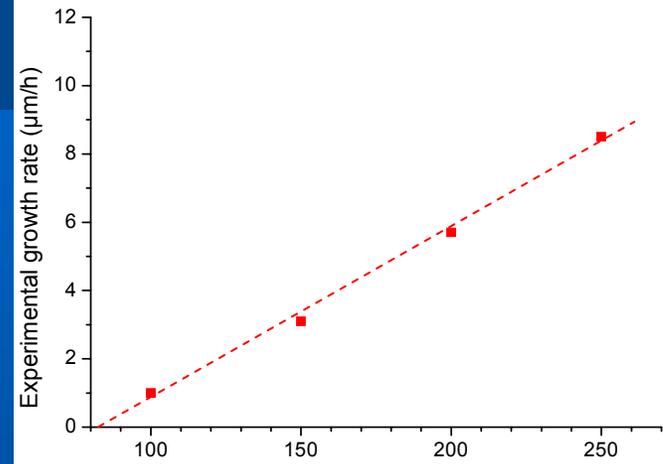
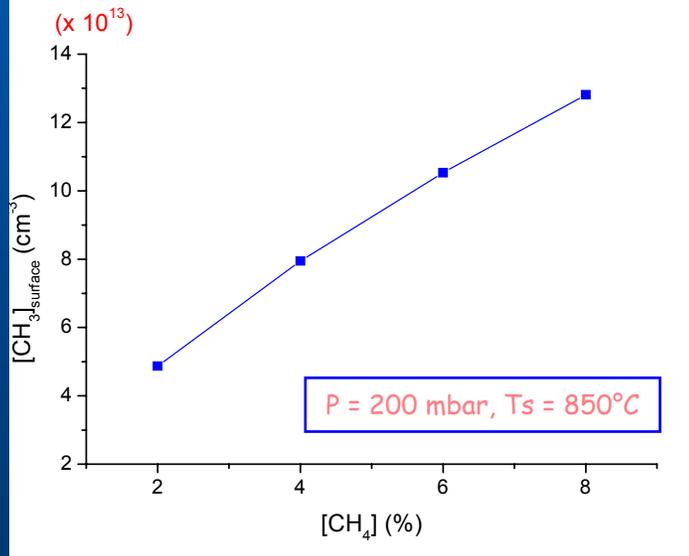
H production follows temperature while CH<sub>3</sub> is confined to colder regions

# Modèle de Harris & Goodwin

Effet de la pression

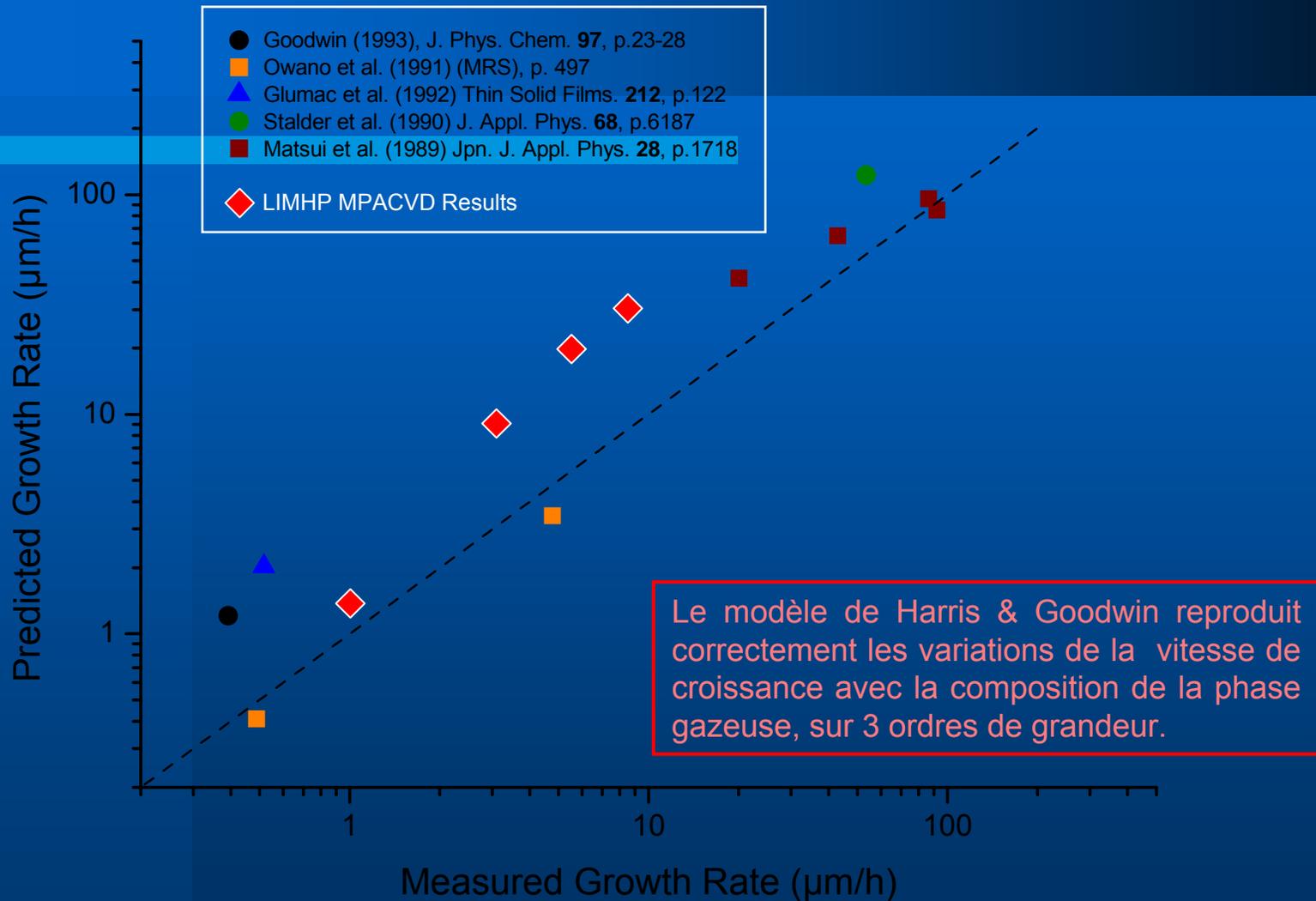


Effet de  $[CH_4]$

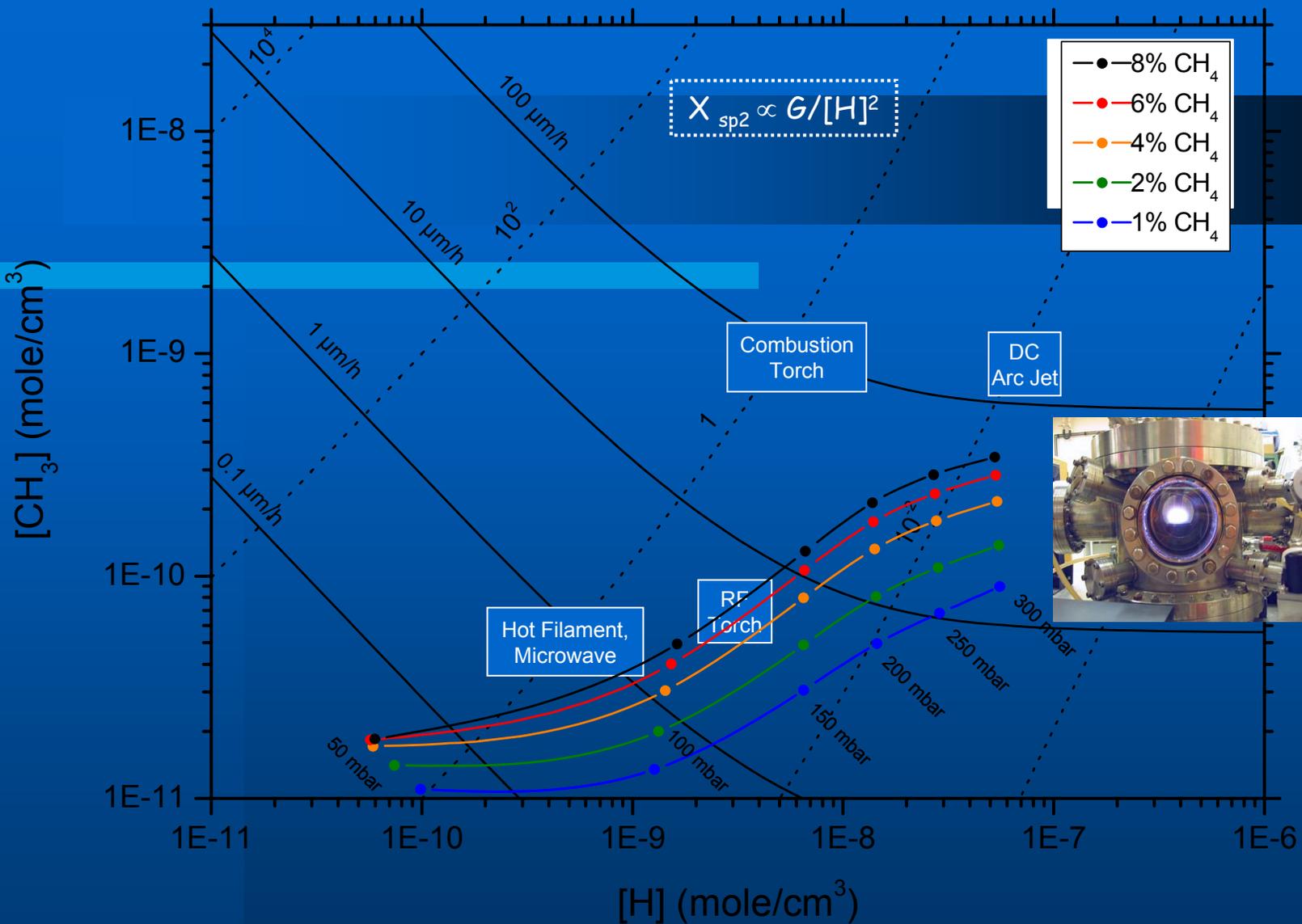


La vitesse de croissance expérimentale varie linéairement avec  $[CH_3]_{3\text{-surface}}$

# Modèle de Harris & Goodwin



S.J. Harris and D. G. Goodwin, *Growth on the reconstructed diamond (100) surface*, Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) pp 23-28



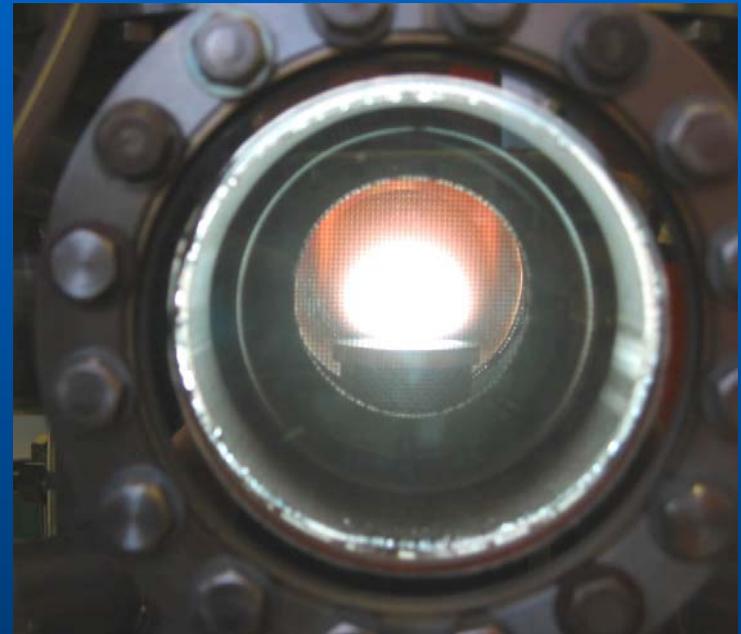
**Nécessité de travailler à haute pression pour augmenter simultanément la vitesse de croissance et la qualité des films.**

# Modèle de Harris & Goodwin

200 mbar, 850°C



6 % CH<sub>4</sub>



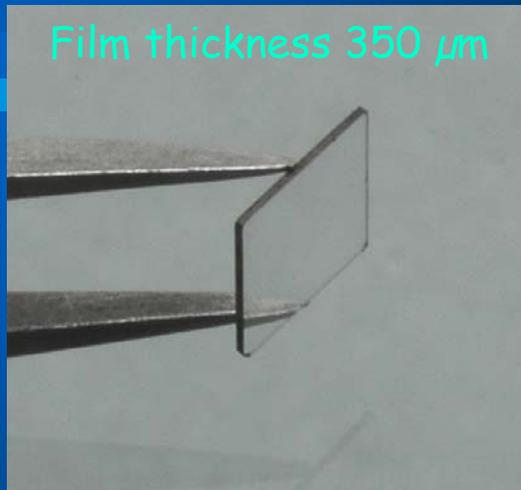
10 % CH<sub>4</sub>

Apparition d'instabilité plasma et formation de suies à forte concentration [CH<sub>4</sub>]

# DÉPÔT DE DIAMANT

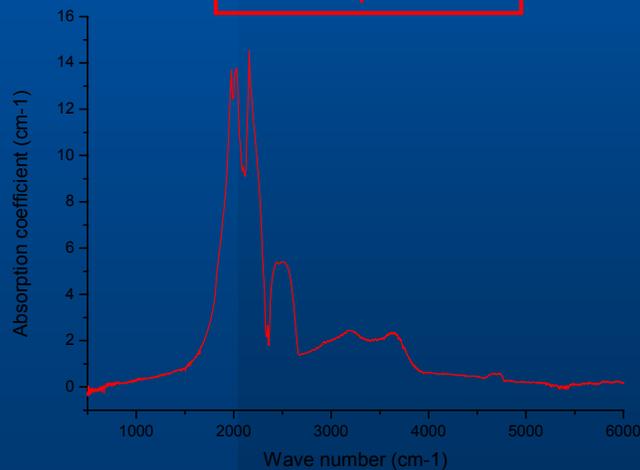
400 mbar  
3000 W  
7 % CH<sub>4</sub>

$V_d = 70 \mu\text{m/h}$

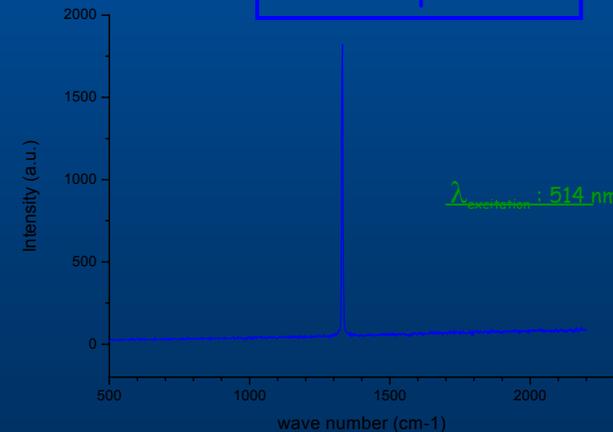


[Ns<sup>0</sup>]  $\approx$  1 ppb (EPR)

FTIR spectrum



Raman spectrum



However, surface temperature control during growth remains a challenge

# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

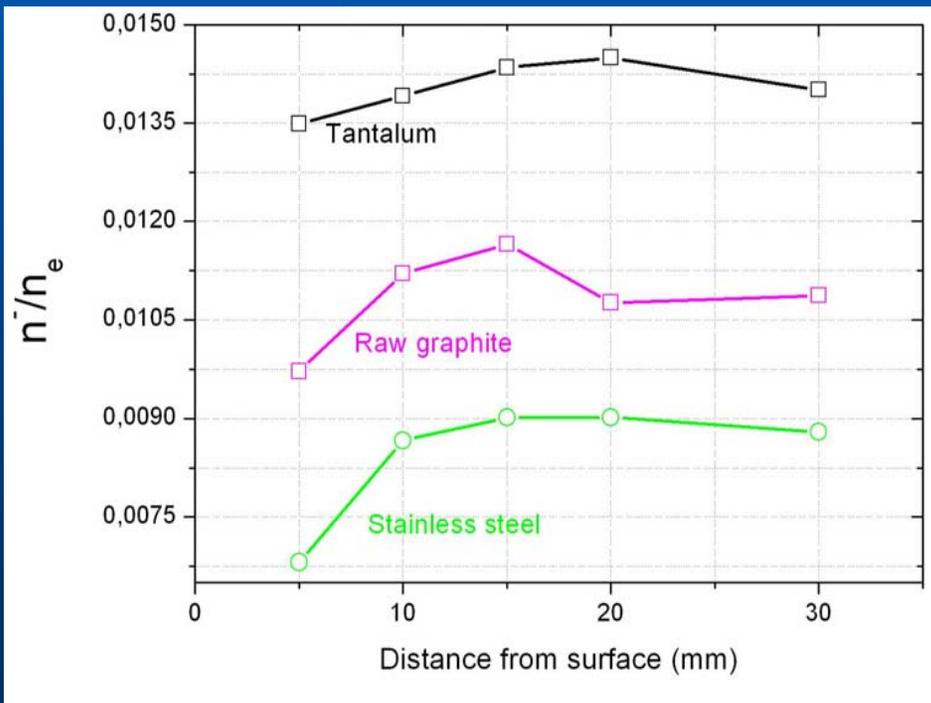
- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# Production d'ions $H^-$

## Rôle des surfaces : évidence expérimentale

Le taux d'ions  $H^-$  dans les plasmas d'hydrogène dépend très fortement de la nature des surfaces en contact avec le plasma. Ainsi, la densité d'ions  $H^-$  augmente de façon importante dans un réacteur dont les parois sont recouvertes de tantale (au lieu d'être en acier)



Rôle important des parois dans les plasmas

- Termes de perte sur les parois
- Termes de création

# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Mécanismes de création en volume

### Affinités électroniques des ions négatifs

- Affinité électronique de H<sup>-</sup> égale à 0,75 eV (faible stabilité)
- Affinité électronique de H<sub>2</sub><sup>-</sup> positive (H<sub>2</sub><sup>-</sup> instable)

### Mécanismes de création en volume

- Excitation vibrationnelle 
$$e^- + H_2(v=0) \rightarrow e^- + H^* + H^-$$
$$H^* \rightarrow H_2(v') + h\nu$$
$$H_2(v_1) + H_2(v_2) \rightarrow H_2(v_1' > v_1) + H_2(v_2' < v_2)$$
- Attachement dissociatif 
$$e^- + H_2(v') \rightarrow H + H^-$$

# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Mécanismes de pertes en volume

### Mécanismes spécifiques de pertes en volume

- **Détachement électronique**  $e^- + H^- \rightarrow H + e^- + e^-$
- **Neutralisation mutuelle (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>)**  $H_x^+ + H^- \rightarrow H_2 + H_{x-1}$
- **Détachement collisionnel**  $H^- + H \rightarrow H + H + e^-$

### Piégeage électrostatique des ions négatifs dans le potentiel du plasma (positif par rapport aux parois)

- **Pas de pertes par diffusion vers les parois**

# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Mécanismes de création et de pertes en surface

### Mécanismes spécifiques de pertes en volume

- **Détachement électronique**  $e^- + H^- \rightarrow H + e^- + e^-$
- **Neutralisation mutuelle (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup>)**  $H_x^+ + H^- \rightarrow H + H_x$
- **Détachement collisionnel**  $H^- + H \rightarrow H + H + e^-$

### Piégeage électrostatique des ions négatifs dans le potentiel du plasma (positif par rapport aux parois)

- **Pas de pertes par diffusion vers les parois**

# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Création sur les parois : mécanismes réactionnels

### Production d'espèces neutres

- Désorption associative (Langmuir-Hinshelwood)



- Réaction induite (Eley-Rideal)



### Production d'espèces excitées

- Réaction induite (Eley-Rideal) \*



### Productions d'ions négatifs

- Ionisation négative de surface ( $\phi < A$ )



# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Pertes sur les parois : mécanismes réactionnels

### Neutralisation sur les surfaces

- Neutralisation des ions positifs et des électrons

### Adsorption

- Adsorption des atomes  $H \rightarrow H_{\text{ads}}$
- Adsorption dissociative  $H_2 \rightarrow H_{\text{ads}} + H_{\text{ads}}$  (2 sites libres en position de proches voisins)

### Désexcitation sur les surfaces

- Désexcitation  $H^* \rightarrow H$  (avec ou sans adsorption)
- Désexcitation dissociative  $H_2^* \rightarrow H_{\text{ads}} + H_{\text{ads}}$  (2 sites libres en position de proches voisins)

# Production d'ions $H^-$

## Production d'ions $H^-$ à partir des parois

### Recherche de matériaux conduisant à de fortes concentrations $H_2^*$

- Matériaux permettant de minimiser la désexcitation de  $H_2^*$  et / ou sa formation par mécanisme Eley-Rideal

### Recherche de matériaux adaptés à l'ionisation négative de l'hydrogène

- Hydrure de césium  $CsH_{1-x}$  combinant la faible affinité électronique du Cs et un dopage de type  $n$ , mais pression de vapeur élevée de Cs et risque de former des ions  $Cs^-$
- Hydrure de baryum  $BaH_{2-x}$  combinant la faible affinité électronique du Ba et un dopage de type  $n$  (cf. cas de  $H^-$  sur LiH)
- Diamant combinant une affinité électronique nulle et un dopage phosphore de type  $n$   $\Rightarrow$  blocage du niveau de fermi en surface / élaboration ?

# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Conclusions

- Bonne connaissance des mécanismes réactionnels sur les surfaces (**pertes, création**)
- Études expérimentales systématiques (**diagnostics**) pour mieux connaître le rôle des surfaces dans la production d'une espèce ciblée dans un plasma (ANR ITER-NIS)
- Bonne connaissance des propriétés des matériaux utilisés (**travail de sortie, réactivité chimiques, propriétés électroniques**)
- Modélisation quantique (LCAR) des mécanismes d'adsorption / désorption au voisinage d'une surface théorique plane (ANR ITER-NIS)



- Choix des matériaux pour favoriser (**défavoriser**) un mécanisme de création (**de perte**)
- Choix d'une configuration de réacteur pour optimiser (**les termes de création**) ou minimiser (**les termes de perte**) de l'espèce désirée

# Production d'ions H<sup>-</sup>

## Perspectives

### Obtention d'un taux d'ions H<sup>-</sup> élevé (> 50 %)

- Production d'ions H<sup>-</sup> en surface **et** en volume ?
- Minimiser les pertes H<sup>-</sup> en volume
  - **Recombinaison mutuelle ?**
  - Détachement électronique :  $T_e$  faible  $\ll 0,75$  eV

### Obtention d'une forte densité d'ions H<sup>+</sup>

- Minimiser les pertes H<sup>+</sup>
  - **Recombinaison mutuelle ?**
  - **Diffusion vers les parois**
- Confinement efficace du plasma
- Couplage de fortes puissances électriques

# Sommaire

## – INTRODUCTION

## – LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Composition des plasmas d'hydrogène
- Mécanismes réactionnels en volume

## – PRÉPARATION DES SURFACES

- Méthodes de nettoyage des surfaces
- Nettoyage des surfaces en plasma d'hydrogène

## – TRAITEMENTS DE SURFACE

- Implantation ionique par immersion plasma (procédé smart-cut)
- Dépôts PACVD (W, Cu ...)
- Dépôt de diamant

## – PRODUCTION D'IONS $H^-$ DANS LES PLASMAS D'HYDROGÈNE

- Mécanismes réactionnels en volume
- Rôle des mécanismes réactionnels en surface

## – CONCLUSIONS

# CONCLUSIONS

## Grande diversité d'applications (directes et induites)

- Recherche fondamentale (projet ITER, accélérateurs)
- Applications industrielles (traitements de surface, dépôt diamant)
- Applications médicales (hadronthérapie) et environnementales

## Conditions opératoires très diverses

- Sources de neutres ( $H^0$ )
- Sources d'ions positifs ( $H^+$ )
- Sources d'ions négatifs ( $H^-$ )

## Perspectives

- Contrôle de la FDEE dans les plasmas  $H_2$
- Compréhension des mécanismes de surface (création / pertes)
- Diagnostic dans les plasmas  $H_2$





# Mécanismes réactionnels en volume

## Cinétiques électroniques

### Excitation

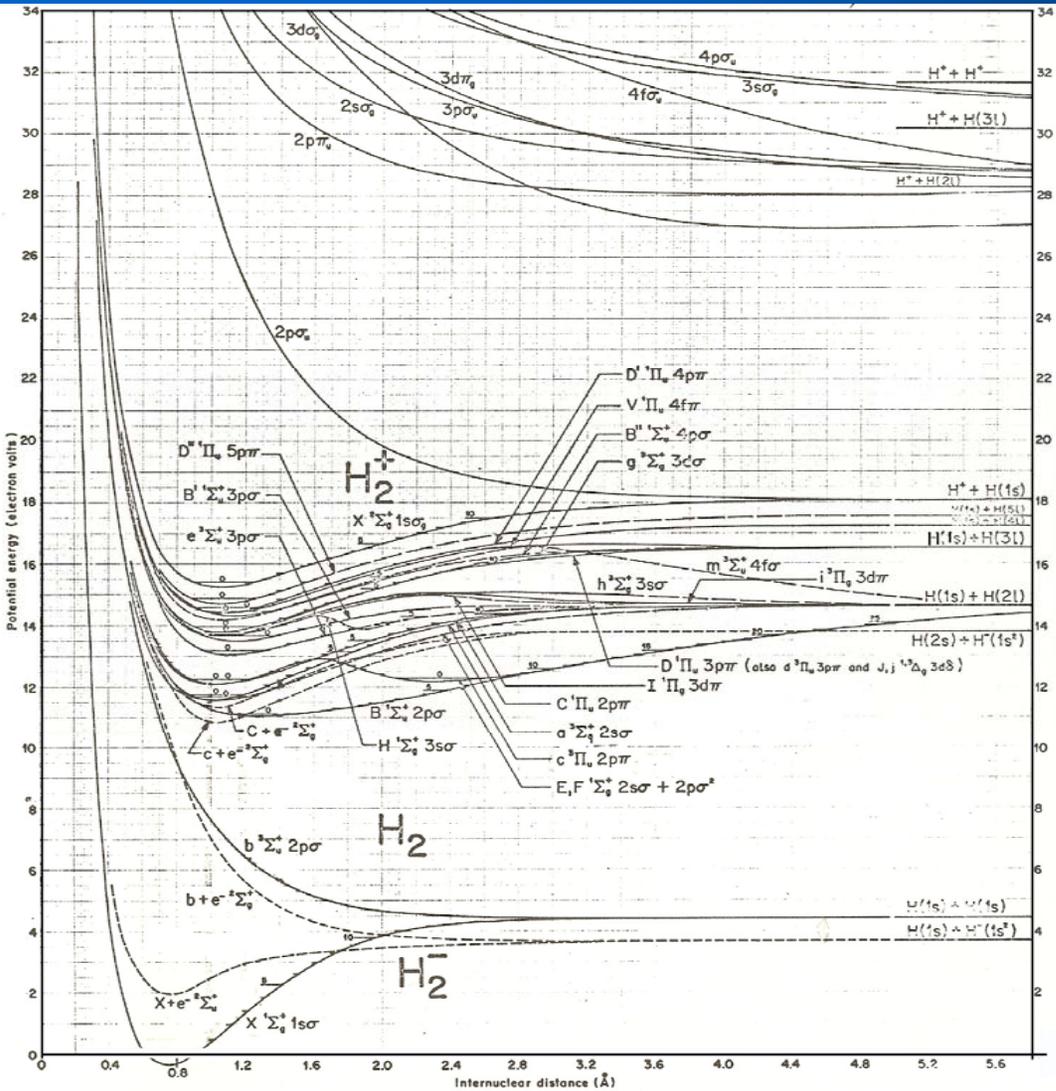
- rotationnelle qqs 10 meV
- vibrationnelle 10-100 meV
- électronique 1-25 eV

Dissociation 1-10 eV

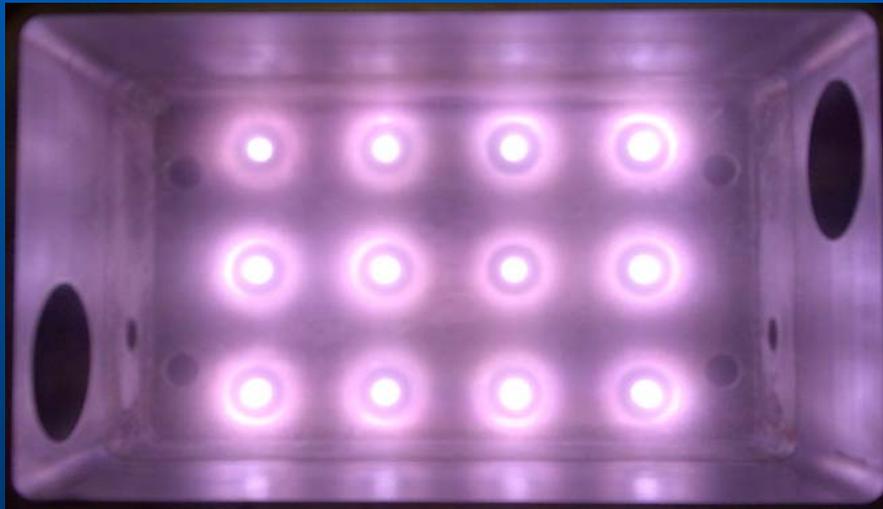
Ionisation 4 -25 eV

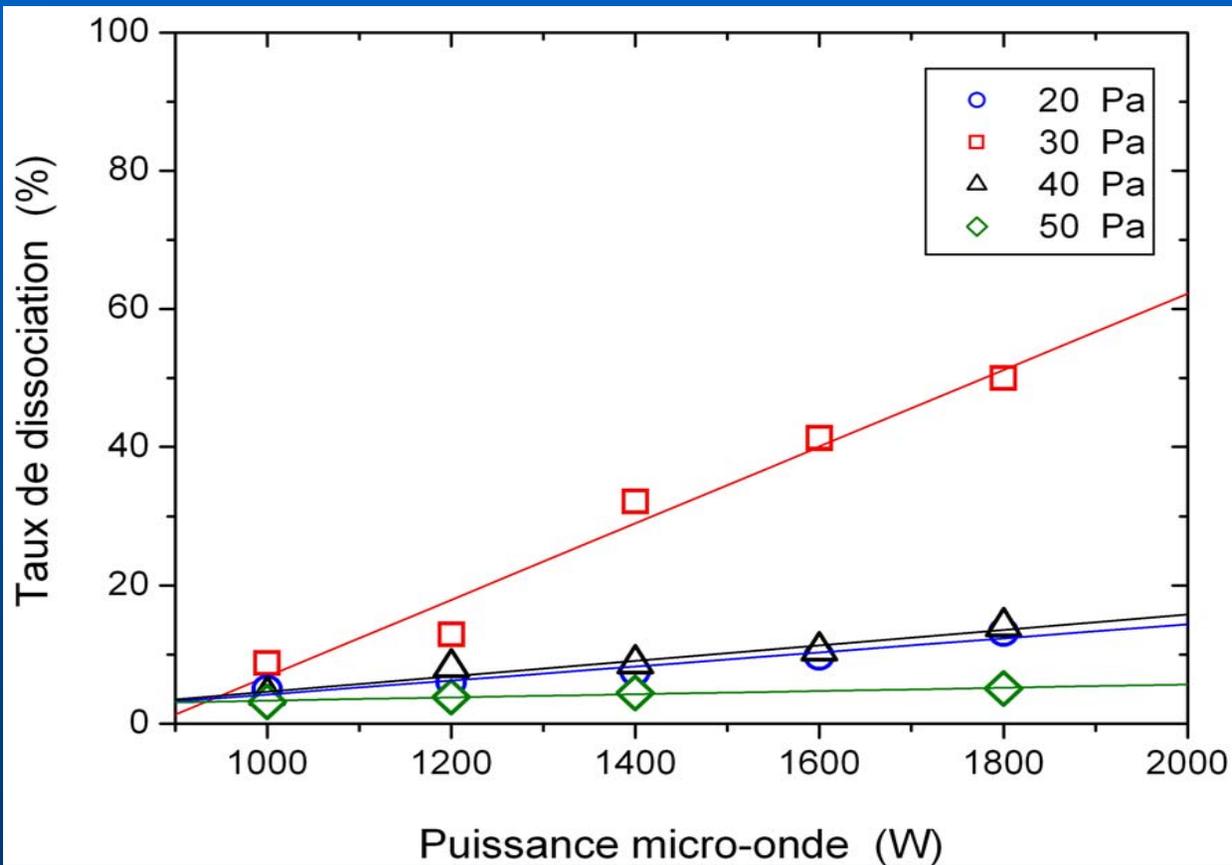
Cinétique de réactions  
entre espèces nouvelles

Cinétique de collisions  
élastiques (dynamique de  
transport)



H. Tawara et al., J. Phys. Chem. Rev. Data, 19 (1990) 617-636

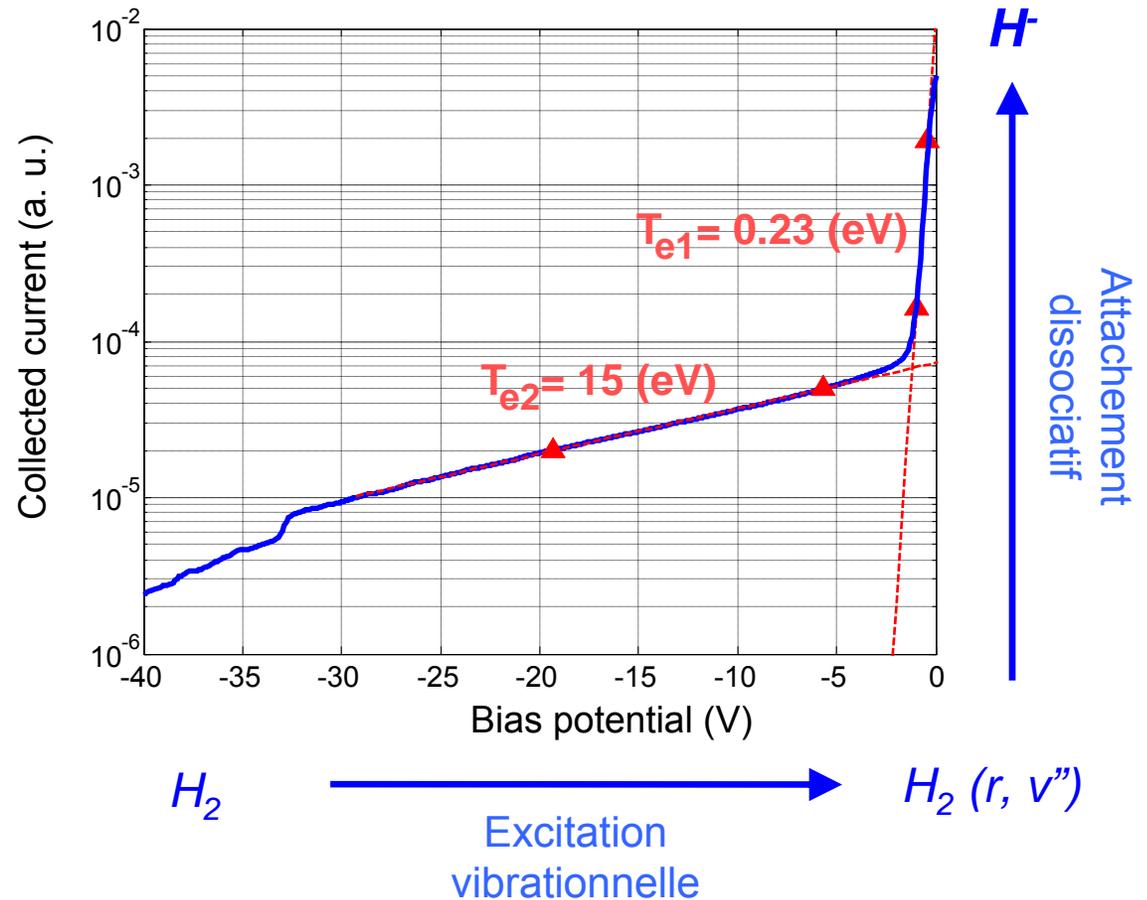
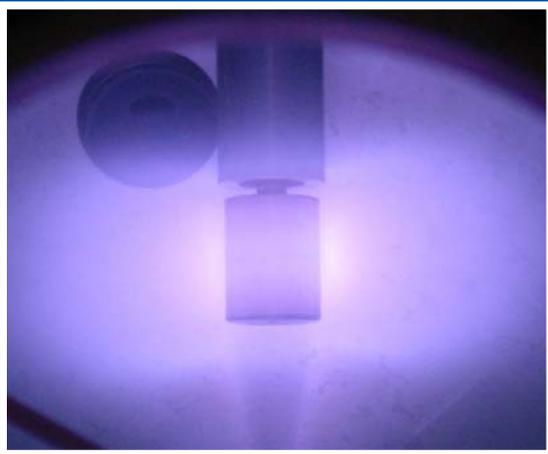




# Montage expérimental - Plasma multi-dipolaire

2/ Moyens expérimentaux et théoriques

Source dipolaire



# MÉCANISMES DE SURFACE (suite)

## Principe de l'ionisation de surface

### Lois de Saha

- $n_+ n_e / n_0 = \mathcal{N}_e \times (Z_+ Z_e) / Z_0$       avec  $\mathcal{N}_e = (2 \pi m_e k_B T / h^2)^{3/2}$
- $n_e n_0 / n_- = \mathcal{N}_e \times (Z_e Z_0) / Z_-$       avec  $Z_e = g_e = 2$

### Loi de Richardson-Dushman

- $n_e = \mathcal{N}_e g_e \exp(-\phi / k_B T)$        $\phi$  : travail de sortie

### Ionisation de surface

$$(E_i - E_a \gg k_B T)$$

- $n_+ / (n_0 + n_+ + n_-) = [1 + (g_0 / g_+) \exp(E_i - \phi) / k_B T]^{-1}$       **(ionisation positive)**  
 $E_i$  : énergie d'ionisation
- $n_- / (n_0 + n_+ + n_-) = [1 + (g_0 / g_-) \exp(\phi - E_a) / k_B T]^{-1}$       **(ionisation négative)**  
 $E_a$  : affinité électronique

# CONDITIONS AUX PAROIS

## Bilan simplifié des espèces dans les plasmas

### Équations de diffusion (régime permanent)

- $n_e \mathbf{v}_e = -D_e \nabla n_e - n_e \mu_e \mathbf{E}$
- $n_+ \mathbf{v}_+ = -D_+ \nabla n_+ + n_+ \mu_+ \mathbf{E}$

### Diffusion ambipolaire (quasi-neutralité et congruence)

- $n \mathbf{v} = -D_a \nabla n \quad (n_e \mathbf{v}_e = n_+ \mathbf{v}_+)$

### Équation de continuité

- $\nabla \cdot n \mathbf{v} = S = S_c - S_p$

### Équation de la densité du plasma

- $\Delta n = -S / D_a$

### Équation de la concentration de neutres

- $\Delta n_0 = -S_0 / D_0 \quad (n_0 \mathbf{v}_0 = -D_0 \nabla n_0)$

# CONDITIONS AUX PAROIS (suite)

## Création en volume et pertes sur les parois

### Hypothèses

- Modèle unidimensionnel  $(-L < x < +L)$
- $S = S_c = \text{constante}$

### Équation de la densité / concentration des espèces

- $\partial^2 n / \partial x^2 = -S_c / D$

### Forme analytique

- $n(x) = -(S_c x^2 / 2D) + A$

### Flux aux parois

- $(n v)_L = -D (\partial n / \partial x)_L = n_L (\beta k_B T / m)^{1/2}$

### Solution analytique

- $n(x) = \{S_c (L^2 - x^2) / 2D\} + S_c L m^{1/2} / (\beta k_B T)^{1/2}$

# CONDITIONS AUX PAROIS (suite)

## Création sur les parois et pertes en volume

### Hypothèses

- Modèle unidimensionnel  $(-L < x < +L)$
- $S = S_p = \text{constante}$

### Équation de la densité / concentration des espèces

- $\partial^2 n / \partial x^2 = + S_p / D$

### Forme analytique

- $n(x) = (S_p x^2 / 2D) + B$

### Flux aux parois

- $(n v)_L = -D (\partial n / \partial x)_L = -n_L (\beta k_B T / m)^{1/2}$

### Solution analytique

- $n(x) = - \{ S_p (L^2 - x^2) / 2D \} + S_p L m^{1/2} / (\beta k_B T)^{1/2}$

# Mécanismes de productions et de pertes

2/ Moyens expérimentaux et théoriques

## Mécanismes en volume

Détachement associatif



Détachement électronique



Neutralisation Mutuelle



Pertes

Excitation vibrationnelle

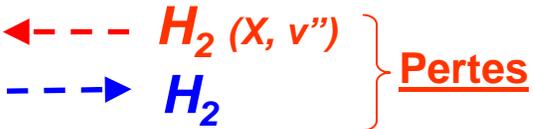
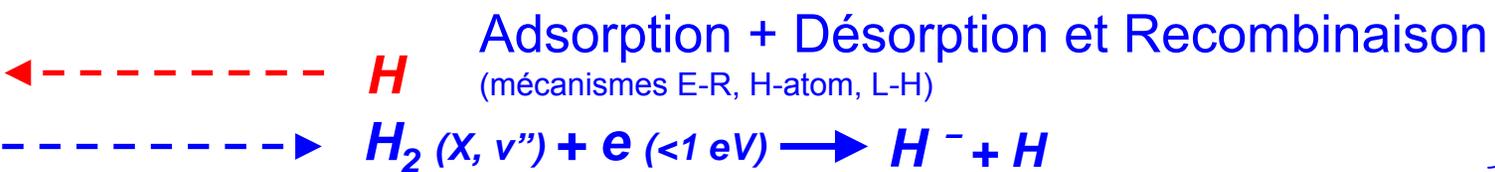


Attachement dissociatif (DA)



Gains

## Mécanismes proches de la surface



Gains

# MÉCANISMES DE SURFACE (suite)

## Recherche de matériaux à haut et bas travail de sortie

Taux d'ionisation proche de 100 % si :

- Ionisation de surface positive :  $\phi > E_i$
- Ionisation de surface négative :  $\phi < E_a$

Valeurs extrêmes / Exemples

- $E_i = 3,89$  eV pour Cs
- $E_a = 3,61$  eV pour Cl
- $\phi = 4,5$  eV pour le W (ionisation du Cs sur W)
- $\phi = 2,5$  eV pour le LaB<sub>6</sub> (ionisation de I sur LaB<sub>6</sub>)
- $\phi = 5,2$  eV pour le Re et  $\phi = 5,3$  eV pour Ir
- $\phi = 1,8$  eV pour le Cs pur
- $\phi = 1,2$  eV pour le BaO
- etc ...

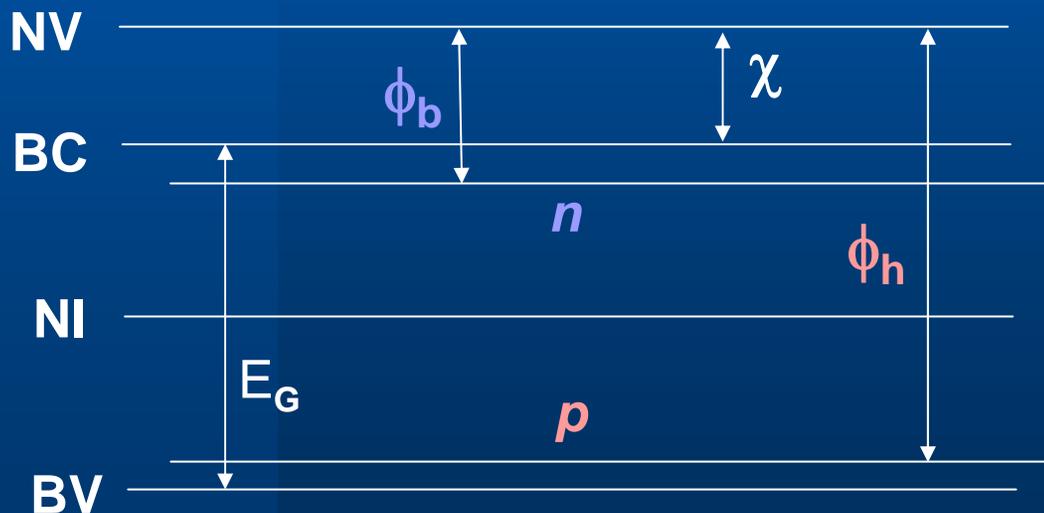
# MÉCANISMES DE SURFACE (suite)

## Recherche de matériaux à haut et bas travail de sortie

### Métaux (voir tables) / Métaux + vapeur

- W avec recouvrement de Cs  $\Rightarrow \phi \approx 1,5 \text{ eV}$
- W avec recouvrement d'oxygène  $\Rightarrow \phi \approx 6,0 \text{ eV}$

### Semi-conducteurs à grande bande interdite



$\chi$  = affinité électronique

$E_G$  = largeur de bande interdite

# MÉCANISMES DE SURFACE (suite)

## Production d'ions $\text{H}^-$ par ionisation de surface négative

### Exemple de matériau dopé $n$ à faible affinité électrique

- Cas des cathodes à oxydes ( $\text{BaO}$ ) qui combinent une faible affinité électronique (due au Ba) et un dopage de type  $n$  (oxyde sous-stœchiométrique)

### Recherche de matériaux adaptés à l'ionisation négative de l'hydrogène

- Oxyde de césium  $\text{Cs}_2\text{O}$  combinant la faible affinité électronique du Cs et un dopage de type  $n$ , mais pression de vapeur élevée de Cs et présence d'oxygène, avec possibilité de formation d'ions  $\text{Cs}^-$  et  $\text{O}^-$
- Hydrure de césium  $\text{CsH}_{1-x}$  avec risque de former des ions  $\text{Cs}^-$
- Hydrure de baryum  $\text{BaH}_{2-x}$  combinant la faible affinité électronique du Ba et un dopage de type  $n$  (cf. cas de  $\text{H}^-$  sur LiH)
- Diamant combinant une affinité électronique nulle et un dopage phosphore de type  $n$   $\Rightarrow$  blocage du niveau de fermi en surface / élaboration ?

# MÉCANISMES DE SURFACE (suite)

TABLEAU I

$E_i$
H
$E_a$

Energie d'ionisation

Affinité électronique

13,6 H 0,75																	24,5 He 0,08
5,39 Li 0,62	9,32 Be											8,30 B 0,28	11,26 C 1,27	14,53 N	13,61 O 1,46	17,42 F 3,40	21,56 Ne
5,14 Na 0,55	7,64 Mg											5,98 Al 0,46	8,15 Si 1,38	10,48 P 0,74	10,36 S 2,08	13,01 Cl 3,61	15,76 Ar
4,34 K 0,50	6,11 Ca	6,54 Sc	6,82 Ti	6,74 V	6,76 Cr 0,66	7,43 Mn	7,87 Fe	7,86 Co	7,63 Ni 1,15	7,72 Cu 1,23	9,39 Zn	6,0 Ga 0,30	7,88 Ge 1,2	9,81 As 0,80	9,75 Se 2,02	11,84 Br 3,36	13,99 Kr
4,18 Rb 0,49	5,69 Sr	6,38 Y	6,84 Zr	6,88 Nb 1,0	7,10 Mo 1,0	7,28 Tc	7,36 Ru	7,46 Rh	8,33 Pd	7,57 Ag 1,30	8,99 Cd	5,78 In 0,30	7,34 Sn 1,25	8,64 Sb 1,05	9,01 Te 1,97	10,45 I 3,06	12,13 Xe
3,89 Cs 0,47	5,21 Ba	5,61 La	7,0 Hf	7,88 Ta 0,6	7,98 W 0,6	7,87 Re 0,15	8,5 Os	9,0 Ir	9,0 Pt 2,13	9,22 Au 2,31	10,43 Hg	6,11 Tl 0,3	7,41 Pb 1,1	7,29 Bi 1,1	8,43 Po	9,5 At	10,75 Rn