



Université Ibn Khaldoun – Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présenté par :

SEDDAR YAGOUB Fatma

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Génie des matériaux

Thème :

***Simulation de la croissance de l'arséniure de gallium
GaAs par le procédé de dépôt en phase vapeur chimique
CVD***

Soutenu le :

Devant le jury:

M^r. B.BENRABAH
M^r. A.DEHBI
M^r. K.YANALLAH
M^r. M.OUTAYEB

MCA
MCA
Professeur
Doctorant

Président
Examineur
Encadreur
Co-Encadreur

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à **Allah** le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces longues années.

Je tiens remercier vivement le Professeur **YANALLAH Khalifa** pour avoir accepté de diriger mon travail de mémoire de master, pour son aide, ses conseils avisés, et la motivation qu'il a su m'insuffler tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je remercie très sincèrement le Professeur **M^r. BENRABAH Bedhiaf**, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements les plus sincères sont également adressés Monsieur. **DEHBI Abdelkader** , qui m'a fait honneur d'être jury pour ce travail.

Je tiens à remercier vivement **M^r. OUTAYEB Mustafa** d'avoir su me supporter le long de ce travail ; surtout mes fréquentes interrogations sur le sujet de mon mémoire .

Je remercier aussi amis du laboratoire **M^{rs}. BOUAAZA MOHAMED REDHA et M^r.LAKEHAL ABD HAK ET M^{elle} . GHLIB IMENE et M^r.OMARI MOHAMED .**

Je remercie également tous mes amis et sur tout ma chère **Amel** tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Grâce au dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

À mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, Grâce à vous que je suis là, et Grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

À ma cher maman et mon cher frère el hadj et a ma belle sœur M

Je leurs souhaite tout le bonheur du monde et je leurs dit : « Merci »

À tout les membres de ma famille et sur tout ma cher Amouna et a tout les petit anges de la famille

FATMA.

Sommaire

Introduction générale

<i>Chapitre I : Etude de la génération du GaAs</i>

I.1 Introduction	01
I.1 Structure cristalline	02
I.3. Structure de bande	03
I.4. Propriétés du GaAs	04
I.4.1. Propriétés électrique.....	05
I.4.2. Propriété optique	07
I.5. Les principaux avantages et les domaines d'application des GaAs	08
I.5.1. Les principaux avantages des Ga As	08
I.5.2. Domaine d'application	09
I.6. Les différentes techniques du dépôt de couche mince	10
I.6.1. Dépôt sous vide	11
I.6.2. La pulvérisation cathodique	13
I.6.3. Dépôt par ablation laser	14
I.6.4. Épitaxie	15
Dépôt chimique en phase vapeur	16
I.6 Conclusion	17
Références	18

Chapitre II : Model physique d'une croissance de GaAs

NOMENCLATURE	
II.1.Introduction	20
II.2.Concept de milieu continu et modèle fluide.....	20
II.2.1 Fluide parfait	21
II.2.2 Fluide réel	21
II.2. 3. Fluide compressible	21
II.2.4 Fluide incompressible	21
II.3.Modèle Physique	22
II.3.1.Equations de continuité.....	22
II.3.1.2. Equation de transfert de quantité de mouvement d'espèce neutre	23
II.3.1.3.Les équation de Navier-stokes d'un fluide compressible.....	23
II .3.1.3.a. Equation de conservation de la masse	23
II .3.1.3.b. Equation de conservation de la quantité de mouvement du gaz	24
II.3.1.4 .Equation de chaleur	24
II.5.2. Condition aux limites	25
II.5.1. Production des espèces chimique pendant l'écoulement du gaz	27
II.6. Procédure de résolution.....	28
II.7.Le logiciel COMSOL	30
II.8. Conclusion	32
Références	33

***Chapitre III : Résultat de la modélisation la croissance d'arséniure
de gallium***

III.1. Introduction	34
III.2. Condition de simulation.....	34
III.3. Distribution de vitesse dans le réacteur.....	35
III.4.Distribution de la température.....	36
III.5. Distribution des espèce neutre produit dans le réacteur CVD	37
III.6.Etude paramétrique	40
III.5 Effet de la température du substrat.....	41
III.5 Effet de la vitesse d'écoulement.....	41
III.7.Conclusion.....	42
Conclusion générale	

Liste de figures :

Chapitre I :

Figure I-1 : GaAs l'état pur	01
Figure. I-2 Maille cristalline de l'arséniure de gallium.....	02
Figure. 1.3. Coupe des structures ZB et WZ formées en empilant différemment le même tétraèdre GaAs Les traits doubles représentent deux liaisons covalentes rentrant et sortant du plan de la figure. Pour chaque structure, deux tétraèdres dont les centres appartiennent à des plans A successifs sont entourés. d étant la distance entre plans Ga ou As successifs la période cristalline est de $3d$ pour la sphalérite et de $2d$ pour la wurtzite ...	3
Figure I-4 : Structure de bande de GaAs	4
Figure I-5: accordabilité d'un oscillateur paramétrique optique à base de GaAs à quasi-accord de phase en fonction de la longueur d'onde de pompage et pour différentes périodes d'orientation (gauche). Section révélée chimiquement d'un échantillon avec une structure périodique ($63 \mu\text{m}$) de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur (droite).....	7
Figure I-6 : Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	11
Figure I-7 : Schéma de principe de dépôt sous vide	13
Figure I-8 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	14
Figure I-9 : Schéma conventionnelle de l'ablation Lase	15
Figure I-10 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes	16

Chapitre II:

Figure II.1 : Schéma de domaine de modélisation comprend le réacteur CVD, et la surface du substrat).....	22
Figure II.2 : Résumé les étapes de résolution du modèle.....	11
Figure II.5: Maillage du domaine de résolution.....	31

Chapitre III:

Figure III-1 : Schéma du CVD.....	35
Figure III.2: Profil de la vitesse à l'intérieur du réacteur	35

Figure III.3 : Distribution spatiale de la température à l'intérieur du réacteur	36
Figure III. 4. Distribution spatiale de $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	37
Figure .III.5.Variation du terme source de $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ le long de l'axe central du réacteur	38
Figure .III.6. Variation de concentration de triméthyl-gallium (ligne noire) et le gallium Triéthyl-gallium (ligne rouge) le long de l'axe du réacteur	38
Figure. III.7. Distribution de la concentration d'arséniure dans le volume du Réacteur.	39
Figure .III.8.Variation de la concentration d'arséniure le long de la ligne centrale du réacteur.	
Schéma III.9 : Les processus de formation de GaAs.....	39
Figure.III.10.Effet de la température du substrat sur le taux croissance de GaAs sur la surface du substrat (coupure verticale du substrat).	40
Figure.III.11.Effet de la vitesse d'écoulement sur le taux croissance de GaAs sur la surface du substrat (coupure verticale du substrat).	42

Introduction Générale

Un nombre considérable de travaux ont été consacré ces dernières années à la technologie et aux propriétés électriques des GaAs [1]. Ces matériaux permettent notamment de réaliser tous les « émetteurs » performants (diodes laser, LEDs,.....) que nous connaissons aujourd'hui. L'arséniure de gallium est parmi ces composés chimiques de formule brute GaAs appartenant à la famille des semi-conducteurs III-V qui est utilisé pour réaliser des composants micro-onde des composants optoélectroniques, des diodes électroluminescentes dans l'infrarouge ou des cellules photovoltaïques. L'essentiel du gallium est utilisé en alliage avec l'arséniure [2].

L'arséniure de Gallium (GaAs) peut être élaboré par le procédé de dépôt en phase vapeur chimique (CVD). Cette méthode permet de former des couches minces solides non volatiles sur un substrat, par des réactions chimiques avec des gaz.

La modélisation et la simulation du procédé (CVD) est un outil de compréhension des phénomènes physiques couplés et permet la conception de nouveaux procédés et l'optimisation de procédés existants. La modélisation de ce procédé rassemble plusieurs voies physico-chimiques de complexité variable, Il est ainsi possible de simuler précisément la répartition de la température et la distribution de concentration ; et de comprendre la croissance des couches minces. Dans ce contexte, le but de notre travail est la simulation de la croissance de GaAs par le procédé (CVD) afin de déterminer la cartographie de la vitesse d'écoulement, la température et les concentrations de différentes espèces chimiques produites par la décomposition du mélange gazeux $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{AsH}_3$ ainsi que le taux de croissance de GaAs . Dans cet objectif nous avons organisé le mémoire de la manière suivante :

Le premier chapitre présente une généralité sur l'arséniure de gallium, ses propriétés et ses applications.

Dans le deuxième chapitre, au début nous présentons le modèle mathématique qui décrit la croissance du GaAs et qu'est basé sur la résolution des équations de Navier-stokes couplées aux équations de continuités et l'équation de chaleur. En fin une brève description du logiciel COMSOL que nous avons utilisé pour la résolution de ce système d'équations couplées.

Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats obtenus par la modélisation de la croissance d'arséniure de gallium (le taux de croissance de GaAs) et les paramètres qui influent sur le taux de croissance tels que la vitesse de l'écoulement la température du substrat, la longueur du substrat et sa rotation.

Référence

[1] : Analyse des transistors à effet de champ MESFET GaAs par GUIZA Douadi 2009

[2] : *www.wikipedia.hse-rohs.oeko.info/...Arsenic/Arsenic_Gallium_Arsen*

I.1. Introduction :

Dans tous les pays, les télécommunications sont une priorité incontournable. Le développement de la recherche et de l'industrialisation a permis à un large public d'accéder aux moyens modernes de communication. Telles que les applications civiles comme les télécommunications par satellites, les téléphonies mobiles, les transmissions de données.

Et les études développées dans le cadre de nouveaux marchés militaires et civils comme l'électronique hyperfréquence.

Cette évolution est essentiellement dirigée vers le choix de nouvelles technologies ,autorisant en particulier des densités de puissance importantes et l'optimisation des composants actifs, intégrés dans de nombreux systèmes et aussi gallium est utilisé en alliage avec l'arsenic.

C'est pour cela un nombre considérable de travaux a été consacré ces dernières années à la technologie et aux propriétés électriques des GaAs. [1-2-3]

L'arséniure de gallium est un composé chimique de formule brute GaAs appartenant à la famille des semi-conducteurs III-V ,utilisé pour réaliser des composants micro-onde, des composants optoélectroniques, des diodes électroluminescente dans l'infrarouge ou des cellules photovoltaïques.



Figure I.1 :GaAs a l'état pur

I.2. Structure cristalline :

L'arséniure de gallium possède une structure cristalline de type blende. Si l'on considère que les atomes de gallium suivent une structure de type cubique à faces centrées (CFC), les atomes d'arsenic occupent quant à eux 4 des 8 sites tétraédriques de cette maille

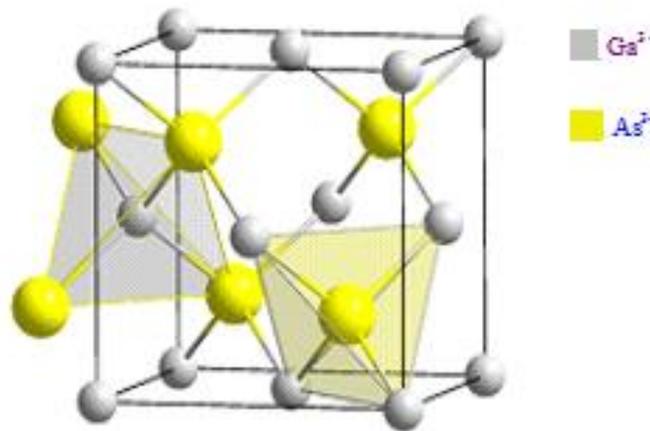


Figure. I.2. Maille cristalline de l'arséniure de gallium

L'arséniure de gallium GaAs est, comme tous les semi-conducteurs III-V, formé d'un nombre égal d'atomes des colonnes III (Ga) et V (As) du tableau périodique.

La maille élémentaire de la structure cristalline est un tétraèdre régulier constitué d'un atome Ga entouré de 4 atomes As, ou inversement. Une liaison ion-covalente s'établit entre chaque atome et ses 4 premiers voisins. La structure cristalline est un empilement périodique de plans parallèles constitués alternativement d'atomes Ga ou As, les plans de type $\{111\}$. Il existe quatre familles équivalentes de ce type de plans, d'orientations différentes désignées par les plans (111) A, (111) B.

Quand ces cristaux présentent une surface libre (facette) de type $\{111\}$, celle-ci tend à contenir le moins de liaisons coupées possible. Les tétraèdres sont donc coupés à hauteur de l'unique liaison normale aux plans $\{111\}$ et non pas au niveau des trois liaisons inclinées. Ainsi, une surface de normale extérieure $[111] B$ sera un plan (111)B et une surface de normale extérieure $[111]A$ un plan (111)A. Des réarrangements atomiques ou « reconstructions de surface » sont cependant possibles.

Deux structures cristallines correspondent à cette description. La structure de loin la plus courante pour GaAs, comme pour la plupart des composés III-V, est de symétrie cubique. C'est la structure sphalérite, ou blende de zinc (ici notée ZB). Les tétraèdres de centre Ga y sont tous orientés de la même façon

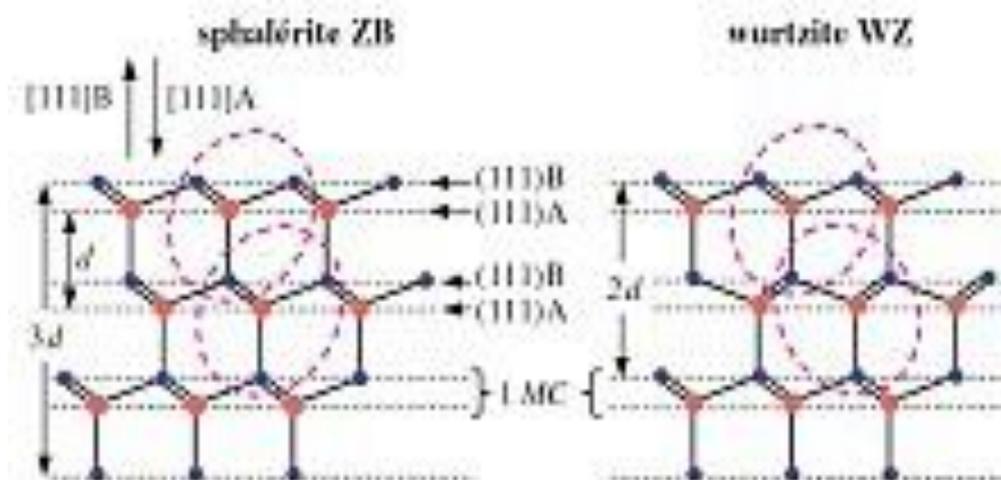


Figure I.3. Coupe des structures ZB et WZ formées en empilant différemment le même tétraèdre GaAs. Les traits doubles représentent deux liaisons covalentes rentrant et sortant du plan de la figure. Pour chaque structure, deux tétraèdres dont les centres appartiennent à des plans A successifs sont entourés. d étant la distance entre plans Ga ou As successifs, la période cristalline est de $3d$ pour la sphalérite et de $2d$ pour la wurtzite.

I.3. Structure de bande de GaAs :

Pour le GaAs, le maximum de la bande de valence est en $K=0$ et celle-ci est doublement dégénérée avec deux branches $E=f(K)$ confondues au centre de la zone de Brillouin (Figure I-3). Les deux bandes décrivent la disposition de porteurs de masses effectives différentes, la masse des trous lourds est de $0,68m_0$, celle des trous légers est de $0,12m_0$ où m_0 est la masse de l'électron au repos. Une troisième branche de la bande de valence est abaissée par rapport aux deux premières d'une énergie Δ , égale à $0,33$ eV.

La bande de conduction présente, au centre de la zone de Brillouin ($K=0$) un minimum non dégénéré, qui est une vallée à symétrie (Γ) appelée vallée centrale. Il existe également

d'autres minima à des niveaux d'énergie plus élevée, les 4 vallées à symétrie L dans la direction $\langle 111 \rangle$ et les directions équivalentes. Cette propriété est en partie responsable de certaines caractéristiques des phénomènes de transport dans le semi-conducteur GaAs.

L'arséniure de gallium étant un composé à gap direct, les transitions électriques les moins énergétiques entre la bande de valence et la bande de conduction peuvent se faire avec conservation du vecteur d'onde K (sans l'intervention des phonons).
 varie avec la température. $E_g = 1.43\text{eV}$ à 300K et 1.51eV à 77K.

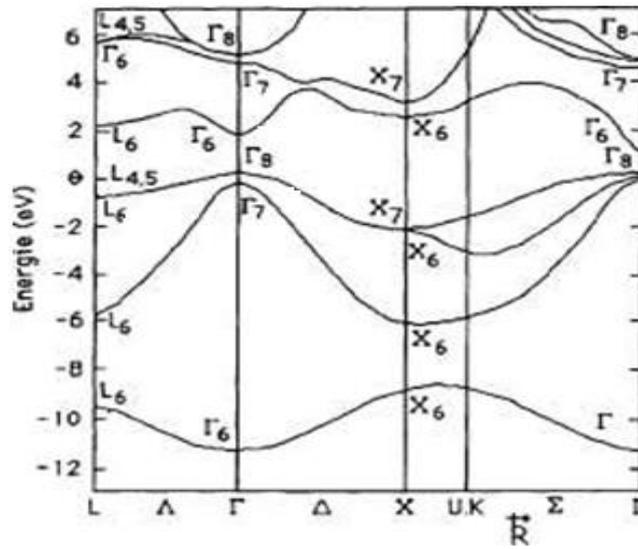


Figure .I.4 .Structure de bande de GaAs

GaAs		
Température	300K	77K
$\Delta E_g (eV)$	1,43	1,51
$\lambda (\mu_m)$	0,87	0,82
$\Delta E_{\Gamma L}(eV)$	0,33	0,54
$\Delta E_{\Gamma X}(eV)$	0,48	0,76
$m_{e\Gamma^*} / m^0$	0,063	0,067
m_{eL^*} / m^0	0,22	0,22
m_{eX^*} / m^0	0,58	0,58

Tableau I.1: Paramètres de la bande de conduction dans GaAs dans différentes températures

I.4. Propriétés du GaAs:

Nous citons quelques Propriétés physiques

I.4.1. Propriétés électriques du GaAs:

La structure de bande directe du GaAs, lui confère des propriétés électroniques intéressantes :

1) Il se prête facilement à la réalisation de diodes Schottky de hauteur de barrière élevée à partir de métaux divers qui rendent possible la fabrication de transistors à effet de champ à jonction métal-semi-conducteurs.

2) Les propriétés de transport électronique du GaAs sont remarquables : mobilité très élevée ($8000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un matériau peu dopé), vitesse de saturation élevée ($2 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$) obtenue pour un champ électrique trois fois plus faible que pour le silicium. Ces propriétés garantissent l'obtention de vitesses de commutation élevées sous de faibles consommations [Tableau II].

3) De par sa grande largeur de bande interdite, le GaAs peut être obtenu sous forme d'un Semi-isolant de haute résistivité (10^7 à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$). L'épitaxie ou l'implantation de la couche active dans ce semi-isolant, permet d'assurer l'isolation inter dispositif et ainsi, d'offrir des capacités parasites entre les dispositifs et le plan de masse extrêmement faibles

	Symbole	Unités	Valeur
Structure cristalline			Zinc Blende
Paramètre cristallin	a	Å	5,63
Masse molaire	M	g.mole ⁻¹	144,63
Masse volumique	ρ	g.cm ⁻³	5,32
Nombre atomes par ar unité de volume	N	cm ⁻³	4,4.10 ²²
Hauteur de la Bande Interdite	E _g	eV	1,42
Densité effective d'états dans la Bande de Conduction	N _c	cm ⁻³	4,7.10 ¹⁷
Densité effective d'états dans la Bande de Valence	N _v	cm ⁻³	7,0.10 ¹⁸
Mobilité des électrons	M _n	cm ² .v ⁻¹ .s ⁻¹	8,5.10 ³
Mobilité des trous	M _p	cm ² .v ⁻¹ .s ⁻¹	4,0.10 ²
Vitesse de saturation des électrons	V _{sn}	cm.s ⁻¹	1.10 ⁷
Constant diélectrique relative	Er		12.9
Champ de claquage	E _{av}	kV. cm ⁻¹	3.10 ²
Affinité électronique	χ _s	eV	4.07
Coefficient de dilatation thermique	α _l	K ⁻¹	6,86.10 ⁻⁶
Chaleur spécifique	C	J.g ⁻¹ .K ⁻¹	0.35
Conductivité thermique	λ	W.cm ⁻¹ .K ⁻¹	0.46
Température de fusion	T _f	° C.	1240

Tableau I.2.: Données numériques de l'arséniure de gallium (GaAs : 300 K)

I.4.2 .Propriétés optiques :

Les sources cohérentes de rayonnement dans l'infrarouge moyen peuvent être utiles à de nombreuses applications civiles et militaires exploitant les bandes de transmission atmosphériques, ou, à l'opposé, les bandes d'absorption d'un grand nombre de molécules. Les matériaux optiques non linéaires jouent un rôle clé dans la réalisation de ces sources dans la mesure où ils permettent de convertir en fréquence le rayonnement laser issu de sources matures et puissantes émettant dans le proche infrarouge (1 à 2 μm).

L'Arséniure de Gallium (GaAs) possède d'excellentes propriétés pour la conversion de fréquence et constitue probablement l'un des matériaux non linéaires les plus attractifs pour l'infrarouge moyen. Il combine en effet un coefficient optique non linéaire d'ordre 2 élevé une gamme de transparence appropriée (1-16 μm), et d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques [4]. Si son caractère optique isotrope interdit la réalisation de l'accord de phase par biréfringence, il est possible de recourir à la technique du quasi-accord de phase pour exploiter au mieux ses propriétés non linéaires. Le quasi-accord de phase consiste en pratique à inverser périodiquement l'orientation du cristal pour changer le signe du coefficient non linéaire et à rétablir la bonne relation de phase.

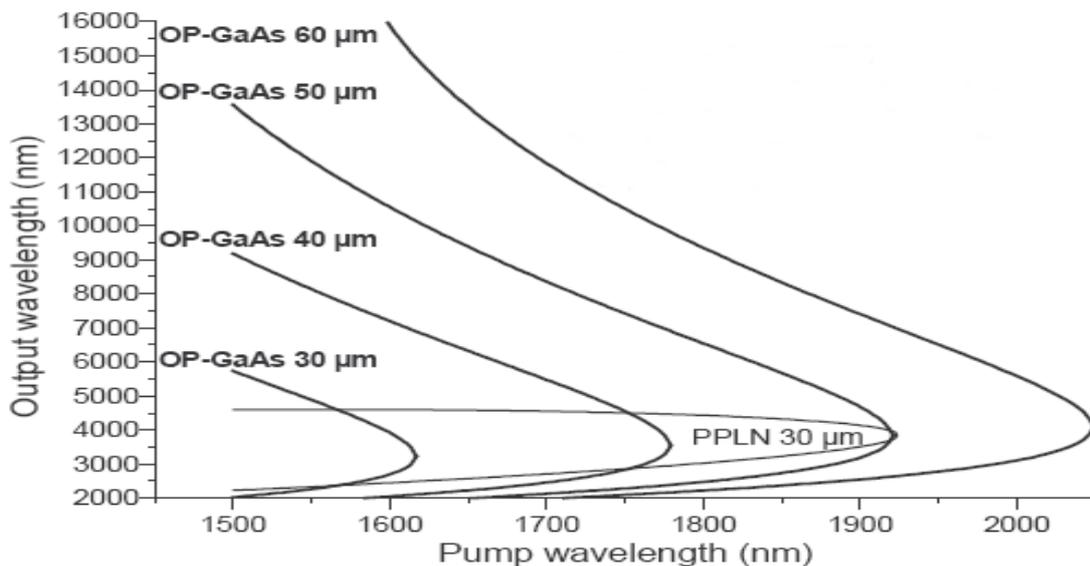


Figure. I.5. accordabilité d'un oscillateur paramétrique optique à base de GaAs à quasi-accord de phase en fonction de la longueur d'onde de pompage et pour différentes périodes d'orientation (gauche). Section révélée chimiquement d'un échantillon avec une structure périodique (63 μm) de 500 μm d'épaisseur (droite).

I.5. Les avantages et les domaines d'application de l'arséniure de gallium:

Vue l'intérêt de l'arséniure de gallium et de ces propriétés physique intéressantes on cite ces principaux avantages et les domaines d'application.

I.5.1 Les principaux avantages des arséniures de gallium:

- leur propriété semi-isolante (substrat SI) permet la fabrication de circuits intégrés hyperfréquences,
- leur résistance aux radiations,
- leur capacité à travailler à plus haute température que le silicium standard, ce qui est important pour les applications militaires,
- leurs performances vitesse/consommation nettement supérieures à celles des calculateurs utilisant des circuits en silicium (applications numériques),
- leur très vaste domaine de fréquences couvert puisqu'il s'étend de 1 GHz à plus de 100 GHz.

Ce dernier aspect est fondamental, parce que les composants à base de silicium sont actuellement limités à une fréquence inférieure à quelques GigaHertz, arrivant même actuellement à concurrencer avec succès les composants GaAs pour certaines applications entre 1 et 3 GHz en raison de leur moindre coût. Cette concurrence est de plus en plus menaçante pour le GaAs avec l'apparition de la filière silicium-germanium (SiGe) dont le domaine de fréquences est identique. En parlons toujours de l'arséniure de gallium lorsque l'on évoque la filière III-V

La raison en est que la filière GaAs est la seule filière hyperfréquence dont la technologie soit actuellement mature pour des réalisations au niveau industriel. Cette maturité et son développement a donc permis d'aboutir à des coûts de production abordables, qui restent cependant largement supérieurs à ceux de la filière silicium. L'arséniure de gallium est donc parfaitement approprié à la réalisation de circuits hyperfréquences. On peut classer ces circuits par type :

Les circuits bas niveau :

- Amplification faible bruit,
- Fonction de contrôle,

➤ **Commutation, etc.**

Les circuits de puissance : on peut citer parmi les applications que nous allons évoquer par la suite, le domaine des télécommunications pour les composants discrets, et le balayage électronique radar pour les circuits intégrés micro-ondes.

Les circuits numériques : pour toutes les applications qui étaient couvertes jusqu'à présent par des circuits intégrés bipolaires silicium.

I.5.2. Domaine d'application :

➤ **L'automobile :**

Pour la plupart des applications automobiles, l'utilisation du GaAs sera probablement incontournable : dispositifs anti-collision, capteurs de vitesse pour systèmes ABS (Anti Blocking System), péage en route, etc. De ce fait, le marché automobile pourrait s'ouvrir plus tôt qu'il n'était prévisible il y a quelques années : en effet chez Daimler-Benz, les véhicules Mercedes devraient être équipés d'un système anti-collision tout prochainement

➤ **Le téléphone portable :**

L'évolution du marché des téléphones portables est plus difficile à estimer : en effet, si la génération actuelle type GSM n'utilise que peu de composants GaAs, la nouvelle génération en préparation, dont la fréquence a été normalisée à 1,8 GHz en Europe, pourrait en utiliser sensiblement plus ; mais une partie des experts interrogés sur ce point considèrent que le GaAs est plus intéressant que le Silicium pendant une durée limitée de l'ordre de cinq ans. L'élément déterminant pour la percée du GaAs dans ce domaine des télécommunications est donc l'introduction suffisamment rapide sur le marché du téléphone portatif de la nouvelle génération (à 1,8 GHz). Si celle-ci est retardée, les composants GaAs verront diminuer leur avantage de faible consommation au profit des composants silicium moins chers qui accèderont prochainement à un niveau de performance voisin de celui de leur homologue GaAs pour les fréquences inférieures à 3 GHz.

➤ **Le militaire :**

L'importance quantitative du marché militaire est essentiellement liée aux programmes de radars à antenne active : en effet, les autres applications militaires de l'arséniure de gallium, telles que les équipements de guerre électronique, de communication et de navigation ne

conduisent pas à des quantités significatives de composants. La disponibilité de ces technologies est toutefois stratégique pour ces dernières.

On peut donc estimer que le marché militaire du GaAs restera très limité au cours de la prochaine décennie on peut dire que le marché militaire du GaAs restera quantitativement faible, même s'il est stratégiquement important, et que le marché civil pourrait reposer plus, à moyen terme, sur la réussite des applications automobiles que sur la nouvelle génération de téléphones portatifs dont la fréquence de fonctionnement permettra rapidement l'utilisation du Silicium. Cependant, le marché induit par les applications "téléphone portatif" devrait avoir un impact favorable sur celui des composants GaAs.

➤ **Les cellules photovoltaïques :**

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules de type "III.V" dont le composant principal est l'arséniure de gallium (rendement de l'ordre de 18 à 25%). De l'autre côté, les cellules multijonction (de type GInP/GaAs/Ge) qui constituent les cellules les plus efficaces (rendement de l'ordre de 32%) mais présentent un coût de mise en forme très élevé. [5-6]

I.6. Les différents techniques du dépôt de couche mince :

Vu l'intérêt des dépôts de couches minces nous citons les différents techniques du dépôt

La technique de dépôt de films minces par pulvérisation, communément appelée PVD, pour Physical Vapor Deposition, est l'un des procédés plasmas le plus utilisé dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques. Cette technique présente plusieurs variantes : la pulvérisation réactive, la pulvérisation magnétron ou encore la pulvérisation ionisée, voire une combinaison de ces trois variantes.

La terminologie PVD est couramment utilisée par abus de langage pour désigner la technique de pulvérisation magnétron, qui associe la technique de pulvérisation à un champ magnétique intense au niveau de la cible pulvérisée, et permet ainsi de maintenir un plasma de pulvérisation à des pressions faibles de l'ordre du mTorr.

La technique PVD diffère du dépôt chimique en phase vapeur par la provenance des espèces qui vont constituer le film mince : celles-ci sont issues d'une source solide ou liquide et non d'un gaz. De plus, leur pression de vapeur est bien inférieure à la pression de dépôt. Le dépôt de films minces par la technique PVD consiste à extraire de manière énergétique des atomes d'une cible solide et à les redéposer sur une surface mise sur leur trajectoire après leur

extraction.

Typiquement, les procédés PVD mettent en jeu des atomes individuels ou des petits clusters d'atomes, qui ne sont pas normalement présents en phase gazeuse. Ces atomes sont éjectés de la source solide, puis transitent dans la phase gazeuse avant de rencontrer la surface solide du substrat et participer à la formation d'un film mince. [7-8]

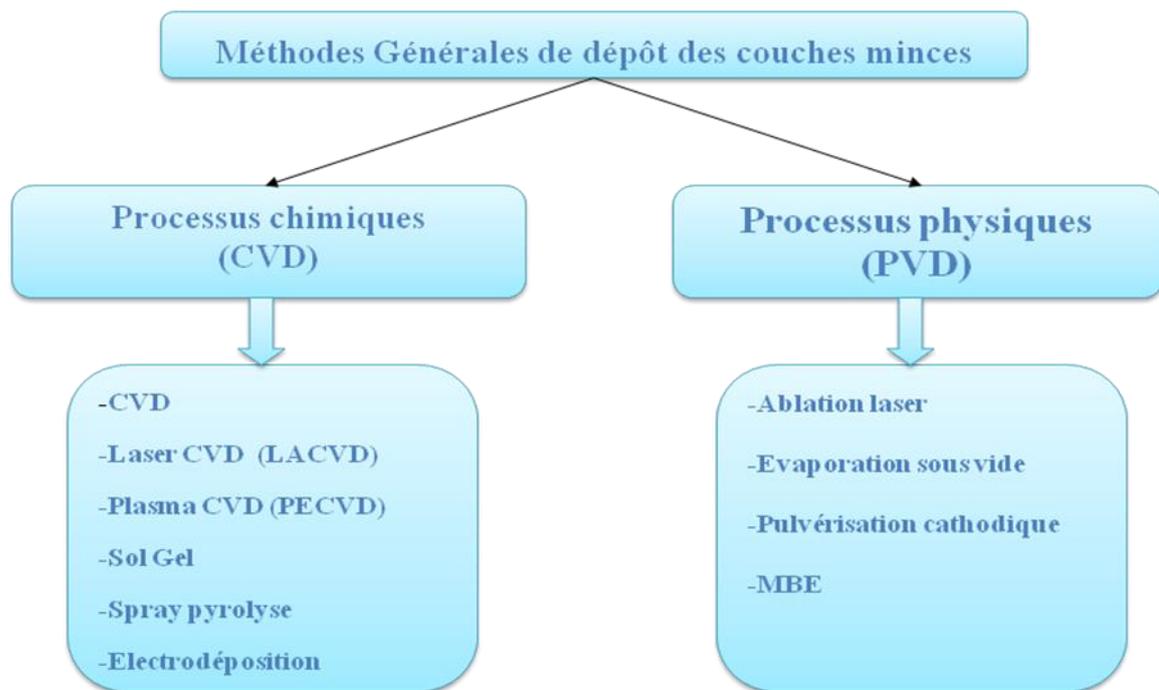


Figure I.6. Classification des procédés de dépôt de couches minces

I.6.1. Dépôt sous vide :

Le dépôt sous vide est une technique de fabrication de couche mince : on cherche à déposer une couche de métal (la plupart du temps) sur une lame de substrat solide [9]

Principe :

On y utilise le principe physique qui veut que, à très basse pression, les molécules (généralement monoatomiques) de vapeur d'un métal se déplacent avec très peu de risque de collision avec d'autres molécules : le gaz métallique se trouve projeté sur le substrat sans être freiné par les phénomènes de diffusion, et sans risque d'oxydation². La couche obtenue est ainsi très pure et très régulière. Le métal est chauffé au-dessus de sa température de fusion, mais loin de sa température d'ébullition sous pression normale.

Le métal à déposer est placé dans un creuset en tungstène (dont la température de fusion est extrêmement élevée, 3400°C), lui-même placé sous la lame de substrat solide. Le tout est recouvert d'une cloche de verre à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression.

Une pompe turbo moléculaire (dite turbo) permet d'atteindre des pressions infimes (de l'ordre du centième de pascal).

On fait alors circuler un courant électrique très intense dans le creuset (de l'ordre de la centaine d'ampères, variable selon la température désirée) ce qui a pour effet de chauffer le creuset (par effet Joule). Le métal fond, se vaporise, et se dépose sur la lame de substrat qui est à une température moins élevée. Un cristal piézoélectrique (éventuellement refroidi par un courant d'eau froide) permet de mesurer l'épaisseur de la couche déposée. [9-10]

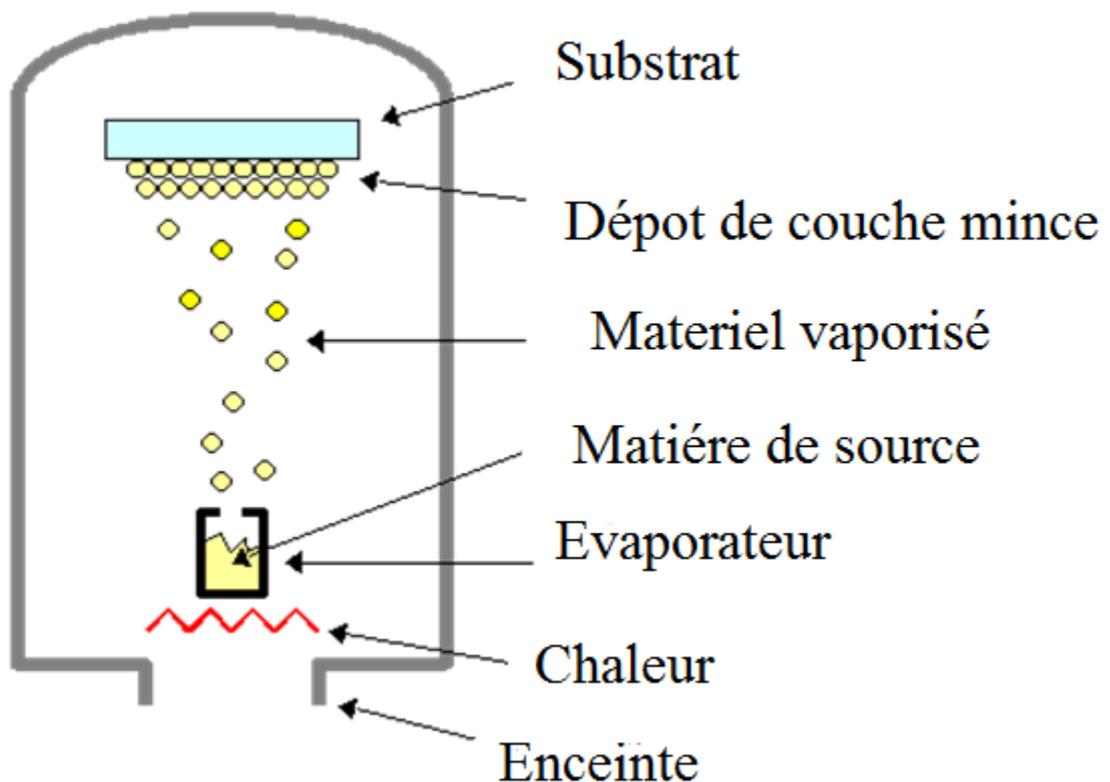


Figure.I. 7. Schéma de principe de dépôt sous vide

I.4.2.La pulvérisation cathodique :

Est une méthode de dépôt de couche mince. Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source

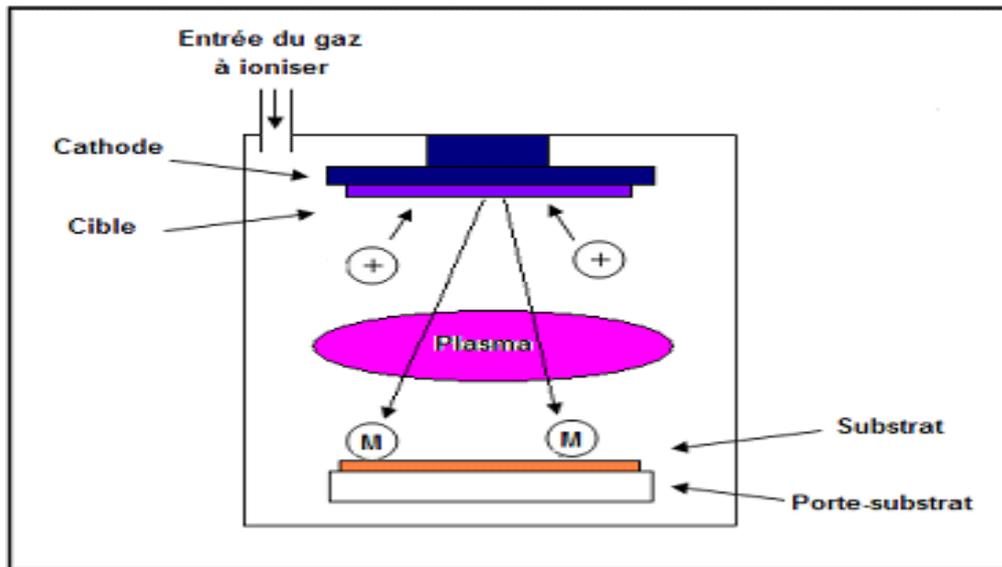


Figure.I.8. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

I.6.3. Dépôt par ablation laser :

L'ablation laser est une technique de dépôt de couches minces. Elle permet d'obtenir des films de meilleure qualité que ceux obtenus avec d'autres méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique ou bien encore par le procédé sol-gel.

La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé (UV et non IR pour éviter de surchauffer le matériau) sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser.

Plus l'impact est court, mieux c'est. C'est l'une des applications des lasers femto secondes. En effet, un impact trop long (à 20ns l'effet est marqué) chauffe la cible et crée une légère évaporation, ce qui est défavorable.

Cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui impose de travailler avec des échantillons de petites dimensions. [11]

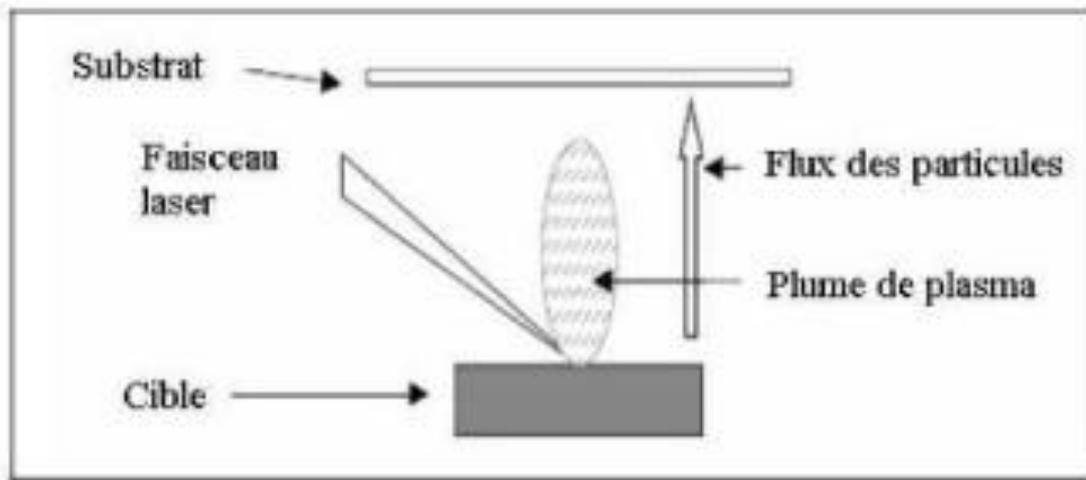


Figure I.9. Schéma conventionnelle de l'ablation Laser

I.6.4.Épitaxie :

L'épitaxie est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. On distingue l'homo-épitaxie, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et l'hétéro-épitaxie, dans laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes

Étymologiquement, « épi » en grec signifie « sur » et « taxis », « arrangement ».[12]

Principe :

L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces (quelques nanomètres d'épaisseur). On utilise pour cela une surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat, sur lequel seront déposés d'autres atomes. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal que l'on veut obtenir.[13-14]

Il existe plusieurs techniques d'épitaxie :

- l'épitaxie par jet moléculaire ;
- l'épitaxie en phase liquide, dont :
 - la méthode de Czochralski ;
 - la méthode de Bridgman-Stockbarger ;
- l'épitaxie en phase vapeur,
- l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques

Parmi ces méthodes, on s'intéresse dans le présent travail à la méthode du dépôt chimique en phase vapeur:

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique, initiée par des précurseurs sous forme gazeuse, dans un réacteur sous vide. La réaction est thermiquement activée par le chauffage du substrat. Le principal avantage de cette technique est la rapidité de mise en oeuvre pour l'obtention des couches minces, et cela à des températures relativement basses. Le principal inconvénient de cette technique est la lourdeur des équipements, ce qui rend la synthèse des couches minces assez onéreuse. De plus, on ne peut traiter que des petites surfaces de l'ordre du centimètre carré.

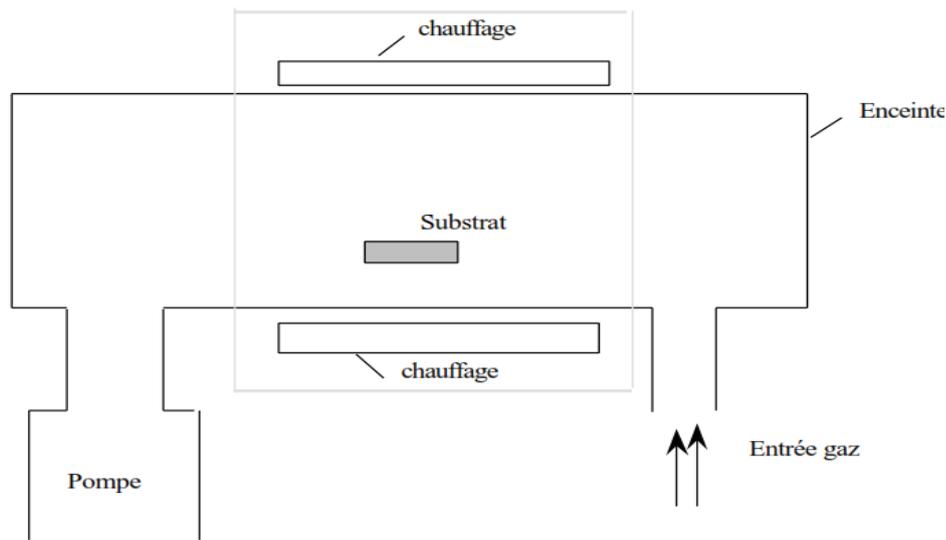


Figure I.10. Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [15].

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.

On obtient des couches de bonne qualité, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [16], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils sont souvent

contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore,...). Tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD, et le système de dépôt est une mise en oeuvre relativement lourde.

I.7. Conclusion

Ce premier chapitre, nous a permis de faire le point sur la production de l'arsenic de gallium, où nous avons présenté brièvement :

- Les propriétés physico-chimiques de l'arsenic de gallium,
- Les propriétés optiques de l'arsenic de gallium,

Cette étude bibliographique nous a permis aussi de comprendre le processus de développement de l'arsenic de gallium comme la subdivision de l'espace en deux zones, la première distribution des espèces chimiques ou les réactions chimiques et la seconde zone dite le taux de croissance, cette compréhension nous a aidé à mettre au point la modélisation mathématique de cette croissance dans le chapitre II.

Les références bibliographiques

- [1] : C. Azizi, J. Graffeuil et P. Rossel « Le transistor à effet de champ à grille Schottky au GaAs : analyse et modèle mathématique du fonctionnement avec la grille en polarisation directe » Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes du C.N.R.S, Toulouse, France Rev. Phys. Appl. (Paris) 16, 303-315 (1981)
- [2]: Hervé EUSÈBE « Étude théorique et expérimentale de la génération térahertz par photocommutation dans des composants en GaAs basse température » thèse de doctorat Université de Savoie 10 décembre 2004
- [3]: C.Azizi, Benbouza, Khemissi, Merabtine " Influence des paramètres technologiques les caractéristiques I-V du transistor MESFET GaAs à grille courte" Sciences et technologie B- N° 24 Décembre 2005
- [4]: L.A. Gordon, G.L. Woods, R.C. Eckardt, R.R. Route, R.S. Feigelson, M.M. Fejer, and R.L. Byer, "Diffusionbonded stacked GaAs for quasi-phase-matched second-harmonic generation of a carbon dioxide laser", Electron. Lett. **29**, 1942-1944 (1993).
- [5]: Loïc BAILLY « cellules photovoltaïques organiques souples a grande surface » thèse de doctorat université bordeaux soutenue septembre 2010
- [6] : Malika MADANI « Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couches minces » thèse de magister Université abou-bakr belkaid de tlemcen Soutenue en 2006.
- [7] : Julien TRANCHANT « Etude de couches minces deposees par pulverisation magnetron post-ionisee pour l'ingenierie de contraintes – Cas du MoCr et de Nano-Canaux de Carbone » thèse de doctorat université de Nantes soutenue Le 5 Novembre 2007.
- [8] : Boudrifa ouassila these de «me canisme de formation de couches minces de fer- nickel obtenues par pvd » MAGISTER sciences Université F. Abbas de Sétif soutenue nov. 2010.
- [9]: Said BENRAMACHE « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium » Thèse de doctorat Université Mohamed Khider – Biskra Soutenue le 13/12/2012.
- [10] A. Hafdallah, F. Ynineb, W. Daranféd, N. Ataf et M.S. Aida, Revue « Nature et Technologie ». n° 06/Janvier 2012. Pages 25 à 27.
-

- [11] : Wikipedia® est une marque déposée de la Wikimedia Foundation, Inc., organisation de bienfaisance régie par le paragraphe 501(c)(3) du code fiscal des États-Unis
- [12]: Royer, L. : Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 51 (1928) 7-159.
- [13]: Royer, L. : De l'épitaxie ; quelques remarques sur le problèmes qu'elle soulève. Bull. Soc. franç. Minér. Crist. 77 (1954) 1004-1028
- [14] : Adel Taabouche « Contribution a l'étude structurales et micro structurales de films ZnO obtenus par ablation laser » Magister Université Mentouri Constantine soutenu 2010
- [15]: Patnck Carey «plasma enhanced chemical vapour deposition of thin carbqn jejlms» Master of Engineering School of Electronic Engineenng,Dublin City Umversity September 1989.
- [16] Chen Bao-qing La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois) (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990)

Introduction

La simulation numérique est un outil très utilisé en physique des plasmas. Il est effet en général compliqué (il est difficile) de monter des expériences de laboratoire. La simulation est une sorte d'expérience numérique : grâce à un code numérique, on résoudra les équations qui décrivent la physique du système, on discrétise ces équations (on résoudra le problème sur une grille et à des temps discrets), on fixe des conditions aux limites. Sur les résultats de la simulation on réalise un certain nombre de diagnostics qui permettent d'analyser les phénomènes physiques.

Dans ce chapitre nous donnerons des notions de base sur les écoulements des fluides ainsi que le modèle dont se base notre travail de simulation.

II.2. Concept de milieu continu et modèle fluide

Un fluide est considéré comme étant une substance formé d'un grand nombre de particules matérielles, très petites et libres de se déplacer les unes par rapport aux autres. C'est donc un milieu matériel continu, déformable, sans rigidité et qui peut s'écouler. Les forces de cohésion entre particules élémentaires sont très faibles de sorte que le fluide est un corps sans forme propre qui prend la forme du récipient qui le contient, par exemple: les métaux en fusion sont des fluides qui permettent par moulage d'obtenir des pièces brutes de formes complexes.

On insiste sur le fait qu'un fluide est supposé être un milieu continu : même si l'on choisit un très petit élément de volume, il sera toujours beaucoup plus grand que la dimension des molécules qui le constitue. Par exemple, une gouttelette de brouillard, aussi petite soit-elle à notre échelle, est toujours immense à l'échelle moléculaire. Elle sera toujours considérée comme un milieu continu. Parmi les fluides, on fait souvent la distinction entre liquides et gaz. Les fluides peuvent aussi se classer en deux familles relativement par leur viscosité. La viscosité est une de leur caractéristique physico-chimique qui définit le frottement interne des fluides. Les fluides peuvent être classés en deux grandes familles :

La famille des fluides "newtoniens" (comme l'eau, l'air et la plupart des gaz) et celle des fluides "non newtoniens" (quasiment tout le reste... le sang, les gels, les boues, les pâtes, les suspensions, les émulsions...). Les fluides "newtoniens" ont une viscosité constante ou qui ne peut varier qu'en fonction de la température. La deuxième famille est constituée par les fluides

"non newtoniens" qui ont la particularité d'avoir leur viscosité qui varie en fonction de la vitesse et des contraintes qu'ils subissent lorsque ceux-ci s'écoulent. [1].

Les fluides newtoniens sont classés comme suit :

- Fluide parfait
- Fluide réel
- Fluide incompressible
- Fluide compressible

II.2.1 Fluide parfait

Un fluide parfait est un fluide à l'intérieur duquel les forces de cohésion sont nulles. L'eau est plus proche de la définition d'un fluide parfait que l'huile.[2]

II.2.2 Fluide réel

Contrairement à un fluide parfait, qui n'est qu'un modèle pour simplifier les calculs, pratiquement inexistant dans la nature, dans un fluide réel les forces tangentielles de frottement interne qui s'opposent au glissement relatif des couches fluides sont prises en considération. Ce phénomène de frottement visqueux apparaît lors du mouvement du fluide.

C'est uniquement au repos, qu'on admettra que le fluide réel se comporte comme un fluide parfait, et on suppose que les forces de contact sont perpendiculaires aux éléments de surface sur lesquels elles s'exercent. La statique des fluides réels se confond avec la statique des fluides parfaits.

II.2.3. Fluide compressible

Un fluide est dit compressible lorsque le volume occupé par une masse donnée varie en fonction de la pression extérieure. Les gaz sont des fluides compressibles.

Par exemple, l'air, l'hydrogène, le méthane à l'état gazeux, sont considérés comme des fluides compressibles.

II.2.4 Fluide incompressible

Un fluide est dit incompressible lorsque le volume occupé par une masse donnée ne varie pas en fonction de la pression extérieure. Les liquides peuvent être considérés comme des fluides incompressibles (eau, huile, etc.)[1-3]

II.3.Modèle Physique

II.3.1.Equations de la dynamique des fluides

Les axiomes fondamentaux de la dynamique des fluides sont les lois de conservations comme la conservation de la masse (aussi appelée équation de continuité), la conservation de la quantité de mouvement (plus connue sous le nom de seconde loi de Newton), et la conservation de l'énergie. Ils constituent la base de la mécanique newtonienne.

Les équations les plus importantes sont les équations de Navier-Stokes, qui sont des différentielles on décrivant le mouvement des fluides. Ces équations, lorsqu'elles ne sont pas simplifiées n'ont pas de solutions analytiques et ne sont donc utiles que pour des simulations numériques. Ces équations peuvent être simplifiées de diverses manières ce qui rend les équations plus facile à résoudre. Certaines simplifications permettent de trouver des solutions analytiques à des problèmes de dynamique des fluides.[4]

Le système d'équations que nous allons utiliser dans ce modèle est basé sur les équations de Navier-Stokes non stationnaires appliquées à un mélange réactif couplée aux équations de continuités de chaque espèce et l'équation de chaleur.

Ces équations vont être adaptées au cas d'un réacteur CVD en rajoutant des termes sources d'origine chimique, thermique et de quantité de mouvement modélisant l'interaction de la surface de dépôt de GaAs avec l'écoulement de gaz neutre réactif. On considère qu'on y à l'état stationnaire. Le domaine à étudier et qui présente le réacteur est un rectangle de 40cm longueur et 10cm de hauteur au milieu du quel est posé un substrat (voir figure II.1). Ce rectangle est traversé par un écoulement d'air sec à la pression atmosphérique.

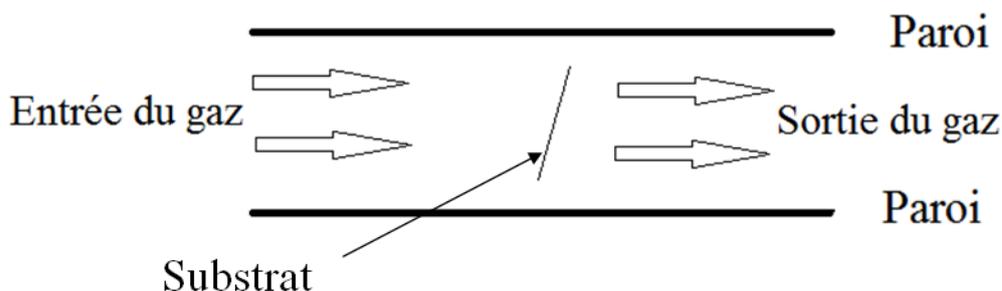


Figure II.1 : Schéma de domaine de modélisation comprenant le réacteur CVD, et la surface du substrat

II.3.1.1. Equation de continuité

La forme générale de l'équation de continuité est la suivante :

$$\nabla(J_i) = S_i \quad (\text{II. 1})$$

Où N_i et J_i représentent la densité et le flux de la i ème espèce. Le terme source est noté par S_i , Il est calculé comme étant le produit des taux de réaction avec les densités des espèces réactantes. La résolution des équations (II.1) donne les distributions spatiales des espèces générées par l'effet de la température. Pour résoudre ces équations, il est nécessaire de connaître le flux J_i et S_i .

II.3.1.2. Equation de transfert de quantité de mouvement d'espèce neutre

Nous supposons, pour l'équation de transfert de quantité de mouvement, l'approximation de dérive-diffusion [5]. Les équations de transfert de quantité de mouvement pour les particules neutres s'écrivent :

$$J_i = N_i V_g - D_i \nabla N_i \quad (\text{II. 2})$$

Où V_g est la vitesse d'écoulement du gaz; D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce.

Le flux des particules neutres s'écrit comme la somme d'un terme de diffusion $-D_i \nabla N_i$ et d'un terme de convection du gaz $N_i V_g$.

II.3.1.3. Les équations de Navier-Stokes d'un fluide compressibles

Les équations de Navier-Stokes sont les équations aux dérivées partielles décrivant le mouvement du gaz. Ces équations sont présentées par l'équation de bilan de densité de masse, l'équation de bilan de quantité de mouvement et l'équation de bilan de l'énergie (ou chaleur).

II.3.1.3.a. Equation de conservation de la masse

L'équation de conservation de la densité de masse totale d'un mélange gazeux s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho V_g) = 0 \quad (\text{II.3})$$

est la densité de masse et V_g la vitesse d'écoulement.

Cette équation est valable pour les écoulements incompressible et compressible. Bien que le gaz soit réactif, le second membre de l'équation (II.3) reste nul. Nous pouvons supposer que les réactions de décomposition du gaz n'affectent pas la concentration moyenne des molécules neutres.

II.3.1.3.b Equation de conservation de la quantité de mouvement du gaz

Après avoir fait le bilan de quantité de mouvement dans un volume élémentaire du gaz, nous obtenons l'équation de conservation de la quantité de mouvement suivante :

$$\nabla \cdot \left[-PI + \mu \left(\nabla V_g + (\nabla V_g)^T \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot V_g) I \right] + \rho (\nabla \cdot V_g) V_g = F \quad (\text{II.5})$$

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.5) modélisent respectivement les effets des forces de pression et des contraintes visqueuses sur l'écoulement.

Dans l'équation (II.5), P est la pression statique, μ est la viscosité

II.3.1.4. Equation de chaleur (de conservation énergie) :

L'équation de conservation de chaleur (énergie) s'exprime comme suivante :

$$\nabla \cdot (-k \nabla T + \rho C_p T V_g) = \varphi \quad (\text{II.6})$$

L'équation (II.6) traduit la conservation de la quantité de chaleur (la densité d'énergie) totale du gaz. Dans cette équation, $-k \nabla T$ est le flux de conduction de chaleur par conduction thermique des zones de forte température aux zones de plus faibles températures. Ce flux est la loi de Fourier [6] ou k est la conductivité thermique. Le terme $\rho C_p T V_g$ correspond au flux convectif de chaleur. Le terme φ représente le terme source de la chaleur.

On peut noter que le système d'équations (II. 1- 6) est très fortement couplé.

II.3.2. Conditions aux limites :

La résolution de l'équation (II. 1- 6) nécessite la définition des conditions aux limites qui sont les suivantes :

Champ de vitesses

Pour le champ de vitesse sur les parois, deux types de conditions aux limites sont communément utilisées; la condition de glissement et la condition de vitesse nulle. La condition de glissement permet de s'abstenir de la modélisation(II.6) l'effet des couches limites. Le gaz glisse simplement parallèlement à la surface avec une vitesse égale à celle du gaz juste au dessus des couches limites [7]. Dans notre cas la vitesse d'entrée de gaz V_0 et la pression est P_0 .

$$P=P_0$$

A la sortie on a

$$\left[\eta(\nabla V_g + (\nabla V_g)^2 - \frac{2}{3}(\nabla \cdot V_g)I \right] n = 0 \tag{II.7}$$

- **Température**

Les conditions aux limites pour l'équation de chaleur sont:

A l'entrée du gaz dans le réacteur

$$T=T_0=300C^\circ$$

Sur les parois

$$T=T_0=300C$$

A la sortie du gaz du réacteur

$$n \cdot (-k\nabla T) = 0$$

n : vecteur perpendiculaire a la surface

Pendant le processus de CVD le substrat est chauffé à une température fixe, donc sur le substrat

$$T=T_{sub}$$

L'adsorption et la réaction à la surface de substrat conduit à une discontinuité de flux donnée

$$\begin{aligned} \text{par} \quad & - n \cdot (S_1 - S_2) = N_i \text{ Substrat} \\ & S_j = -D_i \nabla N_i + N_i V_g \text{ Substrat} \end{aligned}$$

II.4. Espèce chimique

Les conditions aux limites pour les espèces neutres sont:

A la rentrée du réacteur, mise a part le gaz Ga(C₂H₅)₃ et AsH₃, la densité de toutes les espèces neutres est nulle :

$$Ni=N_0.$$

A la sortie du gaz du réacteur (parois)

$$n. (-Di\nabla Ni) = 0$$

II.5. Modèle de la cinétique chimique :

Chaque modèle doit inclure un nombre suffisant d'espèces et de réactions pour prédire la croissance de GaAs par le procédé CVD.

La modélisation présentée dans ce manuscrit considère deuze espèces (voir la tableII-1) incluant 22 réactions.

N°	Réaction	Coefficient de réaction (cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹)	Références
01	Ga(C ₂ H ₅) ₃ => Ga(C ₂ H ₅) ₂ + C ₂ H ₅ ·	1× 10 ¹⁵ exp(-2.34× 10 ⁴ /T)	[9]
02	Ga(C ₂ H ₅) ₂ => Ga(C ₂ H ₅)H+C ₂ H ₄	1× 10 ¹⁸ exp(-2.34× 10 ⁴ /T)	[9]
03	Ga(C ₂ H ₅)H*=> GaH ₂ +C ₂ H ₄	1× 10 ¹⁸ exp(-2.34× 10 ⁴ /T)	[9]
04	C ₂ H ₅ ·+H=>C ₂ H ₆ +H·	3.1× 10 ⁻⁶ exp(-4.27× 10 ³ /T)	[9]
05	C ₂ H ₅ ·+H=>2CH ₃	3.6× 10 ⁷	[9]
06	CH ₃ ·+H ₂ =>CH ₄ +H	2.9 × 10 ⁴ exp(-4.37× 10 ³ /T)	[9]
07	2CH ₃ +H=>C ₂ H ₅ ·	2e× 10 ⁶	[9]
08	C ₂ H ₄ +H=> C ₂ H ₅ ·	1 .5× 10 ² exp(-5.02 /T)	[9]

09	$2H+H_2 \Rightarrow 2H_2$	1×10^6	[9]
10	$Ga(C_2H_5)_3+S_A \Rightarrow GaC_2H_5^* + 2 C_2H_5^{\cdot}$	$1 \exp(-2.51 \times 10^3/T)$	[9]
11	$Ga(C_2H_5)H+S_A \Rightarrow Ga(C_2H_5)H^*$	$3.1 \times 10^{-6} \exp(-1.751 \times 10^4/T)$	[9]
12	$GaH_2+S_A \Rightarrow Ga^*+2H$	$5 \times 10^8 \exp(-1.751 \times 10^4/T)$	[9]
13	$Ga(C_2H_5)H^* \Rightarrow Ga^*+ C_2H_5+H$	1	[9]
14	$AsH_3+S_G \Rightarrow As^*+3H$	$5 \times 10^8 \exp(-1.751 \times 10^5/T)$	[9]
15	$C_2H_5^{\cdot}+S_A \Rightarrow C_2H_5A^*$	1	[9]
16	$C_2H_5^{\cdot}+S_G \Rightarrow C_2H_5G^*$	1	[9]
17	$C_2H_5A^* \Rightarrow H_A^*+C_2H_4$	$2.5 \times 10^{10} \exp(-1.6 \times 10^4/T)$	[9]
18	$C_2H_5G^* \Rightarrow H_G^*+C_2H_4$		[9]
19	$H_A^* \Rightarrow S_A+H$	$7.2 \times 10^6 \exp(-8.10 \times 10^3/T)$	[9]
19	$H_G^* \Rightarrow S_G+H$	$7.2 \times 10^6 \exp(-8.10 \times 10^3/T)$	[9]
21	$GaC_2H_5^*+As^* \Rightarrow GaAs+C_2H_5+S_A+S_G$	$1.1 \times 10^6 \exp(-5.02 \times 10^2/T)$	[9]
22	$Ga^*+As^* \Rightarrow GaAs+S_A+S_G$	$1.1 \times 10^6 \exp(-5.02 \times 10^2/T)$	[9]

Tableau II-1 : Réactions chimique considéré dans le modèle.

II.5.1. Production des espèces chimique pendant l'écoulement du gaz :

Le terme source de gains et de pertes de chaque espèce neutre dans les équations s'écrit :

1. Triméthyl-gallium ($Ga(C_2H_5)_3$)

$$S_{Ga(C_2H_5)_3} = -K_1 * C_{Ga(C_2H_5)_3} - k_{10} * C_{Ga(C_2H_5)_3} * C_{SA}$$

2. Diméthyl-gallium ($Ga(C_2H_5)_2$)

$$S_{Ga(C_2H_5)_2} = +K_1 * C_{Ga(C_2H_5)_3} - k_2 * C_{Ga(C_2H_5)_2}$$

3. Ethyle(C₂H₅)

$$S_{C_2H_5} = +K_1 * C_{Ga(C_2H_5)_3} + 2 * k_{10} * C_{Ga(C_2H_5)_3} * C_{SA} + K_{13} * C_{Ga(C_2H_5)H} - k_{15} * C_{C_2H_5} * C_{SA} -$$

$$k_{16} * C_2H_5 * C_{SG} + K_{21} * C_{G+K21} * C_{Ga(C_2H_5)H} * C_{Ga}$$

4. Ga(C₂H₅)H

$$S_{Ga(C_2H_5)H} = +K_2 * C_{Ga(C_2H_5)_2} - k_3 * C_{Ga(C_2H_5)H} + k_{11} * C_{Ga(C_2H_5)H} * C_{SA}$$

5. (GaH₂)

$$S_{Gah_2} = +k_3 * C_{Ga(C_2H_5)H} - k_{12} * C_{Gah_2} * C_{SA}$$

6. Ethene(C₂H₄)

$$S_{C_2H_4} = +K_2 * C_{Ga(C_2H_5)_3} + K_3 * C_{Ga(C_2H_5)H} + K_{17} * C_{C_2H_5A} + K_{18} * C_{C_2H_5G}$$

7. Ga(C₂H₅)H*

$$S_{Ga(C_2H_5)H^*} = +K_{11} * C_{Ga(C_2H_5)H} * C_{SA} - k_{13} * C_{Ga(C_2H_5)H^*}$$

II .6. Procédure de résolution :

Les équations qui décrivent le procédé CVD (les équations II.1-6) sont des équations aux dérivés partielles non linéaires qui n'ont pas de solution analytique d'où la nécessité de faire appel à une méthode de résolution numérique. Dans notre cas, le logiciel COMSOL a été utilisé, incorporant la méthode des éléments finis, basée sur :

- ❖ Une génération du maillage : division du domaine physique en volumes de contrôles.
- ❖ Une discrétisation des différentes équations on à résoudre

Pour la résolution d'un problème par cette technique il faut donc :

- Mettre à jour des propriétés du fluide.
- Mettre à jour le champ de vitesse c'est-à-dire la résolution des équations de transport de quantité de mouvement .en utilisant les valeurs courantes de pression.
- Corriger la pression si les vitesses trouvées dans l'étape précédente ne satisfont pas l'équation de continuité.
- Résoudre les équations de transport de k et de taux de croissance, en prenant compte des dernières valeurs trouvées dans ce qui précède [8].

La figure suivante résume les étapes de résolutions dans ce modèle :

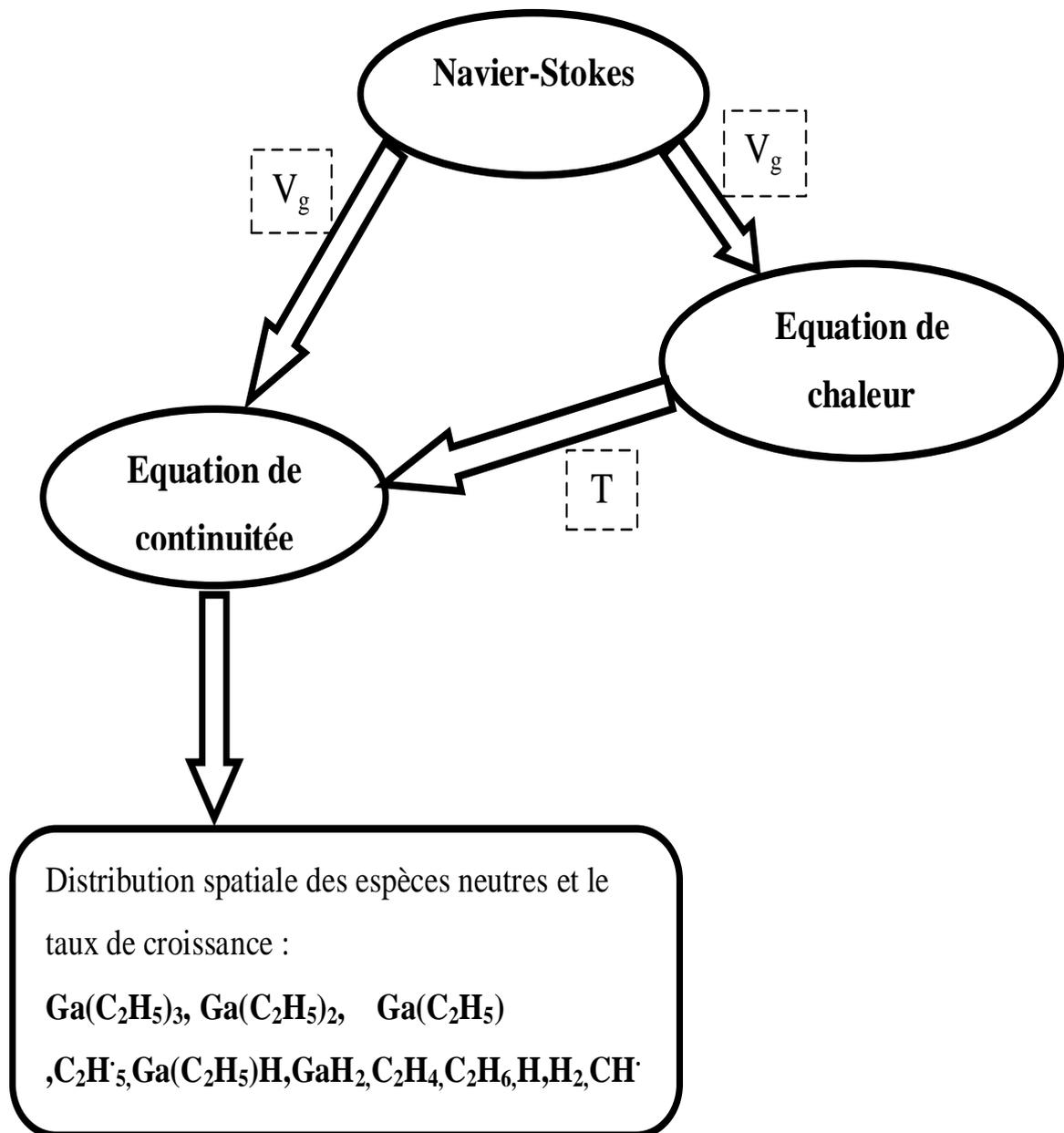


Figure II.2 : Résume les étapes de résolution du modèle

II.7. Le logiciel COMSOL

Pour la résolution du modèle permettant la détermination de la distribution des différentes espèces, nous avons utilisé le logiciel commercial « COMSOL 4 ,3b » puisque :

- Un des principaux avantages de COMSOL Multi-physics est de coupler et de résoudre des équations dans des domaines aussi variés que l'électromagnétisme, la dynamique des fluides ,la mécanique des structures et la chimie, tout ceci dans le même modèle et simultanément. Ces processus sont décrits par des équations et des modèles prédéfinis.
- Le logiciel COMSOL utilise des solveurs capables de traiter des problèmes de taille très importante avec des temps de résolution souvent t réduits.

La résolution des équations par le logiciel COMSOL est basée sur la méthode des éléments finis.

COMSOL Multi-physics est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel permet de simuler de nombreux phénomènes physiques et applications en ingénierie, et tout particulièrement les phénomènes couplés ou simulation multi-physiques.

Le logiciel COMSOL est un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles par éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations qui permet de modéliser différents phénomènes physiques, comme l'électrostatique, l'écoulement de fluides ou encore la déformation des matériaux. Il permet également de coupler différentes équations aux dérivées partielles (EDP), de manière à décrire des phénomènes multi-physiques et il est également possible d'écrire manuellement des EDP spécifiques. On peut travailler en plusieurs dimensions (1D, 1D axisymétrique, 2D, 2D axisymétrique ou 3D). Dans notre cas, nous travaillerons à deux dimensions. On définit les paramètres d'entrées pour obtenir les paramètres de sortie :

- ***Les entrées :***

Il est donc nécessaire de connaître la concentration en entrée de l'élément dont on souhaite observer le comportement, le coefficient de diffusion, la constante de réaction associée à cet élément, et enfin la vitesse du fluide.

Les sorties :

- On peut obtenir deux principaux types différents de graphiques en sortie, en faisant varier deux paramètres qui sont et le point d'observation. On peut ainsi visualiser :
 - l'évolution de la concentration d'un élément en fonction du temps en un point donné.
 - variation spatiale de la concentration d'un élément en fonction du point pour un temps donné [8]
 - i. A partir du menu « physique », nous définissons les paramètres des différents domaines, les conditions initiales et les conditions aux limites.
 - ii. Avant de commencer la résolution, il est important de préciser le maillage. Il est ajusté à partir du menu «Maillage» montré sur la figure(II.5). Pour notre cas nous avons affiné le maillage pour représente la croissance.
 - iii. **Résolution des équations des particules neutres avec COMSOL4.3b**

Multiphysics

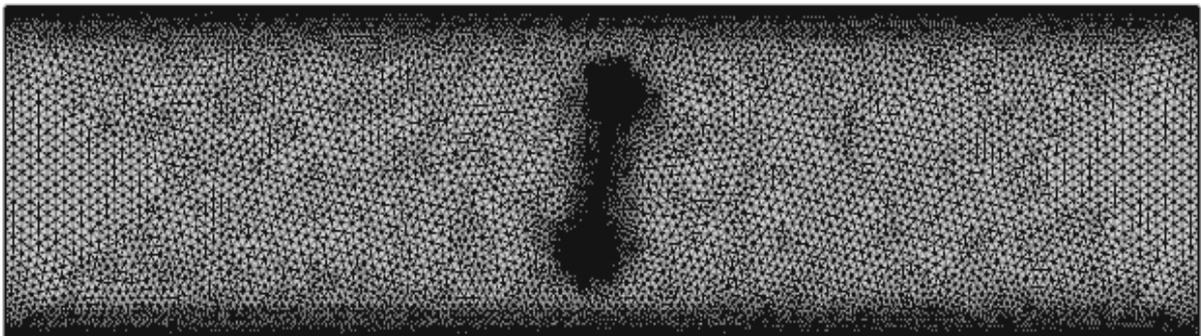


Figure II.3. Maillage du domaine de résolution

Notons qu'au début du calcul, il est préférable d'utiliser un maillage grossier puis le raffiné graduellement parce que la finesse de ce dernier affecte étroitement le temps de calcul. Chaque fois que le maillage est affiné et une nouvelle résolution du système d'équations est effectuée dont les résultats sont comparés à ceux du calcul précédent. Si les résultats sont identiques, alors il n'est plus nécessaire d'affiner davantage le maillage.

II.8. Conclusion

Nous avons décrit le modèle à deux dimensions de la croissance de GaAs par le procédé de dépôt chimique CVD. Le modèle de la cinétique chimique est couplé aux équations de **Navier-Stokes** ainsi que l'équation de chaleur. Le modèle permet de déterminer à l'état stationnaire la variation spatiale des espèces neutres ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)$, C_2H_5 , $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$, GaH_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H , H_2 , CH_3 , CH_4) produites par l'échauffement du substrat ainsi que les profils de vitesse et de température. La résolution des équations du modèle est faite par le logiciel COMSOL.

Références bibliographiques

[1] RIADH ben hamada, livre « Notions de Mécanique des Fluides » 2008.

[2] : EMILE merlin «Etude du mouvement d'un fluide parfait dépourvu d'accélération» Annales scientifique de l'E .N.S.3en serie ,tome 55,P223-255 ,(1938)

[4] : E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, « Hydrodynamique physique » nouvelle édition revue. Collection savoirs actuels, EDP sciences et CNRS ed. Paris, pp. 67

[5] : G. Allaire et F. « Transport et diffusion (MAT/MAP 567) » Golse Ecole Polytechnique (Cinquième édition) ,3 décembre 2012

[6] : Samira KACEM « Modélisation electro-hydrodynamique des décharges couronnes dans l'air a la pression atmosphérique pour application aux actionneurs plasmas » thèse de doctorat Université de Toulouse , Septembre 2011.

[7]: A. Camus « Calcul du champ de vitesses et pendant ce temps, la vitesse de l'histoire et du monde s'accélère »

[8]: No jsMath TeX fonts found -- using image fonts instead. These may be slow and might not print well. Use the jsMath control panel to get additional information ,Le 8 janv. 2009.

[9] : N.K. Ingle, C. Theodoropoulos, T.J. Mountziaris, R.M. Wexler, and F.T.J. Smith, J. « Crystal Growth » vol. 167, p. 543, 1996.

CHAPITRE III

RESULTATS DE LA SIMULATION (2D) DE LA CROISSANCE DE GaAs PAR LA TECHNIQUE CVD

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la modélisation à deux dimensions de la croissance de GaAs par la technique CVD. Dans la première partie, on montre les résultats de simulation de la distribution spatiale de vitesse d'écoulement, de température, de taux de croissance de GaAs et de différentes molécules et radicaux ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$, GaH_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H , H_2 , CH_3 , CH_4) produits par la décomposition du mélange gazeux $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et AsH_3 sous l'effet de la température élevée du substrat. Dans la deuxième partie, on mène une étude paramétrique (la température, la composition de la phase gazeuse initiale et le débit de gaz) afin d'optimiser le procédé CVD.

III. 1 .Introduction

L'obtention des films de GaAs de qualité demande la compréhension des mécanismes de croissance et de la cinétique réactionnelle au sein du réacteur. Les procédés CVD mettent en jeu de nombreux phénomènes complexes et fortement couplés [1]. Aussi, la modélisation de la phase gazeuse peut aider à la compréhension des divers mécanismes gouvernant la croissance des films. En effet, cette simulation nous permet d'accéder aux paramètres clés de l'élaboration tels que la température du gaz et la densité des espèces chimiques présentes.

Le réacteur CVD étudié est constitué d'une chambre qui mesure 40 m de longueur et 10 m de largeur au milieu duquel est posé un substrat de longueur 5 cm incliné d'un angle de 10° . Cette chambre est traversée par un écoulement gazeux ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et AsH_3) à la pression atmosphérique. La figure III. 1 présente un schéma simplifié du réacteur CVD. La réactivité du mélange prend en compte 12 espèces chimiques neutres ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$, GaH_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H , H_2 , CH_3 , CH_4) selon 22 réactions sélectionnées (voir chapitre II).

III.2.Conditions de simulation

Le réacteur est traversé par un écoulement permanent de gaz composé d'un mélange gazeux $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{AsH}_3$ avec une vitesse initiale de 0.4 m/s à la pression de 4000 Pa et à une température de 300 K. La température du substrat est 900 K. Les conditions de simulation sont récapitulées dans le tableau (III.1).

Paramètre	Valeur
Vitesse d'écoulement du gaz (m/s)	0.4
Température du gaz à la rentrée (°K)	300
Température du substrat(°K)	900
Pression du gaz (pa)	4000
Concentration de AsH_3 à la rentrée du gaz (mol/m^3)	0.16
Concentration de $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ à la rentrée du gaz (mol/m^3)	6.415e-3
Fraction de site réactant sur le substrat (voir Tableau II.1)	5e-5
Fraction de site réactant sur le substrat (voir Tableau II.1)	2.75e-5

Tableau III.1. Les paramètres utilisés dans les calculs

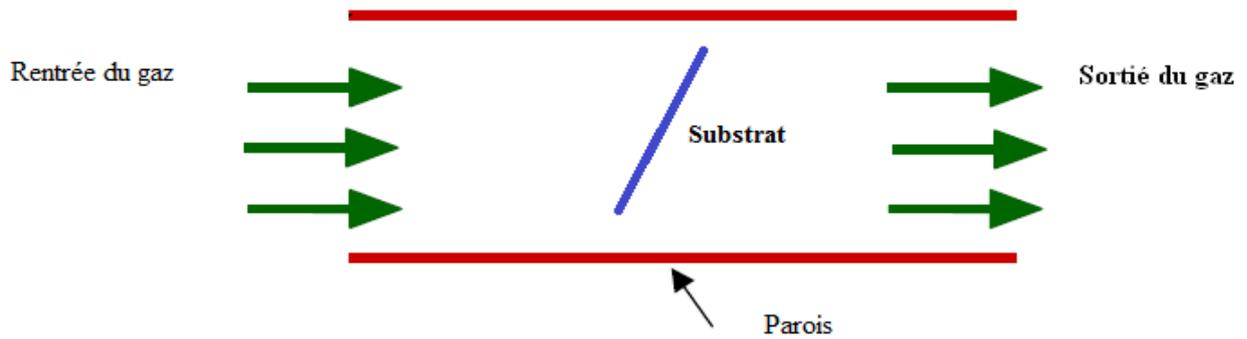


Figure III.1 : Schéma du CVD.

III. 3 .Distribution des vitesses dans le réacteur

La distribution de vitesse influe considérablement sur la croissance de la couche GaAs par deux mécanismes, premièrement elle influe sur la distribution de la température et par conséquent sur les taux de réactions, ces derniers dépendent de la température, et deuxièmement sur le temps de résidence des espèces chimiques au voisinage du substrat.

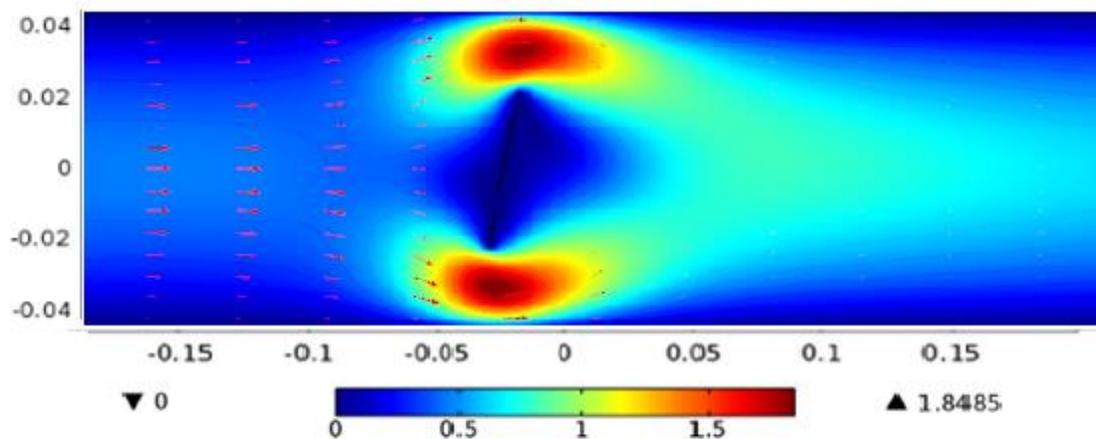


Figure III.2. Profil de la vitesse à l'intérieur du réacteur

La figure (III.2) montre la distribution des vitesses à l'intérieur du réacteur. La vitesse d'écoulement du gaz chute au voisinage des parois et sur le substrat à cause des frottements. Elle augmente dans les extrémités du substrat où elle atteint des valeurs de l'ordre de 1.5 m/s. À la sortie, la vitesse est plus importante qu'à l'entrée, elle est de l'ordre de 0.7 m/s.

Lorsque la vitesse d'écoulement du gaz est faible, il apparaît un phénomène de recirculation du gaz près du substrat[2]. Il est dû à l'interaction entre le substrat chaud et la paroi froide du réacteur. Ce phénomène pourrait être gênant pour les processus de C.V.D. se déroulant dans les systèmes à paroi froide. En effet, il peut agir sur les temps de séjour des produits gazeux de la réaction. Cette recirculation peut être éliminée en augmentant le débit gazeux.

III. 4. Distribution de la température

La température influe sur l'écoulement du gaz à travers la modification de la pression et de la viscosité du gaz. Ainsi, il y'a une interaction mutuelle entre la distribution de vitesses et de température.

La chaleur fournie par le substrat de température 900 K est propagée de proche en proche dans le volume de réacteur. Donc on distingue deux mécanismes de transferts de chaleur conduction/convection, en effet il s'agit de chocs entre molécules. Lorsque l'on examine les choses à une échelle bien plus grande que l'écart entre les molécules et que le milieu paraît continu, la température varie en fonction de la position. On n'a un équilibre dans tout le volume. La température au voisinage du substrat varie entre 600 et 900 (voir figure), donc cette région est la plus réactive chimiquement. A la sortie de gaz du réacteur, la température est de l'ordre de 400 K.

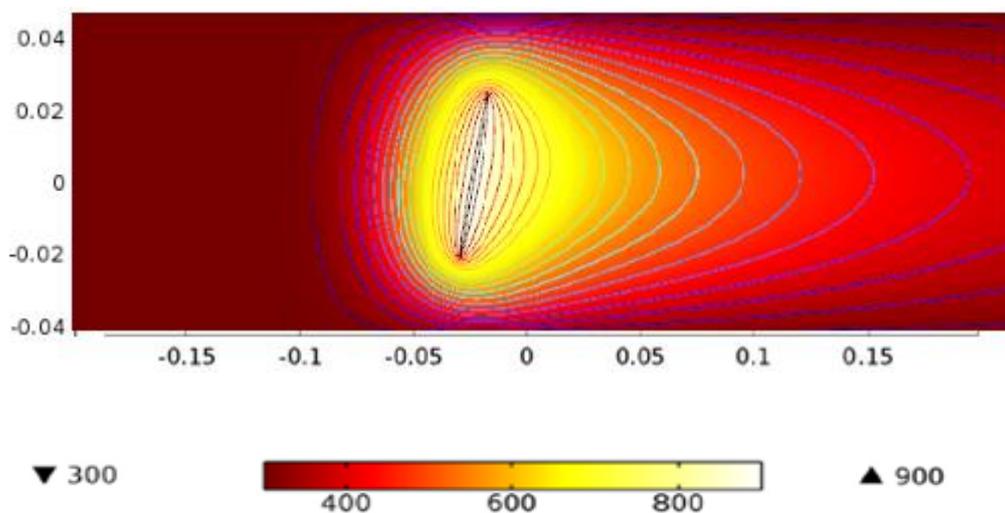


Figure III.3. Distribution spatiale de la température à l'intérieur du réacteur

III. 5. Distribution des espèces neutres produites dans le réacteur CVD

Dans la méthode CVD, la croissance (d'arsenic de gallium) est obtenue par un processus qui se passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur s'adsorbe à la surface, puis réagit pour former le produit en se décomposant suivant des réactions chimiques.

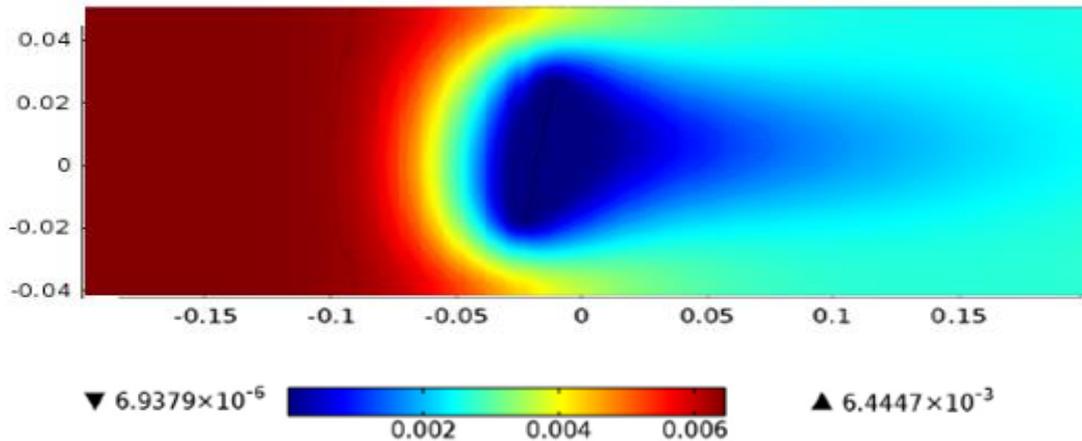


Figure III. 4. Distribution spatiale de $Ga(C_2H_5)_3$

La figure (III.4) illustre la distribution spatiale de $Ga(C_2H_5)_3$ alors que la figure (III.5) montre son profil de concentration ainsi que celui de GaH_2 le long de la ligne centrale du réacteur. Cette espèce chimique $Ga(C_2H_5)_3$ rentre dans le volume de réacteur avec une concentration initiale de $6.415 \cdot 10^{-3} \text{ mole/m}^3$, en s'approchant du substrat et sous l'effet de la croissance de la température, il commence à se décomposer à travers la réaction principale (R1) de la croissance du GaAs.



Sur la surface du substrat la concentration de $Ga(C_2H_5)_3$ est très faible de l'ordre de $1.4710^{-5} \text{ mole/m}^3$. Vers le réacteur, la concentration de $Ga(C_2H_5)_3$ augmente graduellement, cette variation est expliquée par le fait que $Ga(C_2H_5)_3$ qui ne se décompose pas totalement à l'extrémité du substrat se disperse dans tout le volume du réacteur par convection et diffusion. En regardant les termes sources de réaction de $Ga(C_2H_5)_3$ (voir figure III.6) on constate qu'il n'y a pas de production de cette espèce par d'autres réactions. Le $Ga(C_2H_5)_3$ ne se décompose pas totalement à l'extrémité du substrat à cause de deux causes. La première cause est que la température décroît en s'éloignant du substrat et donc il y'aura moins de

décomposition, la deuxième cause est que la vitesse de gaz est plus élevée dans cette zone donc le temps de résidence du gaz est moins et par conséquent cette zone est moins réactive. Le comportement de AsH_3 est similaire comme indiqué sur la figure III(5-6)..

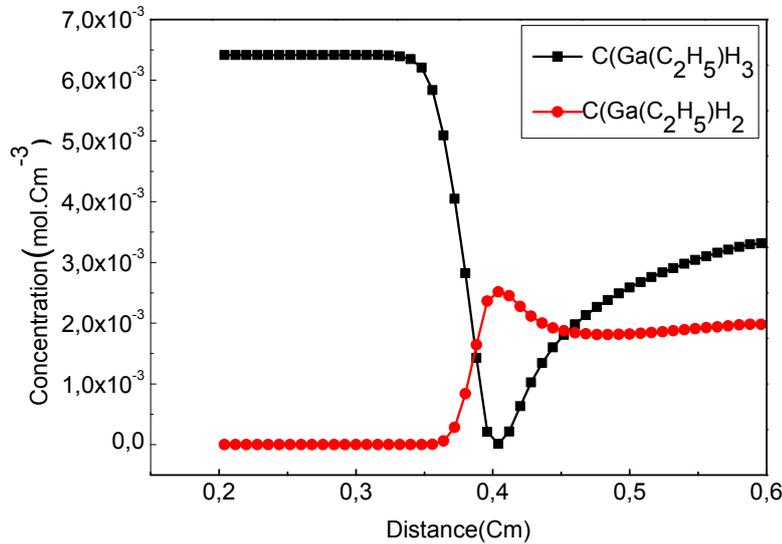


Figure .III.5: Variation de concentration de triméthyl-gallium(ligne noire) et le gallium Triéthyl-gallium (ligne rouge) le long de l'axe du réacteur.

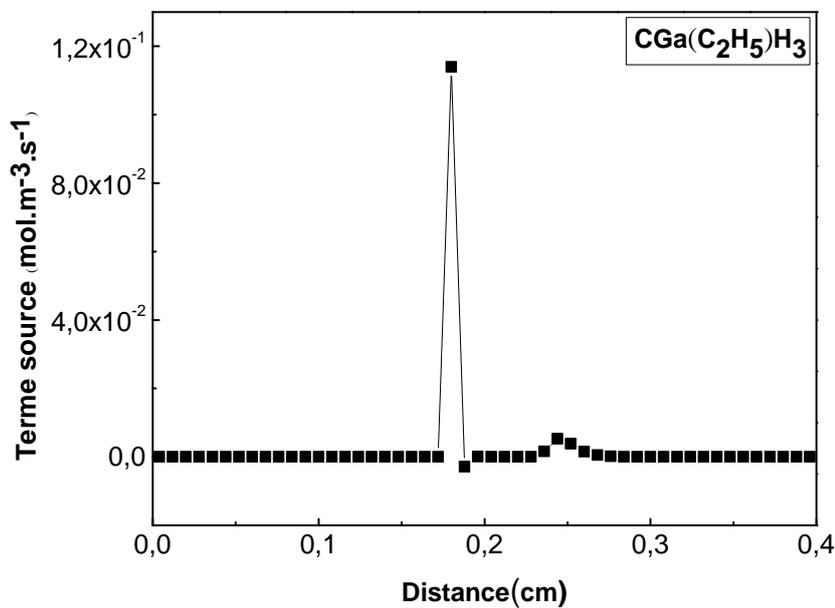


Figure .III.6. Variation du terme source de $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ le long de l'axe central du réacteur.

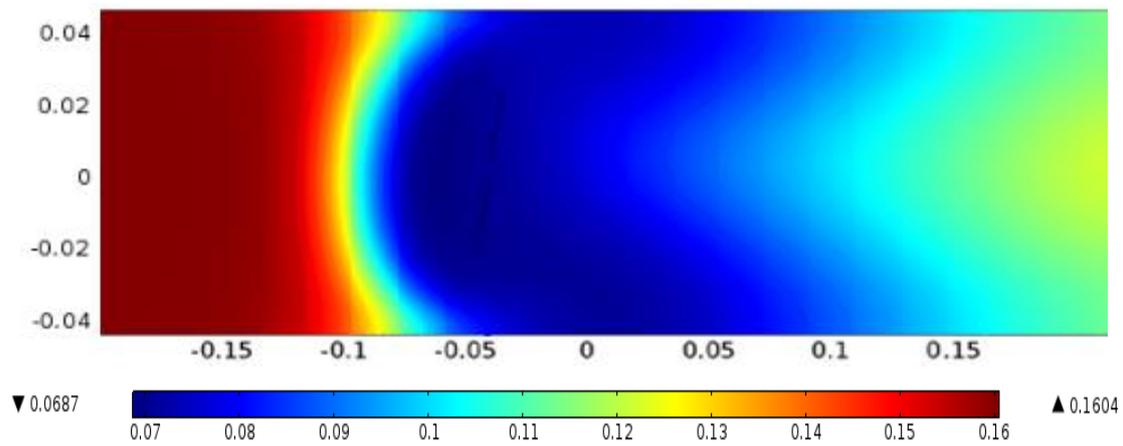


Figure. III.7. Distribution de la concentration d'arséniure dans le volume du Réacteur.

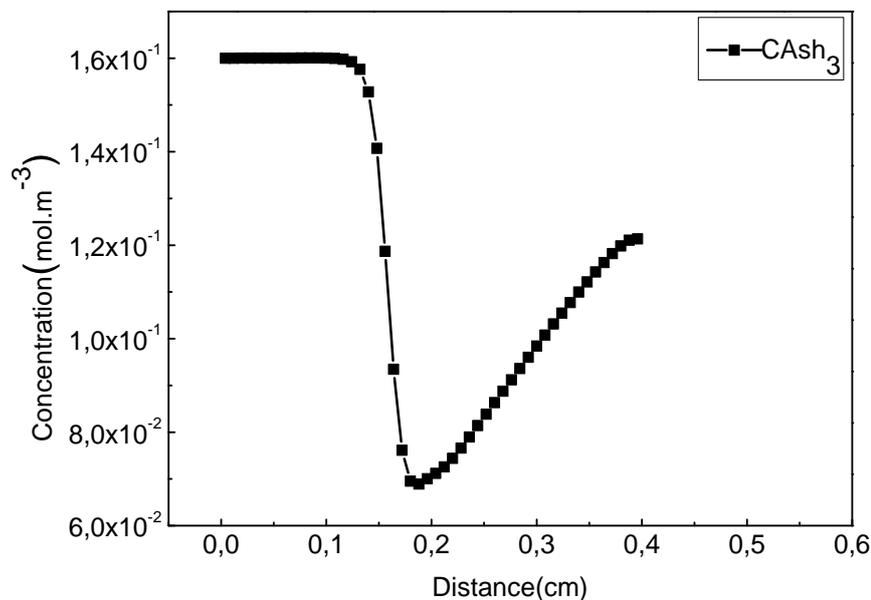


Figure .III.8. Variation de la concentration d'arséniure le long de la ligne centrale du réacteur.

Sur la figure (III.9) nous montrons la distribution spatiale de tous les autres espèces chimiques générés par l'effet de la température le long de la ligne centrale du réacteur

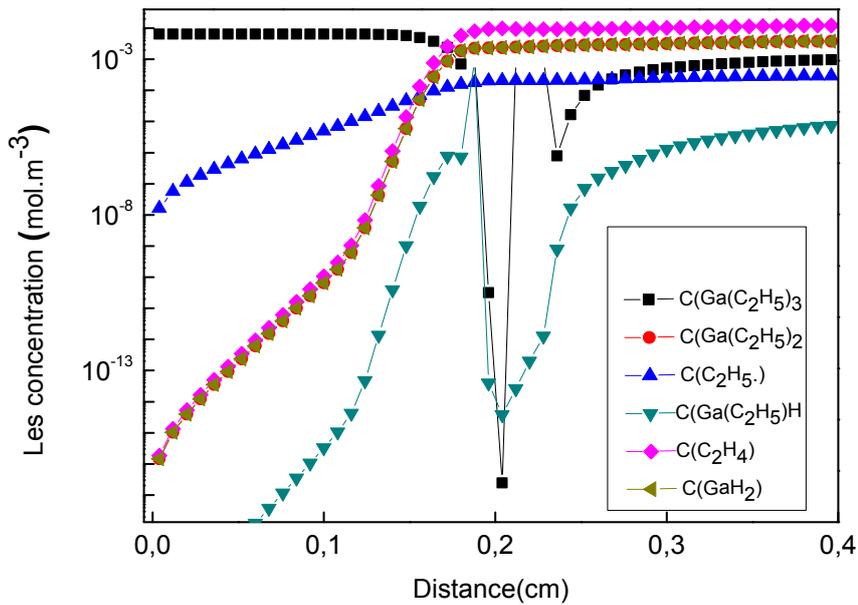


Figure .III.9.Variation de la concentration de tous les espèces le long de la ligne centrale du réacteur.

III.6.Etude paramétrique

Maintenant on s'intéresse au calcul du taux de croissance de GaAs par la technique CVD ainsi de voir l'effet de d'autres paramètres comme la température, la composition de la phase gazeuse initiale et le début de gaz. La cinétique chimique simplifiée de la croissance de GaAs est représentée sur la figure (III.10).

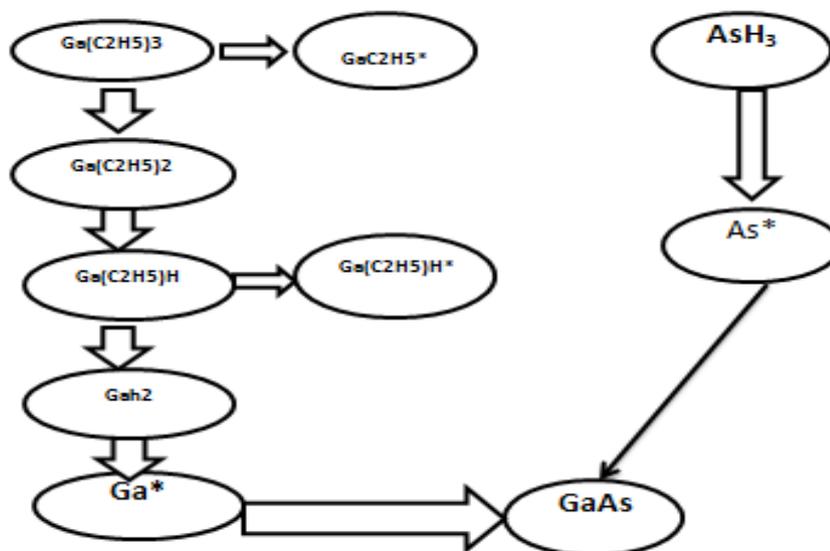


Figure III.10 .processus de formation de GaAs

III.6.1.Effet de la temperature du substrat

La température joue un rôle très important lors de la croissance de GaAs, comme le montre la figure (III.11) , le taux de croissance est proportionnelle à la température du substrat , par exemple pour une température de 900 K le taux de croissance est de l'ordre $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ mole.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et pour la température 1400 K il est de l'ordre $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ mole.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

La croissance de GaAs sur la surface du substrat est en général contrôlée par un lent mécanisme cinétique à basse température (R21) et par un rapide mécanisme à haute température (R22) [2] ici dans notre cas, le deuxième mécanisme est le plus dominant.

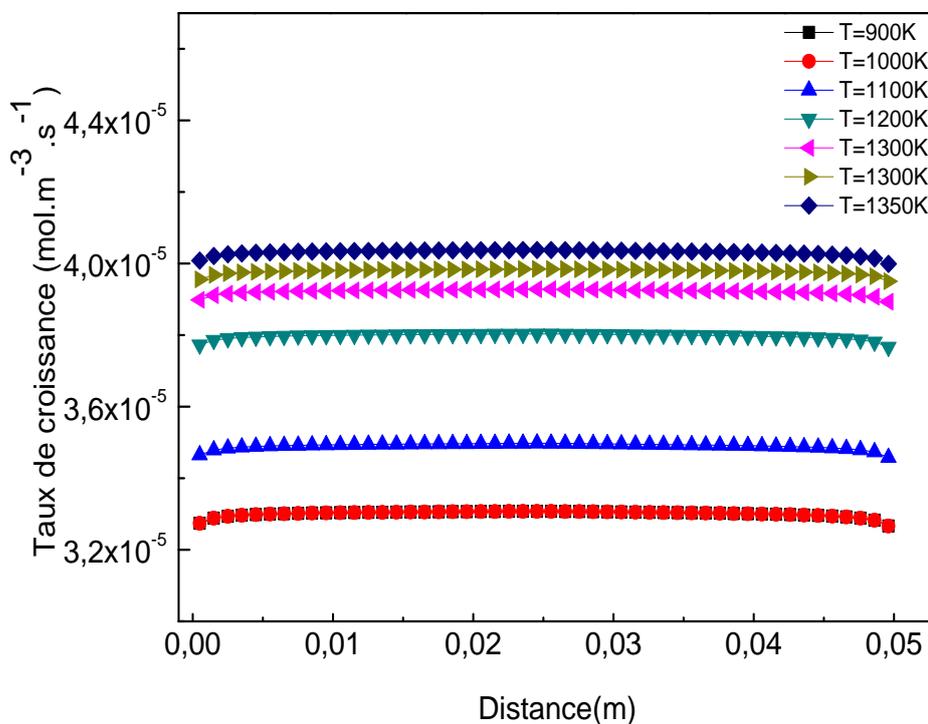


Figure.III.11.Effet de la température du substrat sur le taux de croissance du GaAs sur la surface du substrat (cette figure une coupe verticale du substrat).

III.6.2.Effet de la vitesse d'écoulement

Pour voir l'effet de la vitesse de écoulement on a fixé la température du substrat (de 900 à 1300 K) et on a varié la vitesse de l'écoulement du gaz de 0.01 à 0.8 m/s, on a constaté que le taux de croissance est indépendant de la vitesse d'écoulement (voir figure III).

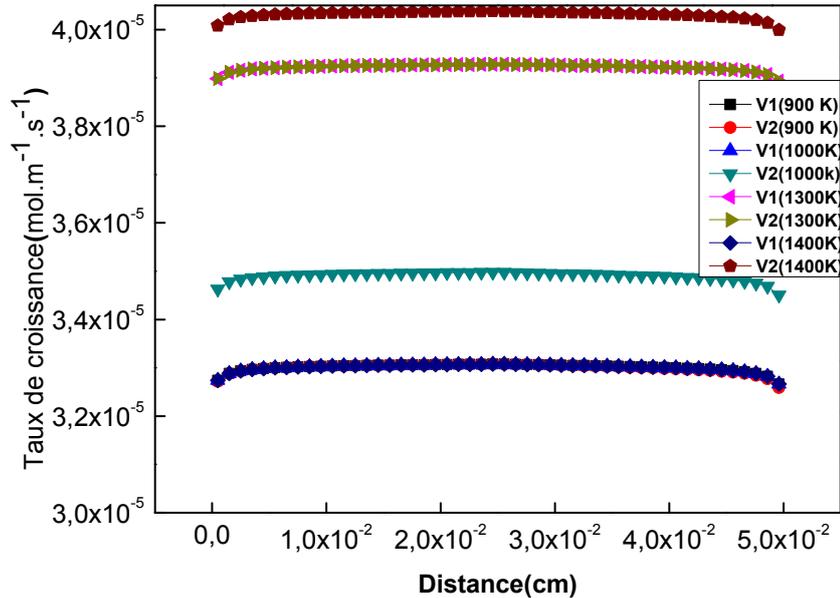


Figure.III.12. Effet de la vitesse d'écoulement sur le taux croissance de GaAs sur la surface du substrat ((cette figure une coupe verticale du substrat).

III.7. Conclusion

La modélisation fluide utilisée nous a permis de calculer le taux de croissance de GaAs en fonction de plusieurs paramètres la température, la composition de la phase gazeuse initiale et le débit de gaz. Les résultats obtenus par le modèle fluide montrent :

1. La vitesse d'écoulement du gaz est importante aux extrémités du substrat
2. La décomposition du mélange gazeux est importante au voisinage du substrat parce que la température est élevée dans cette zone.
3. Le taux de croissance de GaAs est proportionnelle à la température du substrat.
4. Le taux de croissance est indépendant de la vitesse d'écoulement.

Références bibliographiques :

[1]:F.Ynineb« contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs(tco) » these doctorat soutenu le :16/05/2010 université

[2]N.K. Ingle, C. Theodoropoulos, T.J. Mountziaris, R.M. Wexler, and F.T.J. Smith, J. « Crystal Growth » vol. 167, p. 543, 1996.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la simulation de la croissance d'arséniure de gallium par le procédé de dépôt en phase vapeur chimique C.V.D. Cette technique permet d'obtenir des dépôts ayant des propriétés très intéressantes pour des applications en optoélectronique.

Pour déterminer la distribution spatiale de différentes espèces générées par la décomposition du mélange gazeux $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et AsH_3 sous l'effet de la température élevée du substrat et le taux de croissance de GaAs, nous avons utilisé le modèle fluide qui se base sur la résolution des équations de continuités couplées aux équations de Navier-Stocks et l'équation de chaleur. Pour résoudre ce système d'équations, nous avons utilisé le logiciel COMSOL. Enfin nous avons mené une étude paramétrique du taux de croissance de GaAs en fonction des paramètres tels que la vitesse de l'écoulement, la température du substrat, la concentration du mélange gazeux ($\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 / \text{AsH}_3$).

Notre simulation est réalisée selon une approche cinétique décrivant la croissance de la couche mince GaAs, par vingt-deux réactions impliquant $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)$, C_2H_5 , $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}$, GaH_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H , H_2 , CH_3 , CH_4 ,

Les résultats obtenus sont résumés par les points suivants :

- 1- La distribution spatiale de la vitesse d'écoulement du gaz influe considérablement sur la distribution spatiale de la température et par conséquent la croissance du GaAs.
- 2- La décomposition du mélange gazeux est importante au voisinage du substrat.
- 3- La croissance de la température du substrat entraîne la croissance du taux de dépôt de GaAs.
- 4- Le taux de croissance est indépendant de la vitesse d'écoulement si la température du substrat est fixe.