

UNIVERSITÉ TOULOUSE III - PAUL SABATIER

MÉMOIRE DE MASTER  
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DES PLASMAS

---

# Modélisation de la génération de nanoparticules dans un plasma RF d'Argon-Silane

---

*Auteur :*  
Antoine RESSEGUIER

*Superviseurs :*  
François VIDAL  
Khaled HASSOUNI  
Armelle MICHAU

*Correcteur :* Jean-Pierre Matte

Mémoire déposé le Vendredi 11 Août 2023.



*Stages de Master*  
*à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)*  
*Centre Énergie Matériaux et Télécommunications*  
*et au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM)*



-2022 - 2023-



# Remerciements

Je voudrais remercier tout d'abord François Vidal de m'avoir proposé ce projet et de m'avoir accepté comme stagiaire à l'INRS centre EMT au Québec. Merci pour les discussions que nous avons pu avoir, l'aide apportée sur la rédaction et la finalisation de ce mémoire et de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet passionnant.

Je tiens également à remercier Khaled Hassouni et Armelle Michau de m'avoir également accepté pour la suite comme stagiaire au LSPM à l'Université Sorbonne Paris Nord, ainsi que leurs aides sur ce mémoire.

Un merci particulier à Jean-Pierre Matte qui a accepté d'évaluer ce mémoire et qui a consacré de son temps pour faire un rapport et une correction détaillés.

Je souhaite aussi montrer ma reconnaissance envers la communauté SIESTA, les documentations et discussions en ligne étant une aide précieuses pour ceux voulant se plonger dans la prise en main de ce logiciel; ainsi que les superordinateurs canadiens mis à dispositions (Niagara, Narval, Cedar, Graham et Beluga) qui m'ont épargné des années de calculs sur mon faible PC.

Je tiens également à saluer mes collègues stagiaires de la bibliothèque du LSPM, et toutes les personnes que j'ai pu rencontrer durant ces stages, en espérant que nous nous reverrons, un jour, quelque part.

Un merci sincère aux responsables du Master STP de Toulouse ainsi qu'à l'ensemble des professeurs que j'ai pu avoir durant ces années. Un merci particulier à Nicolas Naudé pour son aide et sa sympathie.

Un grand merci à Monsieur Laurendeau, mon professeur de Physique-Chimie durant toutes mes années lycée qui m'a notamment encouragé à poursuivre des études de physique.

Je tiens, pour terminer, à remercier mes proches, qui j'espère se reconnaîtront dans cette brève description.

Je dédie ce Mémoire à tous ceux qui voudront le lire.



# Résumé

Les plasmas poussiéreux sont des gaz ionisés globalement neutres composés d'espèces chargées (électrons, ions positifs et négatifs) ainsi que de particules chargées de matière condensée. Ce type de plasma est assez répandu naturellement, que ce soit dans l'atmosphère de planètes ou encore dans les nuages interstellaires, mais également en laboratoire, dans les tokamaks ou dans des dispositifs de plasmas froids.

Notre étude porte sur la croissance de nanoparticules de silicium dans un plasma froid basse-pression Radio-Fréquence (RF) d'argon-silane, plus particulièrement sur l'influence des interactions entre particules solides sur le processus de coagulation. La croissance de nanoparticules commencera dans notre cas par la nucléation, en effet les particules solides ne sont pas introduites dans le plasma, mais produites par des réactions chimiques de croissance moléculaire dans le plasma. Les processus de coagulation et de collage viennent ensuite. La coagulation se produit lorsque deux particules solides coalescent pour former une plus grande structure. Les interactions entre particules sont très importantes dans ce processus, l'augmentant ou la diminuant selon qu'elles soient attractives ou répulsives. Durant le processus de collage, les espèces chimiques du plasma (radicaux et ions positifs majoritairement) viennent se coller à la surface des particules solides faisant croître leurs diamètres.

Une première partie du projet concerne l'étude de l'interaction entre clusters de silicium, et cela par l'utilisation de calculs quantiques (avec le logiciel de DFT SIESTA). Nous comparons les résultats obtenus avec des potentiels analytiques : le premier représentant les interactions de van der Waals (potentiel d'Hamaker), et le second représentant les interactions électrostatiques dépendantes de la charge, c'est-à-dire les effets coulombien ainsi que les effets de polarisation (potentiel IPA). De plus, de ces calculs sont ressortis des facteurs de corrections, facteur multiplicatif du taux de coagulation pour les interactions entre particules neutres, entre particules chargées et enfin entre particules neutres et chargées.

La seconde partie de ce projet a pour but d'étudier l'influence des facteurs de corrections, déterminés dans la première partie, sur le processus de coagulation et sur la dynamique des aérosols en général, et cela en utilisant des modèles de plasmas quasi-homogènes. Le premier est un modèle chimique décrivant notamment les processus menant à la nucléation et l'évolution des espèces présentes dans le processus de collage. Le second modèle est un modèle de dynamiques d'aérosols décrivant les différents processus de génération et croissance des particules solides (nucléation, collage et coagulation). Le but ultime est de coupler ces deux modèles afin de décrire les couplages entre dynamiques du plasma et des aérosols.

Mots clés : Plasma Poussiéreux ; Coagulation ; Nanoparticules ; Clusters ; Interactions.



# Abstract

Dusty plasmas are ionised gases globally neutral composed of charged species (electrons, positive and negative ions) but also of charged particles of condensed matter. This type of plasma can be found naturally, for example in the atmosphere of planets or in interstellar clouds, but also in the laboratory, like in tokamaks or in cold plasma devices.

Our study focuses on the growth of silicon nanoparticles in a cold low-pressure radio-frequency (RF) argon-silane plasma, and more specifically on the influence of interactions between solid particles on the coagulation process. In our case, the growth of nanoparticles will begin with nucleation, the solid particles are not introduced into the plasma, but produced by chemical reactions of molecular growth in the plasma. The coagulation and surface growth processes follow. Coagulation occurs when two solid particles coalesce to form a larger structure. Interactions between particles are very important in this process, increasing or decreasing it depending on whether they are attractive or repulsive. During the surface growth process, the chemical species in the plasma (mainly radicals and positive ions) stick to the surface of the solid particles, increasing their diameter.

The first part of the project concerns the study of the interaction between silicon clusters, using quantum calculations (with the DFT software SIESTA). We compare the results obtained with analytical potentials : the first representing van der Waals interactions (Hamaker potential), and the second representing charge-dependent electrostatic interactions, i.e. coulombic effects as well as polarisation effects (IPA potential). In addition, these calculations yielded correction factors, which multiply the coagulation rate for interactions between neutral particles, between charged particles and between neutral and charged particles.

The second part of this project aims to study the influence of the correction factors determined in the first part on the coagulation process and on aerosol dynamics in general, using quasi-homogeneous plasma models. The first is a chemical model describing, in particular, the processes leading to nucleation and the evolution of the species present in the surface growth process. The second is an aerosol dynamics model describing the various processes involved in the generation and growth of solid particles (nucleation, surface growth and coagulation). The ultimate goal is to couple these two models in order to describe the coupling between plasma and aerosol dynamics.

Key words : Dusty Plasma ; Coagulation ; Nanoparticles ; Clusters ; Interactions.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Généralités sur les plasmas . . . . .	3
1.2.1 Le quatrième état de la matière . . . . .	3
1.2.2 Plasmas froids . . . . .	4
1.3 Plasma Poussiéreux . . . . .	7
1.3.1 Dynamique d'aérosol . . . . .	7
1.3.2 Nucléation . . . . .	9
1.3.3 Coagulation . . . . .	11
1.3.4 Collage . . . . .	12
1.3.5 Charges . . . . .	12
1.4 Forces . . . . .	18
1.4.1 Gravité . . . . .	18
1.4.2 Thermophorèse . . . . .	18
1.4.3 Electrostatique . . . . .	19
1.4.4 Force de trainée neutre . . . . .	19
1.4.5 Force de trainée ionique . . . . .	19
1.4.6 Bilan . . . . .	20
1.5 Potentiels d'interaction entre nanoparticules . . . . .	21
1.5.1 Potentiels électrostatiques . . . . .	21
1.5.2 Potentiel de van der Waals . . . . .	24
1.6 Contexte de l'étude . . . . .	28
<b>2 Étude de l'interaction entre nanoparticules de silicium</b>	<b>31</b>
2.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	31
2.2 SIESTA . . . . .	33
2.3 Calibration de SIESTA . . . . .	34
2.3.1 Pseudopotentiels . . . . .	34
2.3.2 Calibration sur le silicium solide . . . . .	36
2.4 Interaction entre deux clusters de silicium . . . . .	40
2.4.1 Clusters de Si . . . . .	40
2.4.2 Fonctionnelles . . . . .	42
2.4.3 Potentiels de van der Waals . . . . .	44
2.5 Clusters de Si Chargés . . . . .	47
2.5.1 Méthodes . . . . .	47
2.5.2 Potentiels électrostatiques . . . . .	50
2.6 Clusters de silicium avec hydrogène . . . . .	53
2.6.1 Cluster de $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ . . . . .	53
2.6.2 Interaction de deux $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ . . . . .	53
2.6.3 Interaction de deux $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}^-$ . . . . .	56

2.7	Facteur de correction . . . . .	56
2.7.1	Nouvelle formulation du facteur de correction . . . . .	56
2.7.2	Calcul du facteur de correction . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Application d'un facteur de correction à l'étude d'un plasma RF d'argon-silane</b>	<b>60</b>
3.1	Modèle chimique . . . . .	61
3.1.1	Présentation du modèle . . . . .	61
3.1.2	Schéma cinétique . . . . .	63
3.1.3	Résultats . . . . .	68
3.2	Modèle d'aérosols . . . . .	74
3.2.1	Méthode sectionnelle . . . . .	74
3.2.2	Nucléation . . . . .	75
3.2.3	Collage . . . . .	75
3.2.4	Coagulation et facteur de correction . . . . .	77
3.2.5	Dynamique complète des aérosols . . . . .	81
3.3	Programmes d'aérosols et chimique couplés . . . . .	84
	<b>Conclusion</b>	<b>86</b>
	<b>Références</b>	<b>87</b>

# Table des figures

1.1	Exemples de plasmas. . . . .	4
1.2	Les différents types de plasmas. $n_e$ est la densité électronique et $T$ la température électronique. . . . .	5
1.3	Particule fortement sphérique de diamètre d'environ 86 nm présente dans un plasma d'Argon-Silane à basse pression ( $\sim 100$ mTorr) après 30s. . . . .	8
1.4	Exemple de log-normale avec comme paramètres $\sigma = 1.25$ , $\overline{d_p} = 5$ nm et $N_p = 10^6$ (échelle log en ordonnée). . . . .	8
1.5	Description des dynamiques de croissances des particules. . . . .	9
1.6	Exemples de structures de clusters de $\text{Si}_n$ hydrogénés pour $n = 1$ à 13. . . . .	10
1.7	Spectre de masse des ions négatifs dans un plasma de Silane à basse pression (0.1 mbar) et basse puissance (8 W). . . . .	10
1.8	Noyau ("Kernel") de coagulation ( $\beta_{i,j}^0$ ) entre particules neutres et sans interaction (modèle sphères dures) pour $T = 300\text{K}$ et $\rho_p = 2330 \text{ kg.m}^{-3}$ . . . . .	12
1.9	Dépendance du potentiel flottant normalisé $\alpha = \phi_p/T_e$ , où $\phi_p = \frac{q_p}{4\pi\epsilon_0 R_p}$ est le potentiel flottant de la particule, sur le paramètre de collisionnalité des ions $\lambda/l_i$ . . . . .	13
1.10	Trajectoire d'une espèce $j$ ("Plasma particle") proche d'une particule ("Dust") possédant une charge de même signe. . . . .	14
1.11	(a) Augmentation de la section efficace $\sigma_j^P$ (dépendant du paramètre d'impact) pour un potentiel attractif, (b) Diminution de la section efficace $\sigma_j^P$ (dépendant du paramètre d'impact) pour un potentiel répulsif, (c) Somme des contributions venant de toutes les directions (1.23). . . . .	15
1.12	Modèle de Drain-Sutin (Electron field emission) et de LePicard-Girshick (Electron affinity) comparés (avec encore un autre modèle : celui de Gallagher). . . . .	16
1.13	Distribution de charge pour $R_p = 10$ nm, $n_e = n_i = 10^{15} \text{ m}^{-3}$ , $T_e = 3$ eV et $T_i = 300$ K, en appliquant ou pas des charges limites (échelle log en ordonné). . . . .	17
1.14	Image de "void" (zone en gris clair) dans un plasma poussiéreux de carbone localisé entre deux électrodes alimentées par une source RF. . . . .	20
1.15	Energie potentielle en fonction de la distance interparticules pour $r_i = 1$ nm, $r_j = 50$ nm, $q_i = q_j = -e$ et $\epsilon_i = \epsilon_j = 11.68$ . $\phi_{ij}^{\max}$ est la valeur maximum du potentiel. . . . .	24
1.16	Energie potentielle en fonction de la distance interparticules pour $r_i = r_j = 5$ Å, $q_i = q_j = -e$ et $\epsilon_i = \epsilon_j = 11.68$ . Ici $\phi_{ij}^{\max} = \phi_{ij}(r_{\min})$ . . . . .	24
1.17	Les setæ d'un Tokay gecko ( <i>Gekko Gecko</i> ) adhèrent à une surface hydrophobe de GaAs démontrant que l'adhérence provient des forces de vdW. . . . .	25
1.18	Forces de Keesom entre deux dipoles permanents. . . . .	26
1.19	Forces de Debye entre un dipole permanent et un dipole induit. . . . .	26
1.20	Forces de London entre dipoles induits. . . . .	27
1.21	Schéma d'une décharge RF capacitive (en géométrie plane). . . . .	29
1.22	Images TEM (Microscopie électronique en transmission) de particules solides à (a) $t = 30$ s et (b) $t = 300$ s dans un plasma d'argon-silane. . . . .	29

2.1	Logo SIESTA. . . . .	33
2.2	Exemple de pseudo-potentiel de silicium généré avec la fonctionnelle VDW de Berland et Hyldgaard (BH). A gauche, nous avons les différentes orbitales (s, p, d, f) de notre pseudo-potentiel. A droite, la comparaison entre la densité de charges en fonction de la distance (en Bohr) pour un calcul "All Electrons" et pour calcul utilisant la méthode des pseudo-potentiels. . . . .	35
2.3	Comparaison entre les valeurs propres (entourées en rouge) d'un calcul "All Electrons" (partie supérieure) et du pseudo-potentiel généré avec fonctionnelle BH (partie inférieure). Les énergies sont exprimées en Rydberg. . . . .	36
2.4	Cellule unitaire du silicium solide. . . . .	36
2.5	Ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (courbe rouge) à notre calcul DFT de variation de l'énergie par cellule unitaire en fonction du volume (points noirs) pour un paramètre ES de 0.038 Ry. La fonctionnelle BH a été employée pour ce calcul. . . . .	37
2.6	"Block PAO.Basis" : Les rayons de coupures (exprimés en Bohr) des orbitales 3s et 3p pour $E_s = 0.038$ Ry sont entourés en rouge. . . . .	38
2.7	Comparaison des profils d'énergie d'interaction entre deux clusters de $Si_{40}$ en fonction de la distance pour différents paramètres MC : 300 Ry et 1000 Ry. Graphique en échelle log-log. . . . .	38
2.8	Exemple du fonctionnement du principe de conditions aux limites périodiques de SIESTA dans un plan en 2D pour simuler une seule molécule d'eau (au centre de la figure). La molécule se répète de façon périodique dans toutes les directions ( $x$ , $y$ et même $z$ , non représenté ici). $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ (et $\vec{a}_3$ non représenté ici) sont les vecteurs de réseau dont nous pouvons changer la norme en jouant sur le paramètre LC. . . . .	39
2.9	Comparaison entre potentiels IPA et Coulomb avec Hamaker pour l'interaction de deux clusters de silicium de $Si_{40}$ , chacun de charge $-e$ et de 5 Å de rayon. . . . .	40
2.10	Structure d'un fullerènes composé de 60 carbones. . . . .	40
2.11	Clusters de silicium étudiés. . . . .	41
2.12	Deux clusters de $Si_{40}$ séparés de la distance $r$ entre leurs centres de masse. . . . .	41
2.13	Energie totale pour l'interaction entre deux clusters de $Si_{40}$ (avec la fonctionnelle BH) telle que donnée par SIESTA. . . . .	42
2.14	Comparaison de différentes fonctionnelles implémentées dans SIESTA, deux avec VDW (BH et DRSSL), et une sans (revPBE). . . . .	43
2.15	Énergie d'interaction en fonction de la distance entre deux clusters identiques de silicium. . . . .	44
2.16	Interaction entre deux clusters de $Si_{40}$ sur une échelle log-log. . . . .	45
2.17	Comparaison des résultats de SIESTA avec le potentiel d'Hamaker pour $A_H = 2 \times 10^{-19}$ J et les rayons des clusters $r_i = r_j = 5.27$ Å ainsi qu'avec le potentiel d'Hamaker pour la constante $A_H$ et les rayons $r_i = r_j$ ajustés aux résultats de SIESTA. Le meilleur ajustement de $C/r^6$ avec les résultats de SIESTA est aussi représenté (échelle log-log). . . . .	45
2.18	Ajustement du potentiel d'Hamaker à l'interaction entre clusters de même tailles (échelle log-log). . . . .	47
2.19	Exemple de profil d'énergie en fonction de la distance pour l'interaction entre deux $Si_{40}^-$ sans apporter de correction. . . . .	48
2.20	Énergie en fonction de la taille de la boîte de simulation pour une distance inter-clusters $r = 12.24$ Å du système composé de deux clusters de $Si_{40}^-$ . . . . .	48
2.21	Interpolation quadratique illustrant l'application de la seconde étape de notre méthode pour corriger la courbe d'interaction pour deux $Si_{40}^-$ . . . . .	49

2.22	Comparaison de l'énergie d'interaction entre deux clusters de $\text{Si}_{40}^-$ avec et sans correction. . . . .	49
2.23	Comparaison entre l'interaction deux clusters de $\text{Si}_{40}$ et également de deux clusters de $\text{Si}_{40}^-$ . . . . .	50
2.24	Différence entre l'énergie d'interaction de deux clusters de $\text{Si}_{40}^-$ et l'énergie d'interaction de deux clusters de $\text{Si}_{40}$ . . . . .	51
2.25	Ajustement de $E_{\text{Si}_{40}^- - \text{Si}_{40}^-} - E_{\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}}$ avec le potentiel IPA et comparaison avec un potentiel IPA dont les paramètres sont fixés comme $\varepsilon = 11.7$ et $r_i = 5.27 \text{ \AA}$ . . . . .	51
2.26	Interactions entre clusters de $\text{Si}_{40}$ également chargés. . . . .	52
2.27	Potentiel IPA en comparaison à la courbe de $E_{\text{Si}_{40}^{3-} - \text{Si}_{40}^{3-}} - E_{\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}}$ pour des distances plus courtes qu'à la figure 2.25. . . . .	53
2.28	Optimisation du $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ par SIESTA. . . . .	54
2.29	Les deux orientations relatives considérées des clusters de $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ . . . . .	54
2.30	Interaction entre deux clusters de $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ pour deux dispositions des atomes d'hydrogène qui se font face (cas A en comparaison du cas B). Nous remarquons que, même avec le choix d'un paramètre "Meshcutoff" important, nous observons l'effet "egg-box" sur les courbes. Nous comparons ces deux courbes avec l'énergie d'interactions entre deux clusters de $\text{Si}_{30}$ . . . . .	55
2.31	Ajustement du potentiel d'Hamaker à l'interaction entre deux clusters de $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ . . . . .	55
2.32	Ajustement de $E[\text{Si}_{29}\text{H}_{24}^- - \text{Si}_{29}\text{H}_{24}^-] - E[\text{Si}_{29}\text{H}_{24} - \text{Si}_{29}\text{H}_{24}]$ avec le potentiel IPA et comparaison avec un potentiel IPA dont les paramètres ont été fixés comme $\varepsilon = 11.7$ et $r_{i/j} = 5.289 \text{ \AA}$ . . . . .	56
2.33	Interactions entre clusters de $\text{Si}_{40}$ neutres et chargés. . . . .	59
2.34	Interactions entre clusters de $\text{Si}_{40}$ inégalement chargés. . . . .	59
3.1	Schéma du principe du modèle 0D d'un plasma quasi-homogène. $\delta$ est l'épaisseur de la couche limite. . . . .	60
3.2	Evolution temporelle des densités des différentes espèces chargées du plasma (ions, radicaux, excités) pour différentes puissances (0.15 W, 0.25W et 0.35W). . . . .	69
3.3	Densités de différentes espèces dans le plasma à l'état stationnaire pour différentes puissances. . . . .	70
3.4	Evolution temporelle des densités de différentes espèces du plasma (Puissance de 0.2 W). . . . .	71
3.5	Densités de différentes espèces dans le plasma après $10^4$ s (Puissance de 0.2 W). Seule la croissance moléculaire est considérée ici. . . . .	72
3.6	Densités de différentes espèces neutres composées de silicium dans le plasma à l'état stationnaire (Puissance de 0.2W). La nucléation est prise en compte ici. . . . .	73
3.7	Densités de différentes espèces chargées composées de silicium dans le plasma à l'état stationnaire (Puissance de 0.2W). La nucléation est prise en compte ici. . . . .	73
3.8	Variation en fonction du temps du taux de nucléation dans notre modèle chimique (Puissance de 0.2W). . . . .	74
3.9	Evolution de la distribution de tailles des particules due au collage après 4.72s. . . . .	76
3.10	Variation dans le temps de la somme $\sum_l Q_l$ en tenant compte seulement du processus de collage. . . . .	77
3.11	Variation dans le temps de la densité totale des particules en tenant compte seulement du processus de collage. . . . .	77

3.12 Mécanismes de coagulation. . . . .	78
3.13 Evolution temporelle de la densité totale de particules dans les cas de coagulation sans et avec correction. . . . .	80
3.14 Distribution en taille des particules dans les cas de coagulation sans et avec correction. . . . .	80
3.15 Evolution de la distribution en taille des particules dans le cas de coagulation avec correction pour un distribution initiale de diamètre moyen à 7nm. . . . .	81
3.16 Evolution dans le temps de la densité totale de particules dans le cas de coagulation pour des particules soumises ou non à des charges limites. . . . .	81
3.17 Distribution en tailles des particules après 5s pour un cas sans coagulation puis des cas avec coagulation avec et sans correction. La vitesse de dépôt par processus de collage est de $1.85 \text{ nm.s}^{-1}$ . . . . .	82
3.18 Distribution en tailles des particules après 5s pour un cas sans coagulation puis des cas avec coagulation avec et sans correction. La vitesse de dépôt par processus de collage est de $12 \text{ nm.s}^{-1}$ . . . . .	82
3.19 Evolution dans le temps de la densité totale des particules pour un cas sans coagulation puis des cas avec coagulation avec et sans correction. La vitesse de dépôt par processus de collage est de $1.85 \text{ nm.s}^{-1}$ . . . . .	83
3.20 angle=90 . . . . .	85

# Liste des tableaux

1.1	Forces s'appliquant sur une particule de rayon $R$ .	21
2.1	Valeurs calculées et expérimentales (Exp.) pour $a_0$ , $B_0$ et $\varepsilon$ pour différentes valeurs du paramètre "EnergyShift" (ES).	37
2.2	Rayons au point de contact	44
2.3	Comparaison entre ajustements pour l'interaction entre deux clusters de $Si_{40}$ .	46
2.4	Paramètres $A_H$ et $r_H$ du potentiel d'Hamaker ajustés aux résultats de SIESTA.	47
2.5	Coefficient de détermination $\phi_{IPA}$ aux paramètres fixés par rapport aux résultats SIESTA	53
2.6	Facteurs de correction pour l'interaction de clusters de charge égale.	57
2.7	Facteur de correction pour l'interaction de deux clusters de $Si_{40}$ inégalement chargés (prédictions).	58
3.1	Paramètres de Lennard-Jones pour quelques espèces présentes dans notre plasma.	63
3.2	Les différentes espèces présentes dans le modèle complet de notre plasma d'Ar-SiH <sub>4</sub> .	64
3.3	Les collisions électroniques présentes dans notre modèle avec leurs énergies de seuil.	65
3.4	Liste des réactions chimiques de base dans notre plasma. $A_r$ est le coefficient préexponentiel de la loi d'Arrhenius (exprimé ici en $\text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ), $\beta_r$ est sans unité et $E_r$ est en $10^3$ Kelvin.	66
3.5	Liste des réactions chimiques complémentaires lorsque l'on prend en compte les processus de croissance. Les réactions entourées sont celles de croissance. $A_r$ est le coefficient préexponentiel de la loi d'Arrhenius (exprimé ici en $\text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ), $\beta_r$ est sans unité et les $E_r$ ne sont pas représentés sur ce Tableau car toutes nulles pour ces réactions.	67



# Liste des symboles

<b>Symbole</b>		<b>Unité</b>
$A_e$	Affinité électronique	eV
$A_H$	Constante d'Hamaker	J
$A_r$	Coefficient préexponentiel d'Arrhenius	$\text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$a'$	Terme de cohésion	
$a_0$	Paramètre cristallin	m
$b_c$	Paramètre d'impact	m
$b_{\pi/2}$	Paramètre d'impact avec déviation de $90^\circ$	m
$b'$	Covolume molaire	
$B_0$	Module d'élasticité isostatique	Pa
$c_i$	Concentration de l'espèce " $i$ "	
$D$	Coefficient de Diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$d_p$	Diamètre d'une particule	m
$\mathbf{E}$	Champ électrique	$\text{V}.\text{m}^{-1}$
$E_r$	Energie de réaction	K
$E_{xc}$	Energie d'échange-corrélation	J
$\mathbf{F}$	Force	N
$k_r$	Constante de réaction	$\text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$K_n$	Nombre de Knudsen	
$l$	Libre parcours moyen	m
$m$	Masse	kg
$m_r$	Masse réduite	kg
$n_s$	Densité espèce $s$	$\text{m}^{-3}$
$P$	Pression	Pa
$P_H$	Paramètre de Havnes	
$Q_l$	Volume de particule ayant un volume compris entre $v_l$ et $v_{l+1}$	
$q_p$	Charge d'une particule	C
$R^2$	Coefficient de détermination	
$R_p$	Rayon d'une particule	m
$R_s$	Terme de perte en surface de l'espèce $s$	$\text{kg}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$S_p$	Surface d'une particule	$\text{m}^2$
$T_e$	Température électronique	K
$T_i$	Température ionique	K
$T_g$	Température gaz	K
$u_i$	Vitesse de dérive ionique	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
$Y_s$	Fraction massique de l'espèce $s$	
$W_s$	Terme de production en volume de l'espèce $s$	$\text{kg}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$Z_p$	Nombre de charge d'une particule	

<b>Symbole</b>		<b>Unité</b>
$\alpha$	Polarisabilité	$\text{\AA}^3$
$\alpha_{\text{acc}}$	Coefficient d'accomodation	
$\alpha_p$	électronégativité du plasma	
$\beta$	Coefficient de coagulation entre deux nanoparticules	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$\beta^0$	Coefficient de coagulation entre deux sphères dures	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$\gamma$	Coefficient (probabilité) de collage	
$\Gamma$	Flux local de particules	$\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
$\epsilon$	Paramètre de Lennard-Jones	K
$\varepsilon$	Permittivité	$\text{F}.\text{m}^{-1}$
$\kappa_T$	Conductivité du mode translationnel d'énergie	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda$	Conductivité thermique	$\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\lambda_D$	Longueur de Debye linéarisée	m
$\lambda_e$	Longueur de Debye électronique	m
$\lambda_i$	Longueur de Debye ionique	m
$\mu$	Coefficient de mobilité	$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\eta$	Facteur de correction	
$\rho$	Masse volumique plasma	$\text{kg}.\text{m}^{-3}$
$\rho_p$	Masse volumique particules solides	$\text{kg}.\text{m}^{-3}$
$\sigma_s$	Section efficace	$\text{m}^2$
$\sigma_{ij}$	Diamètre de collision binaire	m
$\phi$	Potentiel d'interaction	J
$\psi^0$	Fraction de neutres	
$\Omega_D$	Intégrale de collision	

<b>Symbole</b>	<b>Constante</b>	<b>Valeur</b>	<b>Unité</b>
$k_B$	Constante de Boltzman	$1.380\ 649 \times 10^{-23}$	$\text{J}.\text{K}^{-1}$
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide	$8.854\ 187\ 82 \times 10^{-12}$	$\text{F}.\text{m}^{-1}$
$e$	Charge élémentaire	$1.602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$	C
$m_e$	Masse électron	$9.109 \times 10^{-31}$	kg
$g$	Accélération de la pesanteur	$9.807 \times 10^0$	$\text{m}.\text{s}^{-2}$
$h$	Constante de Planck	$6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$	J.s

# Introduction

Nous allons, dans ce mémoire, nous intéresser à la croissance de nanoparticules de silicium dans un plasma froid Radio-Fréquence (RF) d'argon-silane ( $\text{Ar-SiH}_4$ ). Nous allons plus particulièrement nous pencher sur la phase de coagulation d'un plasma poussiéreux ("Dusty-Plasma"). La coagulation, i.e. le processus où les particules coalescent pour en former de plus grandes, est un sujet d'intérêt fondamental. En effet, plusieurs aspects de ce processus ne sont pas encore totalement compris, que ce soit son importance dans la dynamique de croissance ou encore sur la question de l'influence des interactions entre particules. Ainsi nous étudierons les interactions entre clusters de silicium, afin de comprendre ces effets sur la coagulation et sur la dynamique de croissance en général. Cette étude suit les travaux de Benjamin Santos et François Vidal (qui supervise ce mémoire), plus particulièrement deux articles publiés en 2019 et 2020 (ainsi qu'une thèse [1] présentée en 2020) :

- Le premier article, "Electrostatic enhancement factor for the coagulation of silicon nanoparticles in low-temperature plasmas" [2], étudie l'influence des interactions électrostatiques entre nanoparticules de silicium sur le facteur d'augmentation (paramètre qui caractérise le taux de coagulation des clusters) au moyen d'un potentiel à moments multipolaires (MCP) et d'un potentiel simplifié (IPA) développé par Benjamin Santos ;
- Le deuxième article, "Influence of multipolar electrostatic and van der Waals forces on the coagulation of silicon nanoparticles in low-temperature argon-silane plasmas" [3], prend en plus en compte les forces de van der Waals au moyen du potentiel de Hamaker. Contrairement aux potentiels électrostatiques utilisés (MCP et IPA), ce potentiel diverge au point de contact entre les deux clusters. Pour résoudre ce problème, le potentiel d'Hamaker a été défini constant en dessous d'un rayon de coupure défini d'une manière *ad hoc*. Ces potentiels d'interaction ont été utilisés pour simuler la croissance des nanoparticules dans une plasma d'argon-silane.

Ce mémoire est le produit de deux stages : un premier fait au Québec à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS - centre EMT) sous la supervision de François Vidal, et un second fait en France au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM - Université Paris Nord) sous la supervision de Khaled Hassouni et Armelle Michau.

Lors du premier stage, l'objectif était de calculer les forces d'interaction entre des clusters (nanoparticules solides) au moyen d'une approche quantique. Nous avons utilisé un logiciel implémentant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT en anglais) appelé SIESTA [4]. L'objectif de ce travail a été de calculer plus proprement les forces d'interactions entre clusters de silicium, en particulier les forces de van der Waals, d'extraire quelques propriétés des clusters étudiés, telles que leur rayon effectif dans le contexte de leurs interactions, leur permittivité électrique, et leur constante d'Hamaker, et de vérifier si les calculs faits précédemment par Benjamin Santos et François Vidal sont en accord avec le modèle plus détaillé de l'interaction entre clusters présenté ici.

Le deuxième stage quant à lui a eu pour objectif d'étudier l'influence de ces effets d'interactions sur le processus de coagulation et sur la dynamique des aérosols. Pour cela deux

programmes ont été utilisés puis couplés afin de les rendre interdépendants. Le premier est un programme de dynamique de plasmas Micro-Ondes prenant en compte une cinétique chimique complexe et le caractère hors équilibre thermique des électrons. Ce modèle fait l'hypothèse d'un plasma quasi-homogène dans l'estimation des pertes au parois et aboutit à un code 0D. Ce programme a été développé pour un plasma d'argon-acétylène par Khaled Hassouni et Armelle Michau. Le deuxième, est un programme sectionnel d'aérosols 0D développé par Armelle Michau dans lequel ont été implémentées les corrections sur la phase de coagulation déterminée durant le premier stage. L'utilisation de ces deux programmes, de façon séparée puis couplée, nous permet, en plus d'étudier la croissance de nanoparticules de silicium dans un plasma froid RF d'argon-silane, de déterminer les propriétés du coeur du plasma, i.e. la température électronique, la densité électronique, etc., ainsi que l'évolution de sa chimie au cours du temps.

Ce mémoire se divise donc en trois chapitres :

- Le **Chapitre 1**, essentiellement bibliographique, décrit les plasmas en général et les plasmas poussiéreux en particulier. Les processus de croissances des particules dans un plasma poussiéreux sont notamment décrits, ainsi que des potentiels d'interactions entre particules pouvant influencer la phase de coagulation. Ce Chapitre se termine par une mise en contexte de notre étude.
- Le **Chapitre 2** est consacré à l'étude de l'interaction entre nanoparticules de silicium avec et sans hydrogènes, grâce à l'utilisation de calculs quantiques (logiciel de DFT SIESTA). Et se termine sur la comparaison des résultats obtenus avec ceux de Benjamin Santos et François Vidal.
- Le **Chapitre 3** est dédié à l'étude de l'influence des interactions entre particules solides sur le processus de coagulation et sur la dynamique des aérosols. Pour cela des programmes 0D ont été utilisés afin d'étudier un plasma d'argon-silane, sa cinétique chimique ainsi que la dynamique des nanoparticules de silicium.

# Chapitre 1

## État de l'art

"If the claim is made that more than 99% of the observable universe is in the plasma state then it could be jokingly asserted that the remainder is dust."

---

*Franck Verheest* [5]

### 1.1 Introduction

Ce chapitre présente un état de l'art synthétique sur les plasmas poussiéreux, permettant ainsi d'introduire les différents aspects physiques de notre problème ainsi que son contexte.

Nous expliquerons d'abord ce qu'est un plasma avant de parler particulièrement des plasmas froids basse pression de laboratoire pour enfin présenter ce qui nous intéresse dans notre étude : les plasmas poussiéreux. Nous verrons ensuite les différents mécanismes de croissances des nanoparticules et autres processus intervenant dans les plasmas poussiéreux, avant de présenter les différentes forces externes pouvant s'exercer sur une particule. Nous terminerons par étudier les potentiels d'interactions entre particules, spécifiquement le potentiel de Coulomb, de polarisation et de van der Waals, pouvant affecter les processus de croissance de ce type de plasma, ainsi que par une mise en contexte de notre étude.

L'intérêt de ce chapitre est de présenter des concepts que nous étudierons avec plus de détails dans les prochains chapitres, soit les mécanismes de croissance, interactions entre particules, etc., mais également de comprendre la physique complexe des plasmas poussiéreux.

### 1.2 Généralités sur les plasmas

#### 1.2.1 Le quatrième état de la matière

Un plasma est un état de la matière analogue à un gaz composé d'espèces neutres mais qui se caractérise par la présence d'électrons et d'ions positifs et négatifs en proportions telles que le milieu est globalement neutre. La première utilisation du mot "plasma" en physique est attribuée à Irving Langmuir en 1928 [6]. Le plasma est souvent appelé

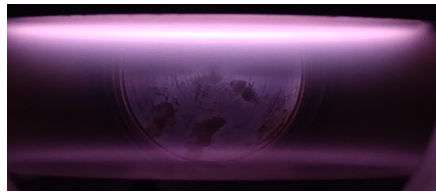
"quatrième état de la matière", après les états solides, liquides et gazeux. Quelques images de plasmas naturels et artificiels sont présentées à la figure 1.1.



Aurore australe, provoquée par l'interaction entre les particules chargées du vent solaire et la haute atmosphère, vue depuis la navette Discovery [7].



Propulseur à effet Hall (moteur plasma) de 2 kW du Princeton Plasma Physics Laboratory [8].



Plasma d'argon généré entre deux électrodes alimentées par une source alternative à 13.56 MHz. Obtenu lors d'un projet expérimental par Valentin Badefort-Baril, Théo Albagnac et Antoine Resseguier du master STP.

FIGURE 1.1 – Exemples de plasmas.

Les plasmas composent plus de 90% de la matière observable de l'univers, sans compter les 27% de l'hypothétique matière noire [9]. Sur Terre nous pouvons les retrouver dans la foudre ou les flammes, ou encore dans l'ionosphère ; en dehors de notre planète, dans les nébuleuses, dans la queue des comètes et même dans le vent solaire. Nous pouvons également en produire expérimentalement en laboratoire sous forme de décharges électriques, au moyen de lasers ou encore dans des Tokamaks ; et cela pour différentes utilisations telles que la fusion nucléaire, la gravures ou les dépôts sur substrats, la propulsion spatiale, etc. Une vue d'ensemble des plasmas, caractérisés par leur température électronique et leur densité électronique, est présentée à la figure 1.2.

Nous allons, dans cette étude, nous concentrer sur les plasmas froids produits en laboratoire.

## 1.2.2 Plasmas froids

Les plasmas froids sont les plus répandus en laboratoire. Ils fonctionnent à une température proche de la température ambiante, typiquement entre 300 et 500 K, et ont un faible degré d'ionisation. Ce dernier paramètre, que nous noterons  $\delta_i$ , caractérise l'état d'ionisation d'un plasma et se définit [11] :

$$\delta_i = \frac{n_i}{n_i + n_n} \quad , \quad (1.1)$$

où  $n_i$ ,  $n_n$  sont respectivement la densité des ions et des neutres. Un plasma est faiblement ionisé lorsque  $\delta_i \ll 1$  et est fortement ionisé lorsque  $\delta_i \sim 1$ .

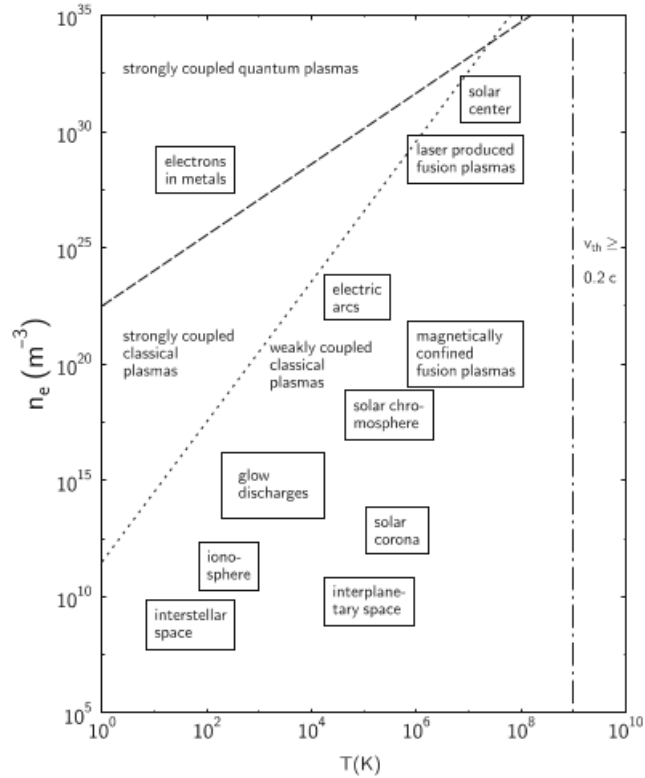


FIGURE 1.2 – Les différents types de plasmas.  $n_e$  est la densité électronique et  $T$  la température électronique [10].

De plus, ce type de plasma est dit hors équilibre thermodynamique (ou tout simplement hors équilibre), c'est-à-dire que la température des électrons est bien supérieure (de l'ordre de  $10^3 - 10^4$  K) à celle des ions ( $T_i \simeq T_{\text{neutres}} \gtrsim T_{\text{ambiante}}$ , où  $T_{\text{neutres}}$  est égal à la température  $T_g$  du gaz) ainsi dans ce type de plasma  $T_g \neq T_e$  et  $T_i \neq T_e$ , donc il n'y a pas d'équilibre thermique entre les ions et les électrons. Nous pouvons définir la température des électrons  $T_e$  à partir de l'énergie moyenne électronique  $\langle \epsilon_e \rangle$  :

$$T_e = \frac{2}{3} k_B \langle \epsilon_e \rangle . \quad (1.2)$$

Il est courant d'exprimer la température des électrons en eV. Ainsi, dans un plasma froid,  $T_e$  est de l'ordre de 1 à 10 eV. Les électrons très énergétiques vont venir ioniser les molécules, les exciter, ou les dissocier pour former des radicaux, i.e. des espèces possédant des électrons non appariés sur leur couche externe.

La densité électronique va être autour de  $n_e = 10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  et la pression (très basse)  $P = 1 - 1000 \text{ mTorr}$ . Au vu des ordres de grandeur de la densité et de la température électronique, nous sommes typiquement, comme l'indique la figure 1.2, dans un plasma de type décharge lumineuse ("glow discharge"), un type de plasma très étudié en laboratoire.

## Paramètres Plasmas

En plus du degré d'ionisation, plusieurs paramètres sont importants à déterminer pour mieux caractériser le plasma et sa physique.

**Longueur de Debye** Comme mentionné précédemment, un plasma est un milieu globalement neutre, i.e. électriquement neutre d'un point de vue macroscopique : toute charge négative (électron ou ion négatif) est compensée par une charge positive (ion positif).

Cependant, il existe une longueur caractéristique appelée longueur de Debye en dessous de laquelle il peut exister un écart à la neutralité.

Nous définissons la longueur de Debye linéarisée  $\lambda_D$  au moyen des longueurs de Debye associées aux électrons  $\lambda_e$  et aux ions  $\lambda_i$  :

$$\lambda_D = \frac{\lambda_e \lambda_i}{\sqrt{\lambda_e^2 + \lambda_i^2}} \quad , \quad (1.3)$$

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 T_e [eV]}{n_e e}} \quad \text{et} \quad \lambda_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 T_i [eV]}{n_i e}} \quad . \quad (1.4)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide. Par exemple, pour  $T_i = 300$  K,  $T_e = 3$  eV et  $n_e = n_i = 10^{15} \text{ m}^{-3}$ , nous avons  $\lambda_D = 37 \mu\text{m} \simeq \lambda_i$ . En effet, dans le cas d'un plasma froid, dû à la température électronique importante par rapport à la température des ions  $T_i$ , la longueur de Debye linéarisée est assez proche de celle des ions.

**Fréquence plasma** Si un plasma subit une perturbation, typiquement l'application d'un champ électrique extérieur, les électrons et les ions vont se mettre à osciller respectivement à des fréquences  $\omega_e$  et  $\omega_i$  définies comme :

$$\omega_e = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m_e \varepsilon_0}} \quad \text{et} \quad \omega_i = \sqrt{\frac{e^2 n_i}{m_i \varepsilon_0}} \quad . \quad (1.5)$$

Nous trouvons pour  $n_e = n_i = 10^{15} \text{ m}^{-3}$  et avec  $m_i = m[Ar^+] \simeq m[Ar] = 6.63 \times 10^{-26}$  kg, dans le cas d'un plasma d'argon,  $\omega_i = 6.6$  MHz et  $\omega_e = 1.78$  GHz. La fréquence électronique, due à la masse plus réduite des électrons, est plus importante que la fréquence ionique. Nous trouvons respectivement les temps caractéristiques de la réponse des électrons et des ions à la perturbations  $\tau_e = 2\pi/\omega_e \simeq 3.53$  ns et  $\tau_i = 2\pi/\omega_i = 952$  ns. Ainsi, les électrons vont répondre plus rapidement que les ions aux perturbations électromagnétiques extérieures.

**Libre parcours moyen** Le libre parcours moyen  $l$  est défini comme la distance moyenne que peut parcourir une particule présente dans le plasma avant d'entrer en collision avec d'autres molécules. Ce paramètre est lié à la section efficace  $\sigma_s$  de l'interaction entre la particule et la molécule. La section efficace est homogène à une surface, i.e.  $\text{m}^2$ , et est reliée à la probabilité de collision. Plus la section efficace de collision sera importante et plus la probabilité de collision le sera. En supposant en première approximation que les particules sont des sphères dures ayant le même diamètre  $d$ , la section efficace est donnée par la formule  $\sigma_s = \pi d^2$ , i.e. les particules vont interagir entre elles si leur plus proche distance devient inférieure à deux fois leur rayon. Imaginons deux particules se déplaçant à une vitesse relative moyenne  $\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v}$ . Dans un temps  $t$ , le volume d'interaction d'une particule est donné par  $\sqrt{2}\bar{v}\sigma_s t$  et le nombre de collisions par cette quantité multipliée par la densité  $n$  de particules. Le libre parcours moyen est pris comme le rapport du chemin parcouru durant un temps  $t$  ( $\bar{v}t$ ) sur le nombre de collisions effectuées durant ce temps, ce qui nous donne [12] :

$$l = \frac{\bar{v}t}{\sqrt{2}\bar{v}\sigma_s t n} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma_s n} \quad (1.6)$$

et dans l'approximation des sphères dures et du gaz parfait ( $n = \frac{P}{k_b T_g}$ ) :

$$l = \frac{k_B T_g}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (1.7)$$



**Électronégativité du plasma** L'électronégativité du plasma  $\alpha_p$  est définie comme le rapport de la densité des ions négatifs sur celle des électrons. Nous pouvons l'exprimer ainsi :

$$\alpha_p = \frac{n_{i^-}}{n_e}, \quad (1.8)$$

où  $n_{i^-}$  est la densité d'ions négatifs que nous dissociions de la densité d'ions positifs  $n_{i^+}$ . Un plasma est dit électropositif lorsque  $0 < \alpha_p < 1$ , autrement, lorsque la densité d'anions est supérieure à la densité électronique, il est dit électronégatif.

La condition de neutralité globale du plasma peut s'écrire sous la forme :

$$n_{i^+} = (1 + \alpha_p) n_e. \quad (1.9)$$

## 1.3 Plasma Poussiéreux

Un plasma poussiéreux ("Dusty Plasmas" en anglais, également appelé "plasma complexe" ou encore "plasma colloïdal") est un gaz ionisé globalement neutre composé, en plus d'électrons et d'ions, de particules de matière condensée. Ces particules, que nous appelons poussières, sont chargées et ont une taille comprise entre quelques nanomètres et plusieurs micromètres. Leurs masses et charges sont bien plus importantes que pour les autres espèces présentes dans le plasma, affectant grandement sa physique notamment la condition de neutralité-globale [13] [14].

Le nombre de Knudsen (nombre adimensionnel spécifiant le régime d'écoulement d'un fluide), associé aux particules dans un plasma froid poussiéreux, est donné par  $K_n = \frac{\lambda}{R_p}$ , où  $R_p$  est le rayon de la particule. Ce paramètre est bien supérieur à 1, ce qui fait que nous sommes dans ce qui est appelé un "régime moléculaire libre", c'est-à-dire que les particules peuvent se déplacer sur une distance assez grande sans se heurter.

Les plasmas poussiéreux sont assez présents en astrophysique : anneaux de Saturne, atmosphères des planètes, et même en sortant de notre système solaire avec les restes de supernovas et les nuages interstellaires. Nous pouvons aussi en retrouver sur Terre en laboratoire, notamment dans les plasmas froids, où les poussières peuvent contaminer les processus de gravures et de dépôts, mais peuvent également être utilisées pour de la synthèse de poudres ou des procédés de modification de surfaces. Les particules peuvent être produites par la chimie du plasma, c'est-à-dire que le plasma va être le siège de processus de croissance moléculaires qui vont finir par produire des particules solides aérosol de tailles nanométriques (nucléation). Mais elles peuvent également être introduites dans le plasma. Dans la suite, nous n'évoquerons que les plasmas froids poussiéreux où les particules sont produites et non introduites.

Notons qu'il existe aussi un type de plasma, appelé "misty plasmas" (ou plasmas brumeux) similaire aux plasmas poussiéreux, mais où les particules solides sont remplacées par des gouttelettes liquides, ce type de plasma pouvant être étudié et utilisé notamment pour les processus PECVD [15].

La figure 1.3 présente une photomicrographie de nanoparticule de silicium produite dans un plasma froid à basse pression d'argon-silane dans des conditions similaires à celles de notre étude.

### 1.3.1 Dynamique d'aérosol

Les particules aérosols, c'est-à-dire les particules en suspension dans le plasma, sont caractérisées par leur densité  $n$  par section de taille.

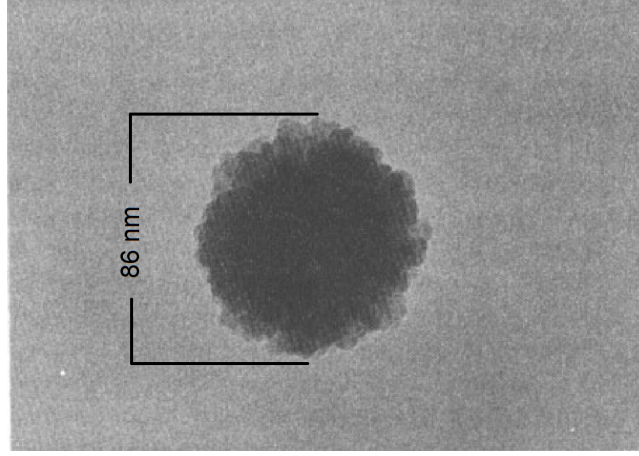


FIGURE 1.3 – Particule approximativement sphérique de diamètre d’environ 86 nm présente dans un plasma d’argon-silane à basse pression ( $\sim 100$  mTorr) après 30s [16].

La distribution de taille des particules d’aérosols peut être décrite par une loi log-normale qui constitue une bonne approximation, notamment des particules solides dans un plasma poussiéreux [17].

La densité de probabilité  $n_p$  de particules de diamètre  $d_p$  s’écrit avec cette loi sous la forme

$$n_p(d_p) = \frac{N_p}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma) d_p} \exp\left(-\frac{(\ln(d_p) - \ln(\bar{d}_p))^2}{2 \ln^2(\sigma)}\right), \quad (1.10)$$

où  $\bar{d}_p$  est le diamètre moyen des particules,  $\sigma$  est l’écart type et  $N_p$  la densité totale.

La figure 1.4 montre une distribution de taille de particules avec un écart type  $\sigma = 1.25$ , un diamètre moyen  $\bar{d}_p$  de 5nm et  $N_p = 10^6$  m $^{-3}$ .

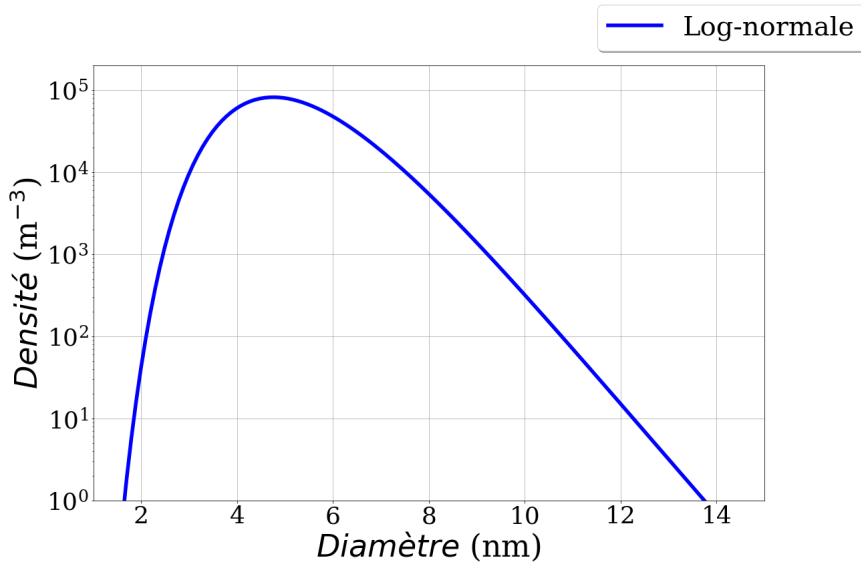


FIGURE 1.4 – Exemple de log-normale avec comme paramètres  $\sigma = 1.25$ ,  $\bar{d}_p = 5$  nm et  $N_p = 10^6$  (échelle log en ordonnée).

L’équation dynamique générale, i.e. l’équation de continuité de la densité des particules, pour les particules solides d’un plasma poussiéreux s’exprime [17] :

$$\frac{\partial n_{p,k}}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_{p,k} = \left[ \frac{dn_{p,k}}{dt} \right]_{\text{nuc.}} + \left[ \frac{dn_{p,k}}{dt} \right]_{\text{coag.}} + \left[ \frac{dn_{p,k}}{dt} \right]_{\text{coll.}} + \left[ \frac{dn_{p,k}}{dt} \right]_{\text{charg.}}, \quad (1.11)$$

où  $n_{p,k}$  est la densité de probabilité de particules de taille  $p$  et de charge  $k$ , et  $\Gamma_{p,k}$  est le flux local de particules.

Nous pouvons écrire ce flux sous la forme d'une dérive-diffusion :

$$\Gamma_{p,k} = -D_{p,k} \nabla n_{p,k} + \mu_{p,k} n_{p,k} E + \Gamma_{\text{Forces}} , \quad (1.12)$$

où le premier terme représente la diffusion des particules c'est-à-dire leur tendance à se répandre dans la plasma avec le temps par collisions successives avec les particules du plasma,  $D_{p,k}$  étant le coefficient de diffusion de la particule  $p$  de charge  $k$ ; le deuxième terme représente leur dérive,  $\mu_{p,k}$  étant le coefficient de mobilité de la particule  $p$  de charge  $k$ , sous l'influence du champ électrique appliqué (les particules, en fonction de leurs charges  $k$ , vont suivre ou aller à l'opposé de ce champ); et  $\Gamma_{\text{Forces}}$  est le flux des particules en fonction des forces appliquées sur ces dernières, lesquelles sont énumérées dans la section 1.4) à l'exception de la force électrostatique déjà présente dans le terme de dérive.

Les termes du membre de droite de l'équation (1.11) représentent respectivement les taux de variation de la densité de particules dus à la nucléation, la coagulation, le collage (ou croissance en surface) et la variation de charge. Ces différents processus, à l'exception de la variation de charge, sont illustrés dans la figure 1.5.

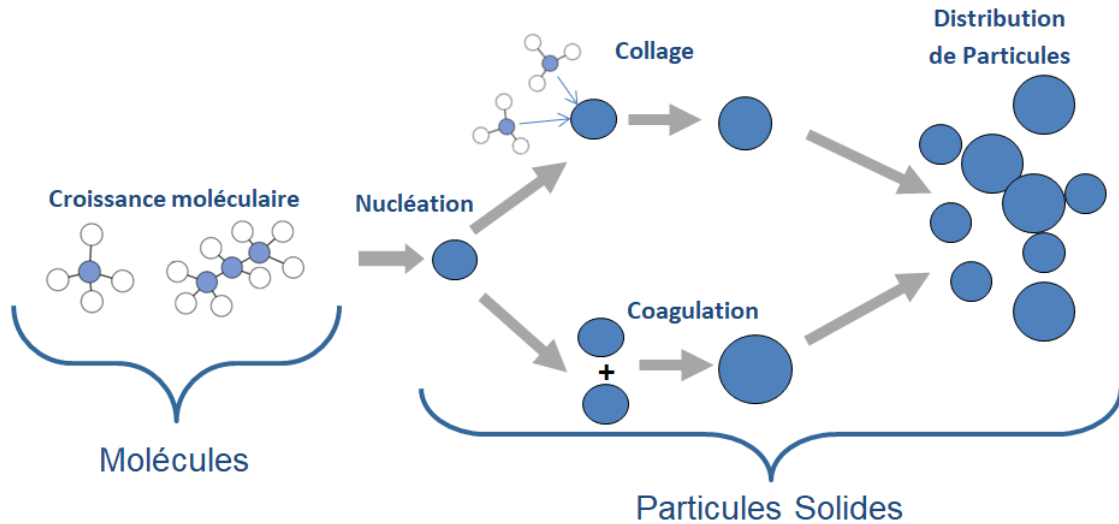


FIGURE 1.5 – Description des dynamiques de croissances des particules.

### 1.3.2 Nucléation

La phase de nucléation est la phase de formation des premières particules solides. Cette étape est dominée par la chimie du plasma. Les réactions chimiques de croissance moléculaire font augmenter la taille des molécules jusqu'à atteindre l'ordre du nanomètre, taille à partir de laquelle nous allons considérer que ces clusters peuvent être décrits comme des particules solides soumises à l'équation (1.11).

Comme présenté sur la figure 1.5, la croissance moléculaire n'est pas à confondre avec la nucléation. La croissance moléculaire va amener les molécules, par exemple des molécules de silane ( $\text{SiH}_4$ ), à atteindre des tailles importantes par des réactions chimiques successives ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , etc.), comme montré sur la figure 1.6. À partir d'une certaine taille de molécules, de l'ordre du nanomètre, nous considérons que ces réactions chimiques de croissance forment des particules solides aussi appelées clusters qui sont régies par l'équation (1.11) de dynamique d'aérosol.

La nucléation détermine le "chemin", i.e. le schéma cinétique de croissance de molécules, conduisant à la production de nanoparticules solides.

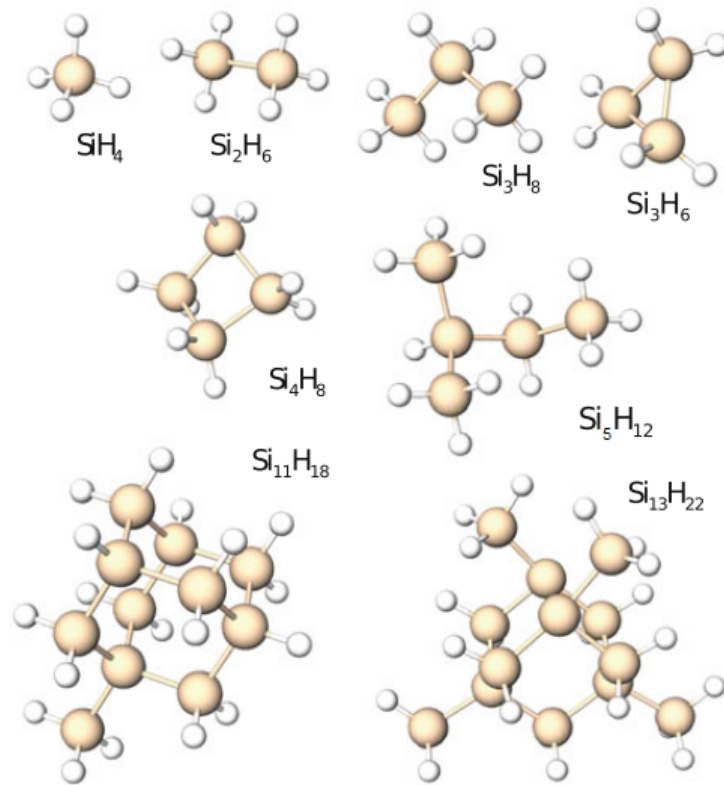


FIGURE 1.6 – Exemples de structures de clusters de  $\text{Si}_n$  hydrogénés pour  $n = 1$  à 13 [18].

La figure 1.7 montre des mesures expérimentales obtenues dans un plasma de silane à basse pression (0.1 mbar). Nous pouvons observer la présence de molécules de  $\text{Si}_x\text{H}_y^-$  pouvant atteindre des masses atomiques (amu) correspondant à 44 atomes de silicium. Les réactions chimiques du plasma vont effectivement créer des molécules de tailles de plus en plus importantes. D'après A.A. Howling *et al.* [19], dans ce genre plasmas, les principaux précurseurs de nanoparticules sont les ions négatifs.

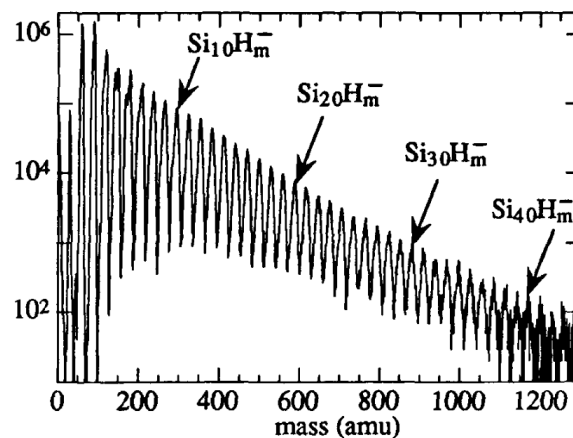


FIGURE 1.7 – Spectre de masse des ions négatifs dans un plasma de Silane à basse pression (0.1 mbar) et basse puissance (8 W) [19].

Nous étudierons plus tard, dans le cadre du modèle chimique de notre plasma, les différents mécanismes de croissances et de nucléation.

### 1.3.3 Coagulation

La coagulation se produit quand deux particules solides coalescent pour en former une seule en conservant le volume. Nous avons dans ce processus une augmentation de la taille des particules accompagnée d'une diminution de la densité totale de particules, ce qui est bien évident car la coagulation de deux particules pour n'en former qu'une entraîne une diminution du nombre de particules et donc de leur densité.

Le processus de croissance dans la phase de coagulation est décrit par l'équation de Smoluchowski donnée par la formule (sans inclure l'indice de charge des particules pour alléger la notation) [17] :

$$\left[ \frac{dn_m}{dt} \right]_{\text{coag}} = \frac{1}{2} \sum_{v_i+v_j=v_m} \beta(v_i, v_j) n_i n_j - n_m \sum_{i=1}^{\infty} \beta(v_i, v_m) n_i, \quad (1.13)$$

où l'indice  $m$  désigne la particule résultante de la collision entre les particules  $i$  et  $j$ , alors que  $v_i$ ,  $v_j$  et  $v_m$  sont les volumes des particules et  $\beta$  est le noyau de coagulation. Le premier terme de l'équation (1.13) représente le taux de productions de particules de rayon  $r_m$  par coagulation de particules plus petites, le deuxième terme quand à lui représente le taux de pertes de particules de rayon  $r_m$  par coagulation de ces dernières avec d'autres de tailles quelconques.

Le noyau de coagulation s'exprime

$$\beta(v_i, v_j) \equiv \beta_{i,j} = \eta_{i,j} \beta_{i,j}^0. \quad (1.14)$$

Dans cette expression,  $\beta_{i,j}^0$  est le noyau de coagulation entre particules neutres dans un modèle de sphères dures, i.e. sans interactions entre elles, et dans un régime moléculaire libre ( $K_n \gg 1$ ), qui s'exprime [20]

$$\beta_{i,j}^0 = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \left[ \frac{6k_B T}{\rho_p} \left( \frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_j} \right) \right]^{1/2} \left( v_i^{1/3} + v_j^{1/3} \right)^2, \quad (1.15)$$

où  $\rho_p$  est la masse volumique des particules, égale à  $2330 \text{ kg.m}^{-3}$  pour des particules solides de silicium.  $\eta_{p,o}$  est quand à lui le facteur d'augmentation ("enhancement factor") ou facteur de correction. Ce dernier peut augmenter la coagulation si les particules sont attirées entre elles (e.g. particules de charges opposées) ou au contraire la réduire (e.g. particules de mêmes charges), c'est pour cela que, par la suite, nous préférons utiliser le terme "facteur de correction" que nous jugeons plus juste. Dans le cadre de la théorie OML (Orbital Motion Limited) [21], qui dépend des interactions entre les particules autres que la répulsion au point de contact, le facteur de correction s'exprime

$$\eta_{i,j} = \exp \left( - \frac{\phi_{ij}^{\max}}{k_B T} \right) \left[ 1 + \frac{\phi_{ij}^{\max} - \phi_{ij}(r_{\min})}{k_B T} \right], \quad (1.16)$$

où  $\phi_{i,j}(r)$  est le potentiel d'interaction entre les particules,  $r_{\min} = r_i + r_j$ , soit la somme des rayons des particules  $i$  et  $j$ , et  $\phi_{ij}^{\max}$  est la valeur maximale du potentiel d'interaction entre particules.

Une représentation graphique de  $\beta_{i,j}^0$  est donnée à la figure 1.8. Nous observons que la coagulation de particules neutres est d'autant plus importante que les particules ont des tailles différentes.

L'un des défis de ce mémoire sera d'essayer de mieux représenter les interactions entre nanoparticules durant cette phase de coagulation, et cela en utilisant le facteur de correction (1.16).

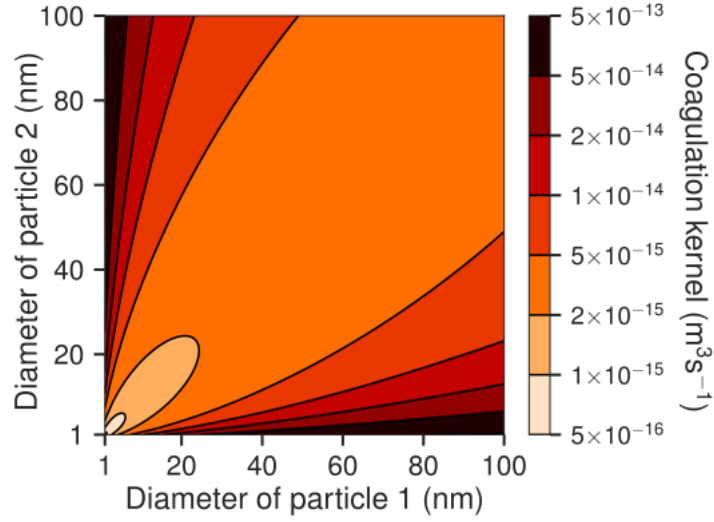


FIGURE 1.8 – Noyau de coagulation entre particules neutres et sans interaction (modèle sphères dures) pour  $T = 300\text{K}$  et  $\rho_p = 2330 \text{ kg.m}^{-3}$  [2].

### 1.3.4 Collage

Le processus de collage, ou de croissance en surface, est le mécanisme de croissance le plus important dans les plasmas réactifs. Il peut faire croître les nanoparticules jusqu'à des tailles micrométriques. Dans cette phase, les petites molécules se collent à la surface des nanoparticules. Nous allons ainsi avoir majoritairement des radicaux ainsi que des ions positifs (attirés par la charge négative des nanoparticules) qui viendront faire croître la taille des poussières. A l'opposé de la coagulation, la densité totale des particules va rester constante puisque les nanoparticules ne sont pas "consommées" durant cette phase, cependant le volume total des particules va augmenter.

Nous définissons le taux de collage  $W_{\text{coll.}}^j$  d'un cluster neutre  $j$  sur une particule de surface  $S_p$  comme

$$W_{\text{coll.}}^j = \gamma_{\text{coll.}}^j \frac{1}{4} v_j^* n_j S_p, \quad (1.17)$$

où  $\gamma_{\text{coll.}}^j$  est la probabilité de collage, que nous supposons égale à 1 pour les radicaux, et  $v_j^*$  est la vitesse d'agitation thermique de l'espèce " $j$ ", que nous définirons juste après l'équation (1.25). Dans cette expression,  $\frac{1}{4} v_j^* n_j$  est le flux de particules par unité de surface orienté vers la surface de la nanoparticule dont l'expression se dérive en faisant l'hypothèse que les particules sont distribuées en vitesse selon une maxwellienne.

Pour les particules et espèces chargées, nous pouvons multiplier ce taux de collage par un facteur de correction similaire à celui présenté à l'équation (1.16). Par exemple, le collage d'ions positifs sur des particules négatives ayant un facteur de correction  $> 1$ .

### 1.3.5 Charges

Il est aussi important de prendre en compte, en plus des différentes phases de croissance, de l'évolution de la charge des particules. Rappelons que dans notre cas, ces dernières vont être plongées dans un plasma RF et vont donc être soumises à des flux d'électrons et d'ions : elles vont d'abord se charger avec les électrons car ces derniers ont une mobilité plus importante que les ions, puis cette charge négative va attirer les ions positifs et repousser les électrons. Une particule va se charger électriquement jusqu'à ce que le courant total qu'elle reçoit devienne nul. Comme nous le verrons plus loin, la charge d'une particule dépendra de sa taille ainsi que des conditions du plasma telles que sa densité et sa température.

L'équation régissant l'évolution de la charge peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dq_p}{dt} = e(I_e - I_i) , \quad (1.18)$$

où  $I_e$ ,  $I_i$  sont respectivement le courant électronique et le courant ionique. Leur égalité est atteinte à l'état stationnaire i.e.  $\frac{dq_p}{dt} = 0 \Rightarrow I_i = I_e$ .

Plusieurs processus peuvent être pris en compte pour décrire la charge des particules. Plusieurs processus peuvent être pris en compte pour décrire la charge des particules. Nous allons nous pencher par la suite uniquement sur ceux qui dépendent du flux d'électrons et d'ions comme évoqué précédemment. Mais il est à noter que d'autres processus existent tels que le photo-détachement par UV, i.e. l'interaction entre des photons UV et une particule chargée peut amener à un détachement d'électrons, l'interaction avec des atomes excités, comme par exemple l'Ar\* qui peut entraîner le détachement d'électrons des nanoparticules de façon similaire à une ionisation de Penning, ou encore l'émission secondaire d'électrons dans un plasma RF. Ces processus sont discutés et pris en compte, dans le cas d'un plasma d'argon-silane, dans l'article de Kortshagen et Bhandarkar [22].

## Théorie OML

Nous allons déterminer les courants  $I_e$  et  $I_i$  grâce à la théorie OML (Orbital Motion Limited) [21]. Nous considérons que le problème du chargement électrique des particules est similaire à celui d'introduire une sonde électrostatique du genre sonde de Langmuir dans le plasma. Cette théorie est valide si le libre parcours moyen des ions  $l_i$  est bien supérieur à la longueur de Debye (i.e.  $\lambda_D/l_i \ll 1$ ) et sous l'hypothèse que les particules sont sphériques avec un rayon  $R_p$  bien inférieur à la longueur de Debye.

La figure 1.9 présente l'évolution du potentiel flottant normalisé  $\alpha = \phi_p/T_e$  de la particule, où  $\phi_p = \frac{q_p}{4\pi\epsilon_0 R_p}$  est le potentiel de la particule dans le plasma, ainsi que les différents régimes en fonction du rapport  $\lambda_D/l_i$ . Un rapport inférieur à 1 témoigne d'un régime faiblement collisionnel (WC) et le potentiel normalisé peut être déterminé par la théorie OML ; au dessus de 1, nous sommes dans un régime collisionnel (SC) et au delà de 1000, fortement collisionnel (FCP). Nous étudions une décharge dans un gaz à faible pression où ce rapport est faible, donc dans un régime faiblement collisionnel où la théorie OML peut s'appliquer.

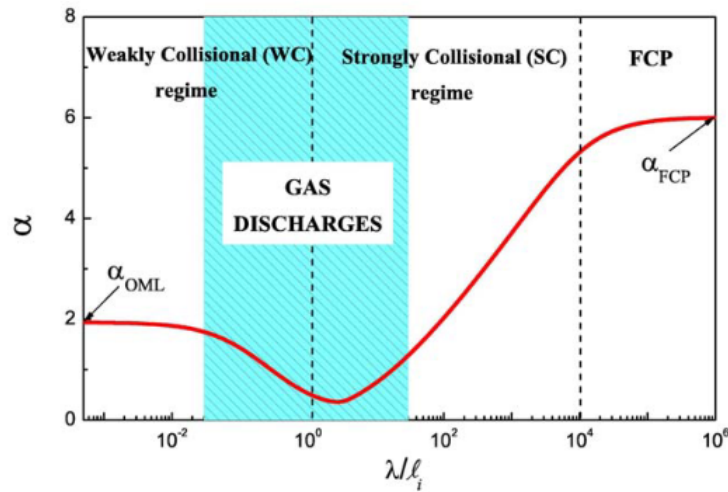


FIGURE 1.9 – Dépendance du potentiel flottant normalisé de la particule  $\alpha = \phi_e/T_e$  sur le paramètre de collisionnalité des ions  $\lambda/l_i$  [23].

Pour une particule sphérique de rayon  $R_p$  et de potentiel  $\phi_p$  flottant de la nanoparticule, la section efficace de collision  $\sigma_j^p$  entre une espèce  $j$  de charge  $q_j$ , de masse  $m_j$  et de vitesse

$v_j$  et la nanoparticule, est donnée par :

$$\sigma_j^p = \pi b_j^2, \quad (1.19)$$

où  $b_j$  est le paramètre d'impact de la collision.

La conservation du moment cinétique nous donne, en considérant que les particules solides sont bien plus massives que les espèces du plasma :

$$m_j b_j v_j = m_j R_p v_{jg}, \quad (1.20)$$

où  $v_{jg}$  est la vitesse de l'espèce  $j$  après la collision.

De même, nous exprimons la conservation de l'énergie de  $j$  :

$$\frac{1}{2} m_j v_j^2 = \frac{1}{2} m_j v_{jg}^2 + \frac{q_j q_p}{4\pi\epsilon_0 R_p} \quad (1.21)$$

où  $q_p$  est la charge de la particule et  $\frac{q_j q_p}{4\pi\epsilon_0 R_p}$  est le potentiel d'interaction Coulombien entre la particule et l'espèce  $j$  (en considérant que le rayon de l'espèce  $j$  est négligeable par rapport à celui de la particule).

En utilisant les deux équations (1.20) et (1.21), nous obtenons finalement une nouvelle expression pour la section efficace d'impact :

$$\sigma_j^P = \pi R_p^2 \left( 1 - \frac{2q_j \phi_p}{m_j v_j^2} \right), \quad (1.22)$$

Une représentation du paramètre d'impact, et donc de la section efficace qui est proportionnelle, est présentée dans la figure 1.11 en fonction de la nature de l'interaction entre la particule et l'espèce  $j$  (attractive ou répulsive). La figure 1.10 montre une trajectoire possible pour espèce  $j$  proche d'une particule possédant une charge de même signe (répulsion).

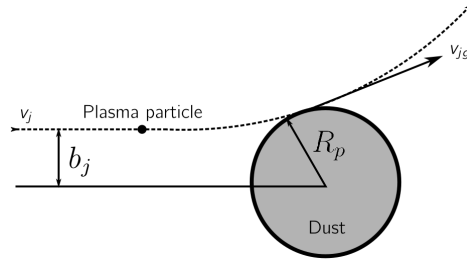


FIGURE 1.10 – Trajectoire d'une espèce  $j$  ("Plasma particle") proche d'une particule ("Dust") possédant une charge de même signe [1].

Le courant correspondant aux espèces  $j$  (ions ou électrons) arrivant sur la particule s'obtient par l'intégration de la section efficace des espèces sur leur fonction de distribution en vitesse  $f_j(v_j)$  :

$$I_j = q_j \int_{v_{j\min}}^{\infty} v_j \sigma_j^P f_j(v_j) dv_j, \quad (1.23)$$

où  $v_{j\min}$  est la vitesse minimale de  $j$  permettant d'atteindre la particule.

Nous faisons l'hypothèse que la vitesse des ions et des électrons suivent des distributions de Maxwell-Boltzmann et que, de ce fait, la fonction de distribution des vitesses s'exprime sous la forme :

$$f(v_j) = n_j \left( \frac{m_j}{2\pi k_B T_j} \right) v_j^2 \exp \left( -\frac{m_j v_j^2}{2k_B T_j} \right), \quad (1.24)$$



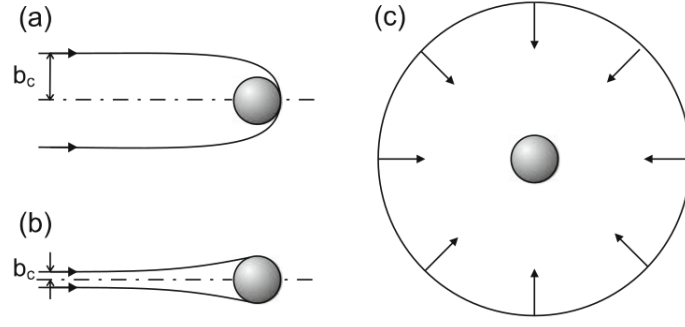


FIGURE 1.11 – (a) Augmentation de la section efficace  $\sigma_j^P$  (dépendant du paramètre d'impact) pour un potentiel attractif, (b) Diminution de la section efficace  $\sigma_j^P$  (dépendant du paramètre d'impact) pour un potentiel répulsif, (c) Somme des contributions venant de toutes les directions (1.23) [10].

Nous en profitons pour définir les vitesses thermiques de ces espèces qui sont leurs vitesses moyennes (*i.e.*  $\int v_j f(v_j) dv$ )

$$v_j^* = \sqrt{\frac{8k_B T_j}{\pi m_j}} . \quad (1.25)$$

Ainsi, en intégrant (1.23) avec ces distributions nous obtenons les deux résultats suivants :

$$I_j = \pi R_p^2 n_j v_j^* \exp\left(-\frac{e\phi_p}{k_b T_j}\right) , \quad q_j \phi_p > 0 , \text{ répulsion entre l'espèce } j \text{ et la particule ;}$$

$$I_j = \pi R_p^2 n_j v_j^* \left(1 - \frac{e\phi_p}{k_b T_j}\right) , \quad q_j \phi_p < 0 , \text{ attraction entre l'espèce } j \text{ et la particule .}$$

Pour des nanoparticules chargées négativement,  $\phi_p < 0$  et les courants ioniques des ions positifs et électroniques s'expriment sous la forme :

$$I_{i+} = \pi R_p^2 e n_i v_i^* \left(1 - \frac{e\phi_p}{k_b T_i}\right) , \quad (1.26)$$

$$I_e = \pi R_p^2 e n_e v_e^* \exp\left(\frac{e\phi_p}{k_b T_e}\right) . \quad (1.27)$$

La condition d'égalité des courants pour un plasma électropositif  $I_e = I_{i+}$  dans le régime stationnaire peut donc s'écrire sous la forme :

$$\ln \frac{n_i}{n_e} \sqrt{\frac{m_e T_e}{m_i T_i}} = \frac{e\phi_p}{k_B T_e} - \ln \left(1 - \frac{e\phi_p}{k_B T_i}\right)$$

Le nombre moyen de charges portées par les particules  $\bar{Z}_p = q_p/e$  peut être approximé, pour un plasma composé majoritairement d'argon, par l'expression [24] :

$$\bar{Z}_p \simeq 0.73 \frac{4\pi\epsilon_0 R_p k_B T_e}{e^2} \ln \left(\frac{n_i}{n_e} \sqrt{\frac{m_e T_e}{m_i T_i}}\right) . \quad (1.28)$$

Par conséquent, le nombre moyen de charges portées par les particules est proportionnel au rayon de la particule et dépend des caractéristiques du plasma : les densités, la masses des ions, ainsi que les températures électronique et ionique.

## Charges limites

Cependant, il est à noter que cette valeur de  $\bar{Z}_p$  n'est pas toujours physiquement atteignable par les nanoparticules. Plusieurs charges peuvent cohabiter sur la particule malgré la répulsion électrostatique en raison de l'image de charge positive qu'un électron crée sur la particule en s'éloignant de celle-ci. Cependant la théorie OML ne tient pas compte du fait que les électrons peuvent s'échapper de la surface de la particule en traversant la barrière attractive par effet tunnel.

Draine et Sutin [25] ont établi une limite  $Z_{\text{limDS}}$  liée à l'émission spontanée des électrons par effet de champ. Cette charge limite ne dépend que du rayon de la particule et est indépendante des atomes dont elle est constituée. Pour des particules chargées négativement, elle s'exprime sous la forme :

$$Z_{\text{limDS}} = 1 + 0.7 (R_p \times 10^9)^2 \quad . \quad (1.29)$$

D'autre part, R. LePicard et S. Girshick [26] ont dérivé une limite plus restrictive du nombre de charges  $Z_{\text{limLP}}$  en tenant compte de l'affinité électronique de la particule déterminée à partir de l'affinité électronique  $A_\infty$  du matériau bulk, i.e. sous une forme infinie et continue. Par exemple pour des nanoparticules de silicium  $A_\infty = 4.05$  eV. Le nombre limite de charges dépend donc des atomes formant la particule, en plus de son rayon, et il s'exprime sous la forme :

$$Z_{\text{limLP}} = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 A_\infty}{e^2} \right) R_p + 3/8 \quad . \quad (1.30)$$

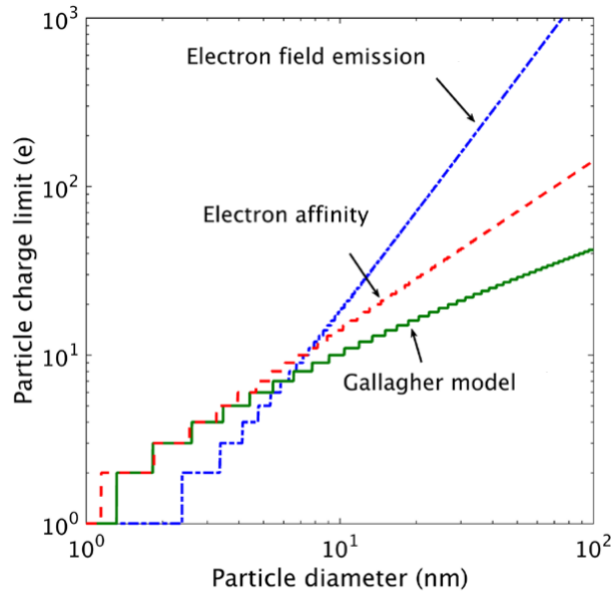


FIGURE 1.12 – Modèle de Drain-Sutin (Electron field emission) et LePicard (Electron affinity) comparés avec le modèle de Gallagher [27] (non discuté ici).

Il est possible de compléter la théorie OML en ajoutant un courant tunnel, représentant l'émission d'électrons hors des particules, à l'équation de l'évolution de la charge (1.18). Ce courant s'exprime comme [28] [29] [2] :

$$I_{e,\text{tunnel}} = \frac{2|q_p|}{\hbar} [k_B T_e \phi(r_t, q_p)]^{1/2} [\beta \cos^{-1}(\beta^{-1/2}) - (\beta - 1)^{1/2}] \quad , \quad (1.31)$$

où  $r_t$  est la position où l'affinité électronique de la particule est égale à 0, et  $\beta$  est donné par la formule :

$$\beta = \frac{q_p}{q_p + 5e/8 - 4\pi\epsilon_0 R_p A_\infty / e} . \quad (1.32)$$

### Distribution des charges

D'après Matsoukas et Russell [24] [30], la distribution de charge sur les particules (sans limite de charge) peut être approximée à l'état stationnaire par la gaussienne :

$$n(Z_p) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{Z_p - \bar{Z}_p}{\sigma} \right)^2 \right] , \quad (1.33)$$

avec l'écart type  $\sigma^2 = \frac{4\pi\epsilon_0 R_p k_B T_e}{e^2} \left( 1 - \frac{T_e}{T_e + T_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_p k_B} \bar{Z}_p} \right)$ .

LePicard et Girshick ont montré [26] que cette distribution prend la forme suivante quand une limite  $Z_{lim}$  est appliquée sur  $Z_p$  :

$$n^*(Z_p) = \frac{2}{1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{\bar{Z}_p - Z_{lim}}{\sqrt{2}\sigma} \right]} H(Z_p - Z_{lim}) n(Z_p) , \quad (1.34)$$

où H est la "fonction" de Heaviside (ou escalier).

La figure 1.13 montre une distribution de charge pour une particule de silicium de 20 nm de diamètre dans un plasma majoritairement composé d'argon en appliquant ou non une charge limite.

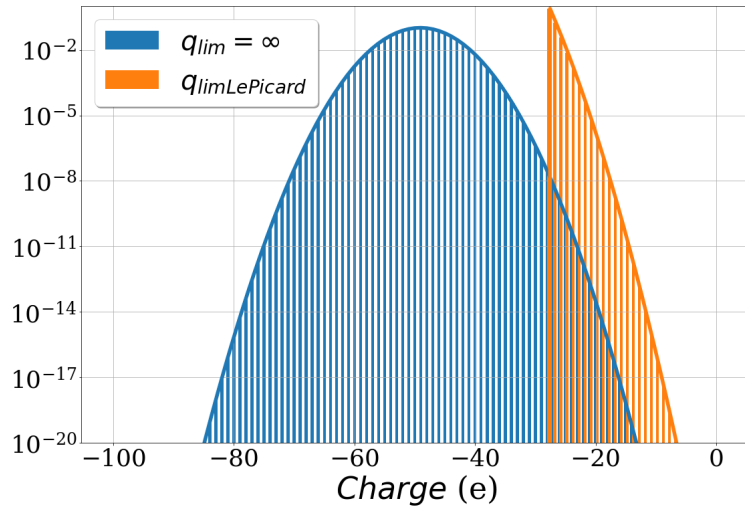


FIGURE 1.13 – Distribution de charge pour  $R_p = 10$  nm,  $n_e = n_i = 10^{15}$  m<sup>-3</sup>,  $T_e = 3$  eV et  $T_i = 300$  K, en appliquant ou pas des charges limites (échelle log en ordonné).

### Équation de la charge

Nous définissons l'équation de la charge, i.e. l'équation qui décrit l'évolution des populations des particules chargées, sous la forme (en négligeant les effets de chargement liés aux collisions avec des métastables, aux UV ou encore aux émissions secondaires d'électrons et aux ions négatifs et sans inclure l'indice de taille  $p$  des particules pour alléger la notation) [22] :

$$\left[ \frac{dn_k}{dt} \right]_{\text{charging}} = \nu_e^{k+1} n_{k+1} - (\nu_e^k + \nu_i^k) n_k + \nu_i^{k-1} n_{k-1} . \quad (1.35)$$

En utilisant la théorie OML, plus spécifiquement les courants ioniques (1.26) et électroniques (1.27), il est possible de déterminer les fréquences de collisions électroniques et ioniques :

$$v_{e,i}^k = \begin{cases} 2\pi n_{e,i} R_p^2 v_{e,i}^* \exp\left(-\frac{q_{e,i}\phi_k}{k_b T_{e,i}}\right), & q_{e,i}\phi_k \geq 0; \\ 2\pi n_{e,i} R_p^2 v_{e,i}^* \left(1 - \frac{q_{e,i}\phi_k}{k_b T_{e,i}}\right), & q_{e,i}\phi_k < 0. \end{cases} \quad (1.36)$$

Nous pouvons également ajouter, dans le cas où nous prenons en compte la limite de charge des particules, une fréquence de collision liée au courant tunnel (1.31)

## Paramètre de Havnes

En présence de particules, la condition de neutralité globale du plasma s'exprime  $n_e(1 + \alpha_p) + Z_p n_p = n_{i+}$  où  $\alpha_p$  a été défini comme l'électronégativité du plasma. Le paramètre adimensionnel de Havnes est défini comme le rapport entre le nombre de charges portées par les particules et le nombre d'ions du plasma [31] :

$$P_H = \frac{Z_p n_p}{n_i} . \quad (1.37)$$

Pour  $P_H \simeq 1$ , les nanoparticules commencent à jouer un rôle important dans la physique du plasma et nous devons les prendre en compte dans le bilan d'électroneutralité.

## 1.4 Forces

L'ensemble des forces pouvant s'exercer sur une particule sont énumérées dans l'article de P.K. Shukla et B. Eliasson sur la théorie de l'interaction poussière-plasma [14] et dans l'article de Vladimir E. Fortov *et al.* [13]. Nous ne retenons que celles qui sont pertinentes dans le type de plasma que nous traitons, i.e. les plasmas froids RF de laboratoire. Dans cette partie nous ne retiendrons que les forces résultant de l'interaction "poussière-plasma". Les interactions entre nanoparticules seront abordées dans la section suivante.

### 1.4.1 Gravité

La première force, la plus connue, étant celle de la gravité. Les particules sont en effet soumises à leur propre poids et, pour une particule supposée sphérique, nous avons une force proportionnelle à son rayon au cube, qui s'écrit :

$$\mathbf{F}_g = \frac{4\pi R_p^3}{3} \rho_p \mathbf{g} . \quad (1.38)$$

Cette force est bien sûr négligeable pour des particules de faibles rayons, de l'ordre du nm par exemple, en comparaison des autres forces, comme nous le verrons. Évidemment, cette force dirigera les particules vers le bas.

### 1.4.2 Thermophorèse

Dans un gaz neutre ayant un gradient de température  $\nabla T_n$ , les particules vont subir une force  $\mathbf{F}_T$  les menant du côté chaud vers le côté froid de la décharge, i.e. opposé au gradient de température. C'est la force de thermophorèse. Dans un régime moléculaire libre, applicable dans notre cas, elle s'écrit sous la forme suivante [32] :

$$\mathbf{F}_T = -\frac{32R_p^2}{15v_n} \left[ 1 + \frac{5\pi}{32}(1 - \alpha_{acc}) \right] \kappa_T \nabla T_n , \quad (1.39)$$

où  $\kappa_T = \frac{15k_B}{4m_n} \mu_{\text{ref}} \left( \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^\nu$  est la conductivité du mode translationnel d'énergie définie par la viscosité de référence, le coefficient d'ajustement et la température de référence qui sont respectivement pour de l'argon [33]  $\mu_{\text{ref}} = 2.117 \cdot 10^{-5}$  Pa.s,  $\nu = 0.81$  et  $T_{\text{ref}} = 273$  K.  $\alpha_{\text{acc}}$  est le coefficient d'accomodation qui est approximativement égal à 1 pour une température du gaz et des parois entre 300 et 500 K [34].

Pour un gradient de température et une vitesse donnée, cette force est donc proportionnelle au rayon au carré de la particule.

### 1.4.3 Electrostatique

Comme les particules sont en majorité chargées négativement, nous devons bien sûr prendre en compte les forces électrostatiques. En effet, comme vu précédemment, les particules dans le plasma sont dotées d'une charge  $q_p$  plus ou moins importante qui va les faire réagir au champ électrique  $\mathbf{E}$  :

$$\mathbf{F}_e = q_p \mathbf{E}_{\text{eff}} \quad , \quad (1.40)$$

où le champ effectif  $\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E} \left( 1 + \frac{R_p/\lambda_D}{3(1+R_p/\lambda_D)} \right)$  est associé à la polarisation du plasma aux environs des particules. On voit que  $\mathbf{E}_{\text{eff}} \simeq \mathbf{E}$  pour  $R_p \ll \lambda_D$ .

Les particules étant chargées négativement, cette force va tendre à les confiner au centre du plasma RF où le potentiel présente un maximum en moyenne et où le champ électrique est nul et de pente positive.

### 1.4.4 Force de trainée neutre

La force de trainée neutre représente les transferts de quantité de mouvement des molécules/atomes du gaz aux particules d'aérosol en raison des collisions. Étant donné que les particules sont considérées plus grande voire bien plus grande que les molécules du gaz neutre, les interactions multipolaires (voir potentiel IPA équation (1.50)) des neutres avec les particules chargées sont négligées.

La force de trainée neutre est définie, pour une distribution de vitesse des neutres maxwellienne (voir équation (1.24)), comme :

$$\mathbf{F}_{dn} = -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi} R_p^2 m_n n_n v_n (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_n) \quad , \quad (1.41)$$

où  $\mathbf{v}_p$  et  $\mathbf{v}_n$  sont les vitesses de dérive des particules et des neutres.

Cette force entraîne donc les particules dans le sens de l'écoulement du gaz lorsque  $v_n > v_p$  ou freine leur mouvement dans le cas contraire.

### 1.4.5 Force de trainée ionique

La force de trainée ionique est similaire à la force de trainée neutre dans le sens où elle est la conséquence des collisions des particules avec le milieu environnant, la différence étant qu'ici il s'agit de collisions avec des ions possédant une vitesse de dérive moyenne  $\mathbf{u}_i$ .

Nous pouvons écrire cette force comme la somme de deux autres, i.e.  $\mathbf{F}_{\text{ion}} = \mathbf{F}_{\text{coll}} + \mathbf{F}_{\text{Coul}}$  où la première décrit le transfert de quantité de mouvement des ions positifs aux particules en raison des collisions alors que la deuxième décrit la déviation des ions positifs par le champ électrostatique des particules chargées négativement.

D'après Barnes *et al.* [35], ces deux forces s'écrivent, à la suite d'un traitement proche de la théorie OML supposant que les particules sont au repos, qu'il n'y a pas d'interactions ions/particules en dehors de la sphère de Debye et que le libre parcours moyen des ions est supérieur à la longueur de Debye :

$$\mathbf{F}_{\text{coll}} = \pi b_c^2 m_i n_i v_s \mathbf{u}_i \quad , \quad (1.42)$$

$$\mathbf{F}_{\text{Coul}} = 4\pi b_{\pi/2}^2 \Lambda m_i n_i v_s \mathbf{u}_i \quad , \quad (1.43)$$

où  $b_c = R_p \sqrt{1 - \frac{2e\phi_p}{m_i v_s^2}}$  est le paramètre d'impact,  $b_{\pi/2} = R_p \frac{e\phi_p}{m_i v_s^2}$  est le paramètre d'impact avec déviation de  $90^\circ$ ,  $\Lambda = \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\lambda_D^2 + b_{\pi/2}^2}{b_c^2 + b_{\pi/2}^2} \right)$  est le logarithme de Coulomb et  $v_s = \sqrt{u_i^2 + v_i^2}$  est la vitesse moyenne qui dépend de la vitesse de dérive  $u_i$  des ions et de leur vitesse d'agitation thermique  $v_i$ . Nous retrouvons ici le potentiel flottant  $\phi_p$  évoqué dans la théorie OML.

Cette force, dans un plasma RF, aura un rôle important au centre du plasma où elle aura tendance à pousser les particules, notamment les plus grandes, vers les parois dans le sens du flux des ions positifs, au contraire de la force électrostatique qui, comme mentionné précédemment, confine les particules au centre du plasma.

Cette force peut être responsable de l'apparition d'un "void", comme présenté dans la figure 1.14, qui correspondent à une zone vide de grandes nanoparticules résultant de l'antagonisme des forces de trainée ionique et électrostatique. A noter, que ces "voids" peuvent également être la résultante de l'équilibre entre d'autres forces quel les deux mentionnées, comme par exemple la force thermophorèse et la force électrostatique dans les plasmas micro-ondes.

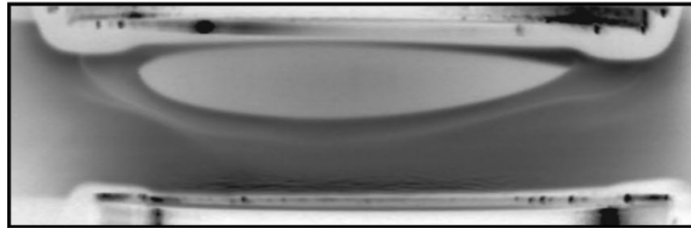


FIGURE 1.14 – Image de "void" (zone en gris clair) dans un plasma poussiéreux de carbone localisé entre deux électrodes alimentées par une source RF [36].

Il convient de noter que plusieurs travaux portent sur ces forces dans différents régimes : fort couplage ion-poussières, régimes collisionnels, etc. [23] [37], conduisant à des expressions différentes, parfois débattues dans la littérature. Plusieurs personnes ont également réexprimés ces forces pour différents régimes (fort couplage ion-poussières, régimes collisionnels...) [23] [37] et son expression semble en général souvent débattue.

## 1.4.6 Bilan

Nous faisons ici un comparatif des différentes forces pour différents rayons de nanoparticules, en utilisant les paramètres  $\nabla T = 1000 \text{ K.m}^{-1}$ ,  $E = 1000 \text{ V.m}^{-1}$ ,  $v_d - v_n = 0.1 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $T_e = 3 \text{ eV}$ ,  $T_e/T_i = 100$  et  $u_i = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}}$ , ce qui correspond à 50 % de la vitesse de Bohm d'un plasma électropositif.

TABLE 1.1 – Forces s’appliquant sur une particule de rayon  $R$ .

	$R = 0.5 \text{ nm}$	$R = 5 \text{ nm}$	$R = 50 \text{ nm}$	$R = 500 \text{ nm}$
$\mathbf{F}_g$	$\sim 10^{-23} \text{ N}$	$\sim 10^{-20} \text{ N}$	$\sim 10^{-17} \text{ N}$	$\sim 10^{-14} \text{ N}$
$\mathbf{F}_T$	$\sim 10^{-20} \text{ N}$	$\sim 10^{-18} \text{ N}$	$\sim 10^{-16} \text{ N}$	$\sim 10^{-14} \text{ N}$
$\mathbf{F}_e$	$\sim 10^{-16} \text{ N}$	$\sim 10^{-15} \text{ N}$	$\sim 10^{-15} \text{ N}$	$\sim 10^{-14} \text{ N}$
$\mathbf{F}_{dn}$	$\sim 10^{-20} \text{ N}$	$\sim 10^{-18} \text{ N}$	$\sim 10^{-16} \text{ N}$	$\sim 10^{-14} \text{ N}$
$\mathbf{F}_{\text{ion}}$	$\sim 10^{-21} \text{ N}$	$\sim 10^{-18} \text{ N}$	$\sim 10^{-16} \text{ N}$	$\sim 10^{-14} \text{ N}$

Nous voyons que dans les différents cas, la force électrostatique domine. A partir de tailles micrométriques, la force de trainée ionique et la force gravitationnelle ne sont plus négligeables par rapport aux autres forces.

## 1.5 Potentiels d’interaction entre nanoparticules

L’un des intérêts principaux de ce Mémoire est l’étude de l’interaction entre les nanoparticules et son influence sur les processus de croissance discutés brièvement dans la section 1.3. Nous allons dans cette section présenter des potentiels d’interaction inter-particules connus pouvant s’appliquer à notre étude.

### 1.5.1 Potentiels électrostatiques

Dans cette section nous allons discuter des interactions électrostatiques entre les nanoparticules que nous désignerons parfois sous le nom de clusters. En effet, un plasma étant un milieu comportant nombre de particules chargées, il est par conséquent important de prendre en compte les interactions dépendant de la charge. À noter que nous faisons une distinction entre les interactions électrostatiques provenant de la charge (traitées dans cette partie) et celles dites de van der Waals (traitées dans la section 1.5.2).

Rappelons la formule du potentiel de Coulomb qui décrit l’interaction entre deux charges ponctuelles  $q_i$  et  $q_j$  éloignées d’une distance  $r$  :

$$\phi_{\text{Coulomb}_{i,j}}(r) = \kappa \frac{q_i q_j}{r} \quad , \quad (1.44)$$

où  $\kappa = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \simeq 9 \times 10^9 \text{ m F}^{-1}$  est la constante de Coulomb et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Le potentiel de Coulomb s’applique pour des charges ponctuelles et ne fournit donc pas une représentation complète de l’interaction entre deux sphères diélectriques chargées, i.e. des nanoparticules de silicium, qui implique des moments multipolaires, i.e. les interactions dipôles-dipôles, quadrupôles-quadrupôles, dipôles-quadrupôles, etc. en raison de la polarisation induite par une particule chargée dans une autre, sauf lorsque la distance entre les particules est grande en comparaison de leur taille, où nous pouvons considérer les particules comme des points.

### Potentiel à moments multipolaires

Le potentiel MCP (Multipolar Coefficient Potential), développé par Bichoutskaia *et al.* [38], décrit l’interaction entre des sphères diélectriques dont la charge est répartie uniformément en surface. Ce dernier s’exprime

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{MCP}}(r) = & \kappa \frac{q_i q_j}{r} - \frac{q_i}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} A_l \frac{(\varepsilon_j - 1)m}{(\varepsilon_j + 1)m + 1} \frac{(l+m)!}{l!m!} \frac{r_j^{2m+1}}{r^{2m+l+2}} \\ & - \frac{1}{2\kappa} \sum_{l=1}^{\infty} A_l^2 \frac{(\varepsilon_i + 1)l + 1}{(\varepsilon_i - 1)l r_i^{2l+1}}, \end{aligned} \quad (1.45)$$

Les coefficients multipolaires  $A_l$  sont les solutions du système d'équations linéaires suivant :

$$\begin{aligned} A_{j_1} = & \kappa q_i \delta_{j_1,0} - \kappa q_j \frac{(\varepsilon_i + 1)j_1}{(\varepsilon_i - 1)j_1 + 1} \frac{r_i^{2j_1+1}}{r^{j_1+1}} \\ & + \frac{(\varepsilon_i + 1)j_1}{(\varepsilon_i - 1)j_1 + 1} \sum_{j_2=0}^{\infty} \sum_{j_3=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon_j + 1)j_2}{(\varepsilon_j - 1)j_2 + 1} \frac{(j_1 + j_2)!}{j_1!j_2!} \frac{(j_2 + j_3)!}{j_2!j_3!} \frac{r_i^{2j_1+1} r_j^{2j_2+1}}{r^{j_1+2j_2+j_3+2}} A_{j_3}, \end{aligned} \quad (1.46)$$

Dans ces expressions,  $r_i$  et  $r_j$  sont les rayons des particules  $i$  et  $j$ , et  $\varepsilon_{i/j}$  est la constante diélectrique relative des sphères, i.e. le rapport entre leur permittivité et celle du vide. Bien que cela ne soit pas directement évident en considérant les équations (1.45) et (1.46),  $\Phi_{\text{MCP}}(r)$  est symétrique par rapport à l'échange des indices  $i$  et  $j$ , comme il se doit.

Les premiers coefficients  $A_l$  s'expriment comme :

$$\begin{aligned} A_0 &= \kappa q_i, \\ A_1 &= -\kappa q_j \frac{\varepsilon_i + 1}{\varepsilon_i} \frac{r_i^3}{r} + \frac{\varepsilon_i + 1}{\varepsilon_i} \sum_{j_2=0}^{\infty} \sum_{j_3=0}^{\infty} \frac{(\varepsilon_j + 1)j_2}{(\varepsilon_j - 1)j_2 + 1} (1 + j_2) \frac{(j_2 + j_3)!}{j_2!j_3!} \frac{r_i^3 r_j^{2j_2+1}}{r^{2j_2+j_3+3}} A_{j_3}, \\ A_2 &= \dots \end{aligned}$$

Nous avons démontré que le développement en puissances de  $r^{-1}$  de ce potentiel jusqu'à l'ordre  $r^{-8}$  s'exprime comme

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{MCP}}(r) = & \kappa \frac{q_i q_j}{r} - \frac{1}{2} \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j + q_j^2 \alpha_i}{r^4} - \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j^{(2)} + q_j^2 \alpha_i^{(2)}}{r^6} + 2\kappa \frac{q_i q_2 \alpha_j \alpha_i}{r^7} \\ & - \frac{3}{2} \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j^{(3)} + q_j^2 \alpha_i^{(3)}}{r^8} + \text{O}(r^{-9}). \end{aligned} \quad (1.47)$$

Dans cette expression,

$$\alpha_{i/j} = \frac{(\varepsilon_{i/j} - 1)}{\varepsilon_{i/j} + 2} r_{i/j}^3 \quad (1.48)$$

est la polarisabilité dipolaire,  $\alpha_{i/j}^{(2)} = \frac{(\varepsilon_{i/j} - 1)}{2\varepsilon_{i/j} + 3} r_{i/j}^5$  est la polarisabilité quadrupolaire, et  $\alpha_{i/j}^{(3)} = \frac{(\varepsilon_{i/j} - 1)}{3\varepsilon_{i/j} + 4} r_{i/j}^7$  est la polarisabilité dipole-quadrupole.

Le premier terme de (1.47) est le potentiel coulombien qui prédomine à grande distance. Il peut être attractif ou répulsif selon le signe des charges  $q_i$  et  $q_j$ . À courte distance, les termes suivants deviennent importants. Ces derniers contiennent des termes de puissance paire de  $r^{-1}$ , qui sont des termes attractifs, indépendants du signe des charges. Il y a également des termes pouvant être répulsifs ou attractifs le signe des charges, comme le terme en  $r^{-7}$ .

L'inconvénient du potentiel MCP, même s'il consitue le meilleur modèle analytique pour décrire l'interaction de deux particules diélectriques, c'est qu'il est coûteux en termes



de temps de calcul en raison de la résolution du système d'équations linéaires (1.46) pour chaque distance  $r$ , qui est formé en général de 25 à 500 équations, dépendamment de la distance  $r$  et du système considéré. Les termes d'ordres supérieurs pouvant notamment devenir importants durant l'interaction entre sphères diélectriques de différentes charges et/ou de différents rayons par exemple.

Un autre problème de ce potentiel est qu'il est difficilement appréhendable pour faire des ajustements sur des courbes à cause de sa complexité.

## Potentiel IPA

Pour simplifier les calculs nous allons privilégier l'utilisation du potentiel approximatif dit IPA (Image Potential Approximation), développé par Santos *et al.* [2]. Le potentiel IPA est inspiré de l'expression de Draine et Sutin [25], qui donne le potentiel d'interaction entre une charge ponctuelle  $q_j$  et une sphère diélectrique de rayon  $r_i$ , de charge  $q_i$  et de polarisabilité  $\alpha_i$

$$\phi_{\text{DS}}(r) = \kappa \frac{q_i q_j}{r} - \kappa \frac{q_j^2 \alpha_i}{2r^2(r^2 - r_i^2)}. \quad (1.49)$$

Le potentiel IPA, qui décrit l'interaction entre deux particules de tailles finies, est obtenu en dédoublant le deuxième terme du membre de droite afin d'inclure le potentiel image de la particule  $i$  sur la particule  $j$  :

$$\phi_{\text{IPA}}(r) = \kappa \frac{q_i q_j}{r} - \kappa \frac{q_j^2 \alpha_i}{2r^2(r^2 - r_i^2)} - \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j}{2r^2(r^2 - r_j^2)}. \quad (1.50)$$

Remarquons que le terme coulombien peut être attractif ou répulsif en fonction des charges, alors que les termes suivants sont toujours attractifs. Ces termes attractifs décrivent la polarisation induite par une particule chargée chez sa voisine, qui résulte en une interaction multipolaire entre les deux particules.

Le potentiel  $\phi_{\text{IPA}}$  se développe comme

$$\begin{aligned} \phi_{\text{IPA}} = \kappa \frac{q_i q_j}{r} - \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j + q_j^2 \alpha_i}{2r^4} - \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j^{(2)'} + q_j^2 \alpha_i^{(2)'}}{2r^6} \\ - \kappa \frac{q_i^2 \alpha_j^{(3)'} + q_j^2 \alpha_i^{(3)'}}{2r^8} + O(r^{-10}). \end{aligned} \quad (1.51)$$

Nous pouvons remarquer quelques différences par rapport au développement du potentiel MCP, l'équation (1.47). Dans 1.51, il n'y a pas de puissances de  $r$  impaires (par exemple  $r^{-7}$ ) ou de termes dont l'attractivité ou la répulsivité dépend du signe de la charge, à l'exception du terme coulombien. De plus, les polarisabilités multipolaires sont différents puisque les coefficients  $\alpha_{i/j}^{(2)'} = \frac{\varepsilon_{i/j}-1}{\varepsilon_{i/j}+2} r_{i/j}^5$  et  $\alpha_{i/j}^{(3)'} = \frac{\varepsilon_{i/j}-1}{\varepsilon_{i/j}+2} r_{i/j}^7$  diffèrent de ceux de MCP. Enfin, nous remarquons que les coefficients des termes de même puissance de  $r^{-1}$  des deux développements diffèrent.

Nous remarquons cependant en comparant les équations (1.47) et (1.51) que, à partir d'une certaine distance inter-particules, lorsque les termes en  $r^{-1}$  et  $r^{-4}$  dominent,  $\phi_{\text{IPA}} \simeq \phi_{\text{MCP}}$ . Les figures 1.15 et 1.16 illustrent ce fait dans des cas particuliers. Les potentiels MCP et IPA sont calculés jusqu'au point de contact  $r_i + r_j$ .

La figure 1.15) illustre la propriété remarquable de la polarisation induite de provoquer une force attractive à courte distance même pour des particules portant des charges de même signe. Le cas considéré à la figure 1.16 ne révèle pas cet effet car les termes attractifs de polarisation induite sont comparativement plus petits. Par exemple le terme en  $r^{-4}$  est environ 15 fois plus grand dans le cas de la figure 1.15 que dans celui de la figure 1.16.

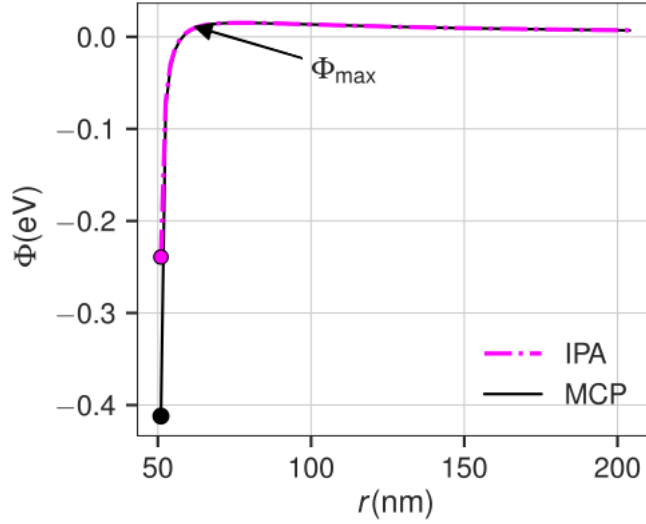


FIGURE 1.15 – Energie potentielle en fonction de la distance interparticules pour  $r_i = 1$  nm,  $r_j = 50$  nm,  $q_i = q_j = -e$  et  $\varepsilon_i = \varepsilon_j = 11.68$ .  $\phi_{ij}^{\max}$  est la valeur maximum du potentiel [2].

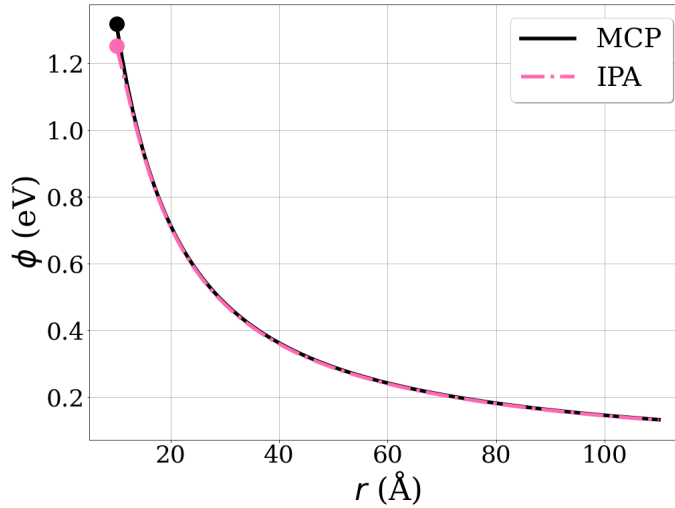


FIGURE 1.16 – Energie potentielle en fonction de la distance interparticules pour  $r_i = r_j = 5$  Å,  $q_i = q_j = -e$  et  $\varepsilon_i = \varepsilon_j = 11.68$ . Ici  $\phi_{ij}^{\max} = \phi_{ij}(r_{\min})$ .

Dans la suite, nous préférons utiliser le potentiel IPA, plus facile à calculer, qui est une assez bonne approximation du potentiel MCP, sauf à courte distance où les termes d'ordres supérieurs à  $r^{-4}$  deviennent importants.

### 1.5.2 Potentiel de van der Waals

Les forces de van der Waals (VDW) tirent leur nom du physicien néerlandais Johannes Diderik van der Waals qui en 1873 apporta une correction à la loi des gaz parfaits (déterminée par Emile Clapeyron en 1834) en prenant en compte l'attraction entre les particules et leur volume [39]. La loi des gaz parfaits corrigée se lit

$$(P + a'N^2/V^2)(V - Nb') = Nk_B T, \quad (1.52)$$

où  $P$  est la pression,  $V$  est le volume du gaz,  $N$  est le nombre de particules,  $k_B$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  est la température. Les constantes  $a'$  et  $b'$  dépendent de la

nature des particules (les primes dénotent la différence par rapport à d'autres définitions de ces constantes).

Dans l'équation (1.52) le terme  $(P + a'N^2/V^2)$  prend en compte les forces attractives entre molécules qui réduisent la pression exercée sur le conteneur par une quantité proportionnelle à la densité de particules au carré. Le terme  $(V - Nb')$  représente le volume de mouvement libre des particules où donc  $b'$  est la partie du volume occupée par les particules du gaz.

Les forces de VDW existent aussi bien entre des particules sous la forme d'atomes que sous la forme de molécules de différentes tailles.

La figure 1.17 montre un exemple d'observation de forces de van der Waals dans la nature avec l'adhésion des setæ (poils microscopiques au niveau des "doigts") de geckos sur des surfaces, ici sur de l'Arséniure de gallium hydrophobe. Les "doigts" du gecko étant également hydrophobes, l'adhésion ne peut venir d'effets de capillarité mais seulement des forces de VDW.



FIGURE 1.17 – Les setæ d'un Tokay gecko (*Gekko Gecko*) adhèrent à une surface hydrophobe de GaAs démontrant que l'adhérence provient des forces de vdW [40].

## Potentieux de Keesom-Debye-London

Quelques années après les travaux de van der Waals, plusieurs physiciens, notamment Keesom, Debye et London, ont cherché à déterminer l'origine de ces forces attractives. Nous allons ici examiner leurs conclusions qui s'expriment sous la forme de potentiels d'interaction [41] [42] [43].

**Potentiel de Keesom** Le potentiel de Keesom [41] résulte de l'interaction entre deux dipôles permanents de moments dipolaires  $\mu_1$  et  $\mu_2$  dont les centres sont séparés d'une distance  $r$  :

$$\phi_{\text{Keesom}}(r) = -\frac{2}{3} \frac{1}{k_B T} \left( \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon} \right)^2, \quad (1.53)$$

Dans cette expression,  $\epsilon$  est la permittivité électrique des particules. La force étant définie comme  $-d\phi/dr$ , nous obtenons donc une force attractive. Une représentation schématique du phénomène est présentée sur la figure 1.18.

La dépendance inverse de la température est reliée au désordre induit par l'agitation thermique. Cependant, il est connu que les forces de VDW sont présentes en l'absence de dipôles permanents des particules de même qu'à des températures élevées. De ce fait, les forces de VDW doivent impliquer d'autres causes.



FIGURE 1.18 – Forces de Keesom entre deux dipôles permanents [44].

**Potentiel de Debye** Le potentiel de Debye [42] résulte de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Un dipôle  $\mu_2$  sera induit dans la molécule 2 par le dipôle  $\mu_1$  de la molécule 1 et inversement :

$$\phi_{\text{Debye}}(r) = -\frac{(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)}{r^6(4\pi\epsilon)^2}, \quad (1.54)$$

Dans cette expression,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont respectivement les polarisabilités des molécules 1 et 2. La force résultante est attractive. Une représentation schématique du phénomène est présentée sur la figure 1.19. Cependant, comme mentionné pour la composante de Keesom, les forces de VDW existent même entre des molécules n'ayant pas de dipôle permanent (e.g.  $\text{H}_2$ ). Ainsi, les forces de VDW impliquent d'autres causes.

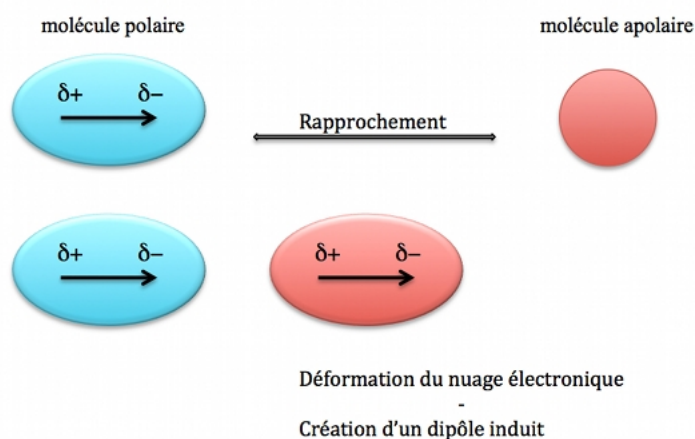


FIGURE 1.19 – Forces de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit [44].

**Potentiel de London** L'effet de "dispersion" de London (1930) repose sur les fluctuations quantiques des nuages électroniques d'une particule 1 entraînant l'apparition d'un dipôle induit dans une particule 2, et inversement. Les dipôles étant induits spontanément, cet effet n'a pas besoin de dipôles permanents pour se produire. Cet effet existe aussi bien entre atomes qu'entre molécules complexes :

$$\phi_{\text{London}}(r) = -\frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon)^2}, \quad (1.55)$$

Dans cette expression,  $E_1$  et  $E_2$  sont les premières énergies d'ionisation correspondant respectivement aux particules 1 et 2. La force résultante est attractive. Les forces de London sont les seules forces de VDW qui existent entre particules en l'absence de dipôle permanent. Elles sont considérées comme les plus faibles des forces de nature chimique. Une représentation schématique du phénomène est présentée dans la figure 1.20.

À noter que dans la dérivation de l'équation (1.55), London a supposé que chaque particule répond instantanément aux fluctuations de distribution de charge de la particule voisine. Cependant, comme l'information voyage à la vitesse de la lumière, à partir

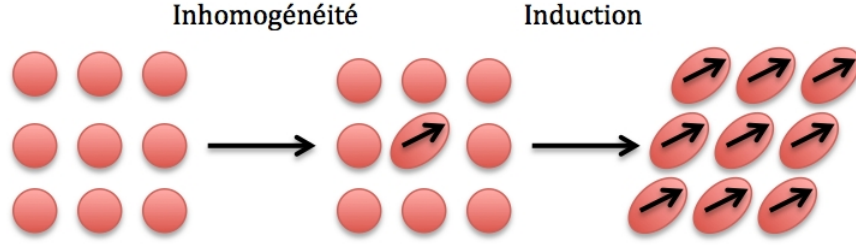


FIGURE 1.20 – Forces de London entre dipôles induits [44].

d'une certaine distance inter-particules (approximativement  $r > 100$  nm) certains effets de retard doivent être pris en compte, ce qui fait notamment passer le potentiel de la forme en  $r^{-6}$  à une forme en  $r^{-7}$  (travaux de Casimir et Polder en 1948).

Dans le problème que nous traiterons, les distances inter-particules et la précision sur l'énergie calculée sont trop faibles pour que cet effet de retard soit significatif et il sera donc ignoré.

En somme, les forces de VDW sont constituées des trois contributions que nous venons de voir :

$$\phi_{\text{VDW}}(r) = -\frac{C_{\text{VDW}}}{r^6} = -\frac{C_{\text{Keesom}}}{r^6} - \frac{C_{\text{Debye}}}{r^6} - \frac{C_{\text{London}}}{r^6}. \quad (1.56)$$

Remarquons que ces trois contributions vont comme  $r^{-6}$ , ce qui produit une force attractive en  $r^{-7}$ . Les interactions de VDW sont donc des interactions électrostatiques interatomiques ou intermoléculaires causées par l'attraction entre dipôles induits et/ou permanents et n'ont pas besoin de charges pour apparaître.

### Potentiels d'Hamaker et de Lifshitz

Comme nous nous intéressons à l'interaction entre particules sans dipôle permanent, nous allons essentiellement considérer les forces de London. Le potentiel d'Hamaker résulte de l'application des effets de dispersion de London à des particules sphériques [45]. Ce dernier s'exprime :

$$\phi_{\text{Hamaker}}(r) = -\frac{A_H}{6} \left( \frac{2r_i r_j}{r^2 - (r_i + r_j)^2} + \frac{2r_i r_j}{r^2 - (r_i - r_j)^2} + \ln \left[ \frac{r^2 - (r_i + r_j)^2}{r^2 - (r_i - r_j)^2} \right] \right), \quad (1.57)$$

où  $A_H$  est la constante d'Hamaker.

Une difficulté conceptuelle de ce potentiel est qu'il diverge au point de contact entre les particules (i.e. en  $r = r_i + r_j$ ) avec une singularité de la forme  $(r - r_i - r_j)^{-1}$ . Nous pouvons mettre cela en évidence dans le développement du potentiel à courte distance

$$\phi_{\text{Hamaker}}(r \rightarrow r_i + r_j) \rightarrow -\frac{A_H}{6} \frac{r_i r_j}{(r_i + r_j)(r - r_i - r_j)}. \quad (1.58)$$

Pour le développement à grandes distances,

$$\phi_{\text{Hamaker}}(r \gg r_i + r_j) \rightarrow -\frac{16A_H}{9} \frac{r_i^3 r_j^3}{r^6} - \frac{16A_H}{3} \frac{(r_i^5 r_j^3 + r_j^5 r_i^3)}{r^8} - \dots, \quad (1.59)$$

nous retrouvons bien comme premier terme la dépendance bien connue en  $r^{-6}$ . Les termes d'ordre supérieurs en  $r^{-1}$  peuvent être interprétés comme l'interaction entre différents moments multipolaires.

La théorie de Lifshitz [46], plus complète, prend en compte la non additivité des forces de polarisation et rassemble les potentiels de Debye, Keesom et London. Dans cette théorie, la constante d'Hamaker peut-être approchée par l'équation suivante

$$A_H \simeq \frac{3}{4}k_B T \left( \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + \varepsilon} \right) \left( \frac{\varepsilon_j - \varepsilon}{\varepsilon_j + \varepsilon} \right) + \frac{3h}{4\pi} \int_{\nu_1}^{\infty} \left( \frac{\varepsilon_i(i\nu) - \varepsilon(i\nu)}{\varepsilon_i(i\nu) + \varepsilon(i\nu)} \right) \left( \frac{\varepsilon_j(i\nu) - \varepsilon(i\nu)}{\varepsilon_j(i\nu) + \varepsilon(i\nu)} \right) d\nu, \quad (1.60)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu où interagissent les particules  $i$  et  $j$ . Les constantes diélectriques  $\varepsilon_{i/j}$  des particules dépendent de la fréquence  $\nu$  du champ électrique fluctuant provenant de la particule voisine. Pour deux particules de même constante diélectrique  $\varepsilon_{i/j}$  interagissant dans le vide, la constante d'Hamaker prévue par la théorie de Lifshitz devient

$$A_H = \frac{3}{4}k_B T \left( \frac{\varepsilon_{i/j} - 1}{\varepsilon_{i/j} + 1} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(\varepsilon_{i/j} - 1)^2}{(\varepsilon_{i/j} + 1)^{3/2}}. \quad (1.61)$$

La référence [47] contient une valeur de la constante d'Hamaker pour des particules de silicium, calculée avec l'équation (1.61), de  $18 \times 10^{-20}$  J et des valeurs venant de différentes sources entre  $19 \times 10^{-20}$  et  $21 \times 10^{-20}$  J.

Pour la suite, nous utiliserons une approche quantique (DFT) prenant en compte les forces électrostatiques et de VDW afin de déterminer le mieux possible l'interaction entre des particules de silicium. Cela nous permettra de calculer le profil de l'énergie d'interaction à courte distance, là où le potentiel d'Hamaker diverge, et d'autres effets non discutés dans les modèles présentés précédemment, comme les forces dues au recouvrement des nuages électroniques entre les clusters. Nous vérifierons également si les potentiels présentés (équations (1.50) et (1.57)) plus haut sont en accord avec le modèle quantique pour des distances de séparation suffisamment grandes entre les particules.

## 1.6 Contexte de l'étude

Comme mentionné précédent, le contexte de ce projet est l'étude d'un plasma RF d'argon-silane, et plus particulièrement le processus de coagulation entre particules solides apparaissant dans ce type de plasma poussiéreux.

Un plasma Radio-Fréquence (RF) est créé à partir d'un gaz par une décharge électrique générée à partir d'une source RF de 13.56 MHz. Cette fréquence est communément utilisée en laboratoire pour des raisons de normes gouvernementales pour cette gamme de fréquences.

La figure 1.21 présente le réacteur qui entretient un plasma à basse pression (d'où la présence de pompe à vide) généré entre deux électrodes alimentées par une source RF de 13.56 MHz. Ce schéma comporte un substrat car ce type de dispositif est utilisé pour faire de la gravure ou des dépôts par plasma.

La particularité d'un plasma RF est que la fréquence de la décharge est supérieure à la fréquence plasma ionique mais pas à la fréquence plasma électronique, i.e.  $\omega_i \ll \omega_{\text{décharge}} \ll \omega_e$ . Ainsi, seuls les électrons vont répondre aux variations du champ électrique RF en oscillant autour de leur position d'origine avec une fréquence égale à celle de la source, tandis que les ions vont rester immobiles sur une période RF. Ce comportement va causer l'apparition de zones positives ioniques (zone d'écart à la neutralité), appelées gaines ("sheath"), entre le plasma et les électrodes, comme représenté sur la figure 1.21.

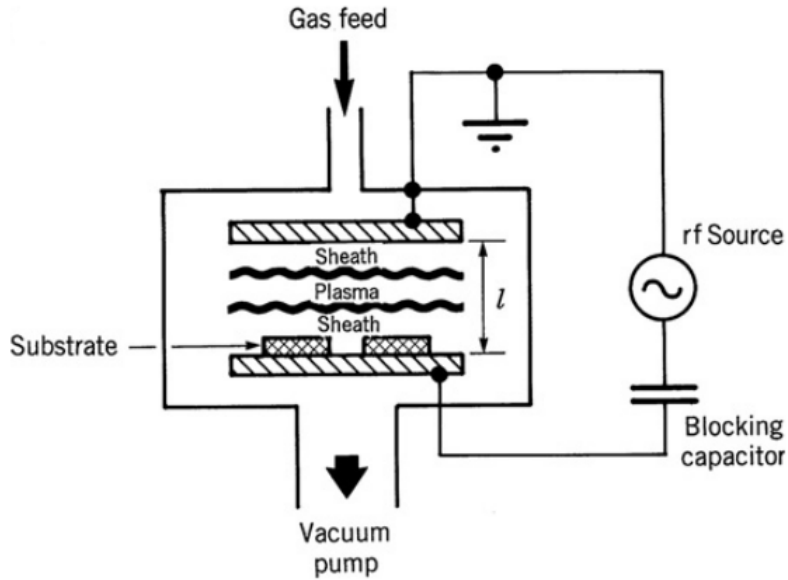


FIGURE 1.21 – Schéma d'une décharge RF capacitive (en géométrie plane) [11].

Dans notre cas, la source sera de basse puissance, la pression autour de 100 mTorr, la température du gaz et des ions à 300 K, i.e. la température ambiante, et la densité et température électronique dans les ordres de grandeur typiques d'un plasma froid, i.e.  $n_e \sim 10^9 - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  et  $T_e$  de l'ordre de 1-10 eV. Le gaz d'entrée sera composé de 96 % d'argon et de 4 % de silane. La figure 1.21 représente le réacteur où se produit le type de plasma de décharge que nous allons étudier.

L'intérêt particulier de ce plasma est que, grâce à la présence du silane, des nanoparticules de silicium apparaîtront suite à des processus de croissance moléculaires formant des précurseurs à la nucléation, conduisant ainsi à un plasma poussiéreux. La figure 1.22 montre des exemples de particules solides obtenues dans un plasma RF d'argon-silane à 80 mTorr pour 40 W de puissance.

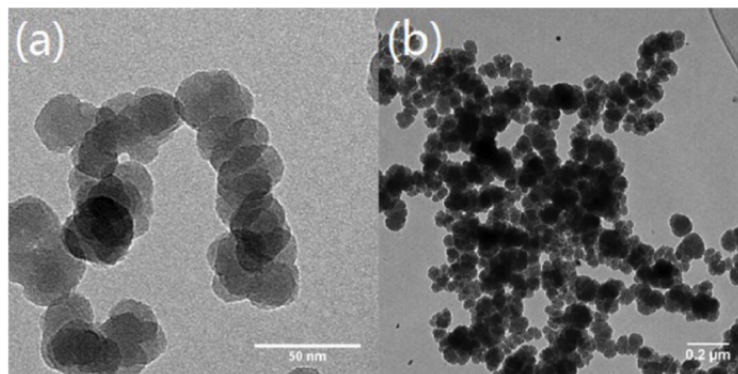


FIGURE 1.22 – Images TEM (Microscopie électronique en transmission) de particules solides à (a)  $t = 30 \text{ s}$  et (b)  $t = 300 \text{ s}$  dans un plasma d'argon-silane [48].

L'objectif de ce projet est d'étudier l'influence des interactions entre particules solides de silicium sur le processus de coagulation et sur la dynamique de croissance en général. La coagulation est encore un sujet d'étude très discuté, notamment les effets des interactions entre particules [49] [3]. Ainsi, nous étudierons les interactions entre les nanoparticules solides de silicium (Chapitre 2), puis nous modéliserons le plasma de décharge (Chapitre 3) au moyen d'un programme décrivant un plasma quasi-homogène afin de notamment calculer le taux de nucléation des particules solides ainsi que les propriétés du coeur du plasma ( $T_e$ ,  $n_e$ , etc.), ainsi qu'avec un programme sectionnel de dynamique des aérosols

afin d'étudier la dynamique de croissances des particules solides de silicium et l'influence des interactions entre particules.



# Chapitre 2

## Étude de l'interaction entre nanoparticules de silicium

"I remember when we first started working on density functional theory, people said it was not supposed to work in theory. But it turned out to work very well in practice. And I think that's one of the most important things about science : you have to be willing to try things that people say are not supposed to work."

---

*Walter Kohn [50]*

### 2.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La **DFT** ou Density Functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité en français) est une méthode de calcul computationnelle de mécanique quantique utilisée pour modéliser des systèmes comportant plusieurs électrons. Son idée de base est de décrire un système composé de  $N$  électrons au moyen de la densité d'électrons  $n(\mathbf{r})$  qui ne dépend que des 3 dimensions de l'espace au lieu de la fonction d'onde qui dépend de  $3N$  variables.

La densité électronique est définie de telle sorte que  $n(\mathbf{r})d^3r$  est la probabilité de trouver un électron dans le volume  $d^3r$  autour de  $\mathbf{r}$ . Nous avons les conditions  $n(\mathbf{r}) \geq 0$  et  $\int n(\mathbf{r})d^3r = N$ .

Qu'une telle description soit possible a été démontré par Hohenberg et Kohn au moyen de deux théorèmes. Le premier stipule que toutes les propriétés du système de  $N$  électrons, en particulier l'énergie totale, sont déterminées par  $n(\mathbf{r})$ , i.e. qu'elles sont des fonctionnelles (des fonctions de fonctions) de  $n(\mathbf{r})$ . Le second théorème stipule que la densité  $n(\mathbf{r})$  de l'état fondamental peut être déterminée en minimisant l'énergie du système.

Plus concrètement, considérons un système décrit par un hamiltonien  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}$ , où  $\hat{T}$  est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons,  $\hat{V}_{ee}$  l'opérateur d'interaction coulombienne électron-électron et  $\hat{V}_{\text{ext}}$  le potentiel externe dans l'approximation de Born-Oppenheimer où les noyaux atomiques sont supposés fixes. Le terme  $\hat{V}_{\text{ext}}$  représente le potentiel externe ressenti par les électrons et contient donc l'énergie d'interaction avec les noyaux considérées comme constante.

Nous définissons la fonctionnelle universelle indépendante de tout potentiel extérieur :

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n] , \quad (2.1)$$

qui est la somme de l'énergie cinétique totale des électrons et de l'énergie d'interaction électron-électron.

L'énergie du système s'écrit, en présence d'un potentiel externe  $V_{ext}$  :

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r . \quad (2.2)$$

D'après le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, l'énergie de l'état fondamental prend sa valeur minimale pour une certaine densité  $n(\mathbf{r})$ , ce que nous pouvons écrire

$$E_0 = \min_n \{E[n]\} . \quad (2.3)$$

L'énergie cinétique du système d'électrons en interaction  $T[n]$  étant inconnue, Kohn et Sham ont proposé de remplacer le système d'électrons en interactions par un système d'électrons sans interactions évoluant dans un potentiel effectif, imposant que la densité électronique dans l'état fondamental soit la même pour les deux systèmes. Ils ont proposé de remplacer la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (2.2) par

$$E_{KS}[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \nabla_i^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{xc}[n] , \quad (2.4)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique des électrons sans interactions, le second terme est l'énergie d'interaction électron-électron, le troisième terme est l'énergie d'interaction des électrons avec le potentiel externe et le dernier terme est l'énergie d'échange-corrélation qui représente tout ce qui n'est pas pris en compte par les autres termes. Ce dernier peut s'écrire comme  $E_{xc} = E_x + E_c$  où le terme d'échange  $E_x$  résulte d'une pseudo force entre les électrons due à leur caractère indiscernable, et où le terme de corrélation  $E_c$  décrit l'écart par rapport à l'hypothèse d'électrons sans interactions.

Dans l'équation (2.4), les fonctions  $\phi_i(\mathbf{r})$ , appelées orbitales, sont telles que

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 , \quad (2.5)$$

où  $f_i$  est le nombre d'occupation (normalement  $f_i = 2$ ). Les orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$  sont obtenues en minimisant  $E_{KS}[n]$  sous la contrainte d'orthonormalité  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d^3r = \delta_{i,j}$ . Ceci est réalisé en utilisant la méthode variationnelle des multiplicateurs de Lagrange

$$\delta \{ E_{KS} - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{i,j}) \} = 0 \quad (2.6)$$

où l'opérateur  $\delta$  dénote une variation arbitraire de  $\phi_i$ . Les  $\lambda_{i,j}$  sont les multiplicateurs de Lagrange tels que  $\lambda_{i,j} = \delta_{i,j}\epsilon_j$  en raison de la condition d'orthonormalité. En passant quelques détails, nous arrivons ainsi à l'équation de Kohn-Sham

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) . \quad (2.7)$$

Dans cette expression,  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$  où  $V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'$  et  $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}$ . L'équation de Kohn-Sham est résolue de manière auto-cohérente pour les  $\phi_i$  et leurs valeurs propres  $\epsilon_i$ . Cela consiste à partir d'une estimation initiale pour  $n(\mathbf{r})$ , puis à calculer  $V_{\text{eff}}$ , puis à résoudre l'équation de Kohn-Sham pour les  $\phi_i(\mathbf{r})$  et les  $\epsilon_i$ . Ensuite, une nouvelle densité  $n(\mathbf{r})$  est calculée par (2.5) et toutes les opérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit obtenue.

L'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  fait l'objet d'une approximation dans le cadre de la DFT. Celle-ci s'exprime en général

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3r \quad (2.8)$$

où  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  est appelée la fonctionnelle d'échange-corrélation. Nous pouvons relier  $V_{xc}(\mathbf{r})$  à  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$  en appliquant la dérivée fonctionnelle à la dernière expression

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) + \frac{\delta\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})}n(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

L'approximation la plus simple de  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ , appelée LDA (Local Density Approximation), suppose que la densité électronique varie assez lentement avec la position, ce qui permet d'écrire  $\varepsilon_{xc} \approx \varepsilon_{xc}^L(n(\mathbf{r}))$  où  $\varepsilon_{xc}^L$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation d'un gaz électronique uniforme, qui peut être calculée exactement. L'approximation semi-locale GGA (Generalized Gradient Approximation) comprend quand à elle une dépendance par rapport au gradient de la densité et s'exprime par la forme générale  $\varepsilon_{xc} \approx \varepsilon_{xc}^{SL}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ . [51] [52]

Dans ce travail nous considérons un type de fonctionnelle incorporant les forces de VDW (fonctionnelles VDW). Étant donné que les forces de VDW résultent d'une interaction à distance entre les particules, une description correcte de la corrélation électronique à longue portée nécessite une fonctionnelle non-locale, c'est-à-dire un potentiel d'échange-corrélation ayant la forme

$$V_{xc}^{NL}(\mathbf{r}) = \int K_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')d^3r' \quad (2.10)$$

où le noyau  $K_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  relie un point  $\mathbf{r}$  de la particule A à ceux (possiblement très distants)  $\mathbf{r}'$  de la particule B. L'intégrale sur la variable d'espace dans l'équation (2.10), implique une double intégrale sur les variables d'espace pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation (2.8), ce qui représente une charge de calcul significativement plus importante que pour les fonctionnelles du type LDA et GGA. À noter que les approximations LDA et GGA n'incluent pas les forces de VDW de type London car les fonctionnelles du type LDA sont purement locales et celles du type GGA tiennent compte de la non-localité seulement en première approximation par l'intermédiaire du gradient de la densité [53].

## 2.2 SIESTA

Pour nos calculs de DFT, nous utilisons le logiciel SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [4] [54] dont le logo est représenté à la figure 2.1. Nous utilisons la version **4.1-b4**, la plus récente du moment.



FIGURE 2.1 – Logo SIESTA.

Les calculs de DFT pouvant être assez lourd pour des systèmes avec un nombre important de particules, la majorité de nos calculs ont été fait sur les superordinateurs de l'Alliance de recherche numérique du Canada, notamment Niagara [55], Béluga [56], Cedar

[57], Graham [58] et Narval [59] sur lesquels la version **4.1-b4** de SIESTA était installée.

SIESTA comporte de nombreux avantages : il est gratuit et Open Source ; il permet de faire des calculs avec un grand nombre d'atomes (d'où le nom) ; il comprend plusieurs fonctionnelles implémentant les forces de van der Waals ; il y a possibilité de charger les clusters (ce qui est pertinent pour nous, vu que nous étudions des nanoparticules dans un plasma et, comme mentionné précédemment, ces nanoparticules ont de bonnes chances d'être chargées négativement à cause du bombardement électronique) ; il comporte une communauté importante et beaucoup de ressources disponibles sur internet [60] ; et surtout il inclut nombre de sous-programmes et outils intéressants, comme ATOM qui permet notamment de générer nos propres pseudopotentiels (voir section 2.3.1).

Bien sûr, SIESTA comporte également certains inconvénients. Le fait que nous ne puissions pas charger inégalement les systèmes est le plus gênant pour notre étude. En effet, SIESTA répartit les charges également dans tout le système, par exemple sur les deux particules en interaction. De plus, en raison des conditions de frontières périodiques et de la longue portée des forces coulombiennes, les particules chargées peuvent interagir avec celles qui se trouvent en dehors du domaine de calcul.

Les paramètres de SIESTA, dont certains spécifiques au logiciel (comme le paramètre "EnergyShift"), doivent être calibrés afin d'obtenir les résultats les plus proches possibles des mesures expérimentales disponibles.

## 2.3 Calibration de SIESTA

### 2.3.1 Pseudopotentiels

Avant de commencer les calculs sur SIESTA, il nous faut trouver, ou générer les pseudopotentiels. La méthode de description par pseudo-potential est utilisée pour réduire le nombre d'électrons à prendre en compte explicitement dans nos calculs. L'idée est de considérer spécifiquement les électrons de valence, qui déterminent l'ensemble des propriétés physico-chimiques, et d'utiliser, pour décrire les électrons de coeur, un potentiel effectif qui se surperpose au potentiel coulombien du noyau. Dans le cas du silicium, dont la configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ , il y a 4 électrons dans la dernière couche ( $n = 3$ ) qui constituent les 4 électrons de valence, les 10 électrons restants formant le pseudopotential.

Dans différentes bases de données en rapport avec SIESTA, nous pouvons trouver des pseudo-potentiels de types LDA ou GGA, parfois même avec des paramètres déjà optimisés pour ces derniers. Malheureusement, ce n'est pas le cas pour les fonctionnelles de type VDW. La seule solution à ce problème est d'en générer avec le logiciel ATOM évoqué précédemment. Pour ce faire, nous sommes partis d'une fonctionnelle GGA, disponible dans une base de données [61], à laquelle nous avons substitué la directive d'utiliser une fonctionnelle VDW sans changer les autres paramètres comme les rayons de coupures des différentes orbitales, puis nous avons généré le pseudopotential.

Nous n'avons pas tenu compte de la polarisation du spin ou les effets relativistes, qui impliquent la résolution de l'équation de Dirac à la place de l'équation de Schrödinger, car cela allonge le temps de calcul et nous n'en avons pas vraiment besoin pour notre problème.

Nous pouvons vérifier la validité des pseudo-potentiels ainsi construits en les comparant à la densité de charge obtenue par un calcul qui tient compte de tous les électrons ("All Electrons" ou AE) sans faire de distinction entre les électrons de valence et les électrons de coeur. La figure 2.2 montre les pseudo-potentiels pour les orbitales s, p, d et f, obtenus

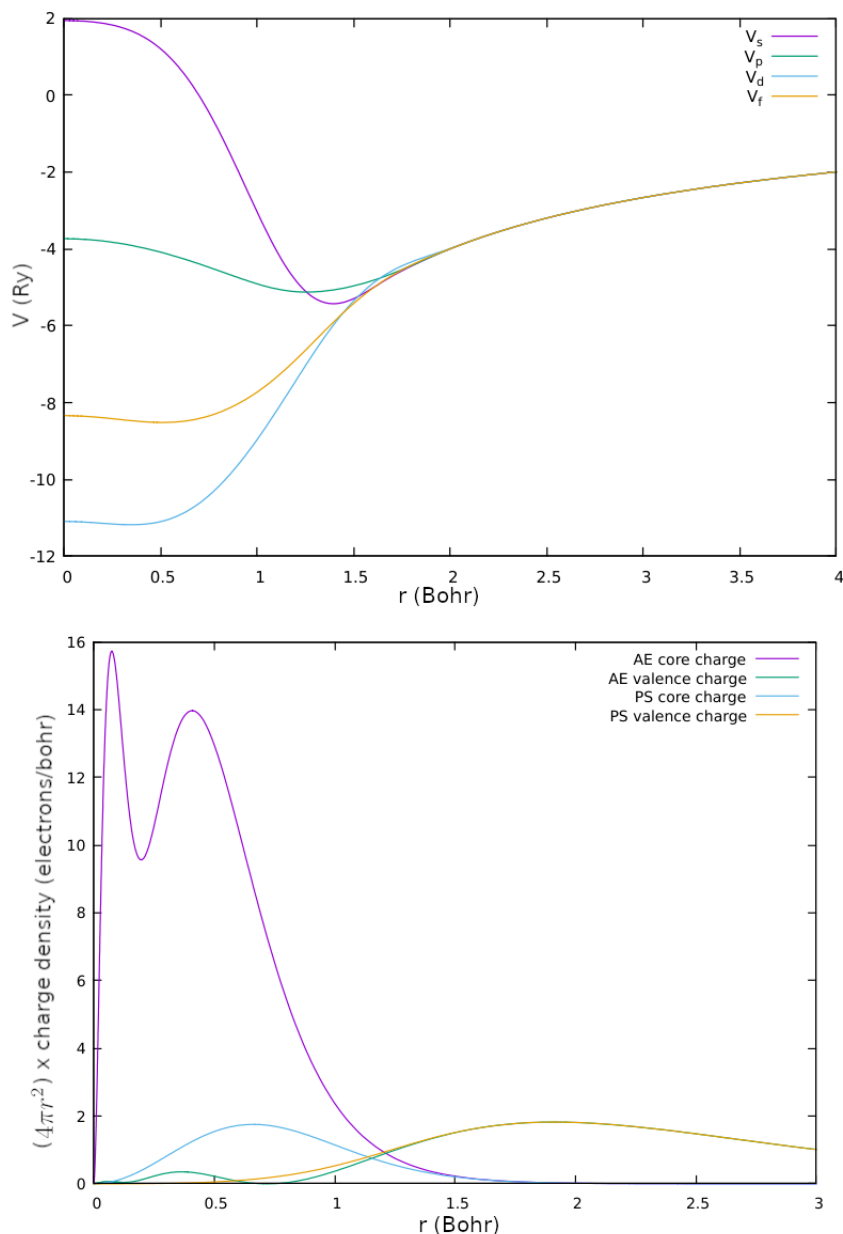


FIGURE 2.2 – Exemple de pseudo-potential de silicium généré avec la fonctionnelle VDW de Berland et Hyldgaard (BH) [62]. A gauche, nous avons les différentes orbitales (s, p, d, f) de notre pseudo-potential. A droite, la comparaison entre la densité de charges en fonction de la distance (en Bohr) pour un calcul "All Electrons" et pour calcul utilisant la méthode des pseudo-potentials.

pour le silicium au moyen de la fonctionnelle VDW de Berland et Hyldgaard (BH) [62] ainsi que les distributions de charges obtenues par le calcul des pseudo-potentials et par un calcul AE. Nous observons que les distributions de charges associées aux électrons de valence (courbes jaune et verte) sont pratiquement identiques, comme attendu. Noter que les densités de charge AE et BH associées aux électrons de coeur (courbes magenta et bleu) devraient être similaires mais elles apparaissent très différentes pour des raisons de fonctionnement du logiciel ATOM qui sont hors de notre contrôle.

L'une des conditions essentielles de validité d'un pseudo-potential est que les énergies correspondant aux fonctions d'onde des électrons de valence soient les mêmes pour le calcul AE et pour le modèle de pseudo-potential. La figure 2.3 montre que cette condition est bien vérifiée pour la fonctionnelle BH construite au moyen du logiciel ATOM. De plus, nous notons que les énergies sont comparables au premier potentiel d'ionisation du silicium, soit 8.15 eV ou 0.60 Ry.

ATM4.2.7 30-JUN-22			-- file generated from Si ps file $\delta v \delta d$			
3s	0.0	2.0000	-0.78694871	3.13940646	-17.52050627	$\delta v$
3p	0.0	2.0000	-0.29713685	2.01711397	-13.54081296	$\delta v$
3d	0.0	0.0000	0.00000000	0.00140506	-0.27465892	$\delta v$
4f	0.0	0.0000	0.00000000	0.00243411	-0.26552866	$\delta v$
----- $\delta v$ -----						
3s	0.0	2.0000	-0.78694881	0.51289929	-3.67993148	$\delta v$
3p	0.0	2.0000	-0.29713692	0.76757666	-3.22124770	$\delta v$
3d	0.0	0.0000	0.00000000	0.00140506	-0.07847398	$\delta v$
4f	0.0	0.0000	0.00000000	0.00243411	-0.07586533	$\delta v$

FIGURE 2.3 – Comparaison entre les valeurs propres (entourées en rouge) d'un calcul "All Electrons" (partie supérieure) et du pseudo-potentiel généré avec fonctionnelle BH (partie inférieure). Les énergies sont exprimées en Rydberg.

Maintenant que nous avons construit nos pseudo-potentiels et que nous les avons validés, nous pouvons utiliser SIESTA. Mais avant de plonger dans notre problème, nous devons ajuster certains paramètres de SIESTA afin que les calculs soient en accord avec les mesures expérimentales pour des structures de silicium caractérisées expérimentalement.

### 2.3.2 Calibration sur le silicium solide

Avant de commencer à faire des calculs avec SIESTA il est important de calibrer les paramètres de base, en particulier les paramètres "EnergyShift", "Meshcutoff" et la taille de la boîte de simulation.

#### Paramètre "EnergyShift"

Le paramètre "EnergyShift" (ES) permet de déterminer les rayons de coupures des différentes orbitales et joue un rôle déterminant dans les propriétés calculées des matériaux étudiés. Dans le cas du silicium, qui est l'espèce chimique que nous allons traiter, nous allons déterminer ce paramètre de telle sorte que SIESTA donne des résultats proches des valeurs expérimentales pour un système bien documenté, le silicium solide. Le silicium solide possède une structure cristalline cubique fcc ("face-centered-cubic") de type diamant dont la cellule unitaire composée de 8 atomes (figure 2.4) a un paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0=0.543$  nm. Chaque atome de silicium forme des liaisons covalentes avec quatre autres atomes, partageant un de ses électrons (et recevant en retour un électron partagé) avec chacun de ses quatre voisins.

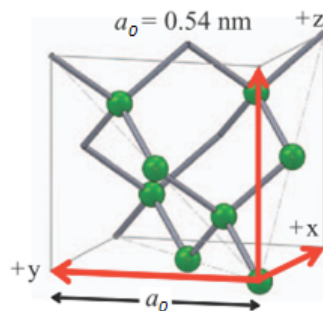


FIGURE 2.4 – Cellule unitaire du silicium solide.

Nous avons optimisé le rayon de coupure des orbitales en faisant varier le paramètre ES afin de retrouver pour notre solide de silicium les propriétés suivantes :

- Paramètre cristallin ("lattice constant",  $a_0$ );
- Module d'élasticité isostatique ("bulk modulus",  $B_0$ );
- Constante diélectrique relative du milieu ( $\epsilon$ ).

La constante diélectrique relative a été déterminée à l'aide de l'outil "Optical" fourni avec SIESTA. Le paramètre cristallin  $a_0$  et le module d'élasticité isostatique  $B_0$  ont été déterminés grâce à l'équation d'état de Murnaghan [63] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (2.11)$$

où  $E$  est l'énergie de la cellule unitaire,  $V$  est le volume de la cellule unitaire,  $E_0$  est l'énergie minimum,  $V_0$  est le volume correspondant au minimum d'énergie  $E_0$ ,  $B_0$  est le module d'élasticité isostatique au volume d'équilibre et  $B'_0$  est la dérivé de  $B_0$  par rapport à la pression au volume d'équilibre. Nous avons varié le paramètre cristallin (le volume  $V$ ) et calculé l'énergie ( $E$ ) pour chaque valeur. Ensuite nous avons ajusté les 4 paramètres de l'équation d'état de Murnaghan (2.11) à la courbe obtenue (figure (2.5)) pour en extraire les paramètres qui nous intéressent, soit  $a_0 = (4 \times V_0)^{1/3}$  (le  $4^{1/3}$  apparait à cause de la structure particulière du bulk qui est une structure cristalline cubique fcc) et  $B_0$ .

Ces ajustements, ou "fits", ont été faits sur **Python 3.9** grâce à l'outil "curve\_fit" utilisant la méthode des moindres carrés, disponible dans la librairie *SciPy* [64]. Il en sera de même pour les autres ajustements fait durant ce mémoire.

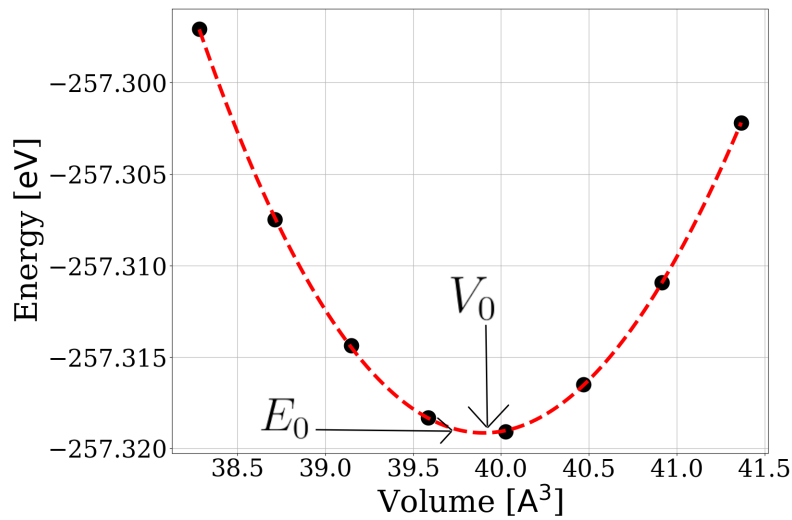


FIGURE 2.5 – Ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (courbe rouge) à notre calcul DFT de variation de l'énergie par cellule unitaire en fonction du volume (points noirs) pour un paramètre ES de 0.038 Ry. La fonctionnelle BH a été employée pour ce calcul.

TABLE 2.1 – Valeurs calculées et expérimentales (Exp.) pour  $a_0$ ,  $B_0$  et  $\varepsilon$  pour différentes valeurs du paramètre "EnergyShift" (ES).

Optimisation de base pour Si avec fonctionnelle BH (VDW).				
	Exp.	ES base	ES=0.035 Ry	ES=0.038 Ry
$a_0$ (Å)	5.4309	5.4695	5.4379	5.4243
$B_0$ (GPa)	100	85.8	93.65	103.87
$\varepsilon$	11.7	12.73	12.393	12.239

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 2.1 pour différentes valeurs du paramètre ES en comparaison avec les valeurs expérimentales (Exp.). Le meilleur accord global a été obtenu pour ES = 0.038 Ry. Ainsi, pour nos calculs de systèmes contenant du silicium avec la fonctionnelle BH (et le pseudo-potentiel associé), nous fixerons le paramètre ES à 0.038 Ry. Les rayons de coupures des orbitales des 4 électrons de valence du silicium sont donnés sur la capture d'écran de la figure 2.6.

```

%block PAO.Basis
Si 2
n=3 0 2
4.531 4.310
1.000 1.000
n=3 1 2 P 1
5.534 4.704
1.000 1.000
%endblock PAO.Basis

```

FIGURE 2.6 – "Block PAO.Basis" : Les rayons de coupures (exprimés en Bohr) des orbitales 3s et 3p pour  $E_s = 0.038$  Ry sont entourés en rouge.

Par la suite, nous ajouterons de l'hydrogène aux clusters de silicium (section 2.6). Pour déterminer le rayon de coupure de l'orbitale de l'hydrogène, nous ferons à nouveau varier le paramètre ES pour l'hydrogène afin de retrouver les valeurs expérimentales des longueurs de liaisons et des angles entre les liaisons hydrogène de la molécule de silane  $\text{SiH}_4$ . Pour le silicium, nous utiliserons bien entendu le rayon de coupure correspondant à  $E_s = 0.038$  Ry.

### Paramètre "Meshcutoff"

Nous devons également porter attention à la convergence de l'énergie vers sa valeur minimum, i.e. vers la densité de l'état fondamental  $n(\mathbf{r})$ , en fonction de la finesse de la grille 3D utilisée par SIESTA. Cette dernière est contrôlée par le paramètre "Meshcutoff" (MC). Ce paramètre est analogue au nombre d'ondes planes utilisées pour représenter une fonction quelconque. Nous pouvons associer une énergie proportionnelle à  $k^2$  où  $k$  est le nombre d'onde de l'onde plane.

Si nous voulons étudier les forces de VDW à des distances de séparation relativement grandes entre les clusters nous allons devoir augmenter le paramètre MC dans le but d'avoir une grille plus fine en espace, ce qui a pour conséquence d'augmenter les temps de calculs. En effet, une faible énergie d'interaction fait en sorte que des oscillations dues à la périodicité de la grille, un effet appelé "egg-box", deviennent visibles, comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.7.

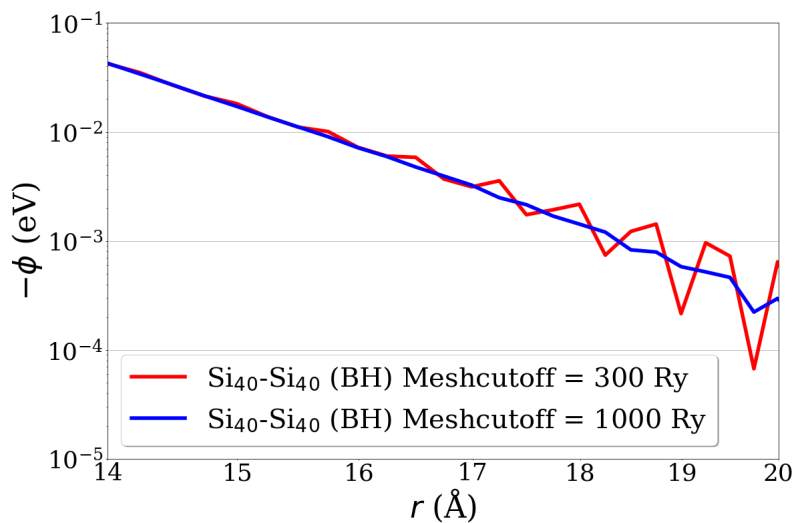


FIGURE 2.7 – Comparaison des profils d'énergie d'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  en fonction de la distance pour différents paramètres MC : 300 Ry et 1000 Ry. Graphique en échelle log-log.

La figure 2.7 montre qu'un MC de 1000 Ry est approprié dans le cas considéré. Ce-



pendant, dans la plupart des calculs effectués pour des distances relatives plus courtes, un MC de 300 Ry permet d'éviter l'effet "egg-box" et d'économiser du temps de calcul.

### Paramètre "lattice constant"

Même si le problème que nous étudions, c'est-à-dire l'interaction entre deux clusters, est aperiodique, SIESTA par sa conception même utilise des conditions aux limites périodiques, ce qui fait que le système que nous étudions se répète à l'infini. Ceci est illustré sur la figure 2.8 qui représente le sujet de la simulation, ici une molécule d'eau, répété à l'infini. La taille de la boîte de simulation est ici déterminée par la norme du vecteur de réseau  $\vec{a}_i$  qui peut être contrôlé par le paramètre "lattice constant" (LC).

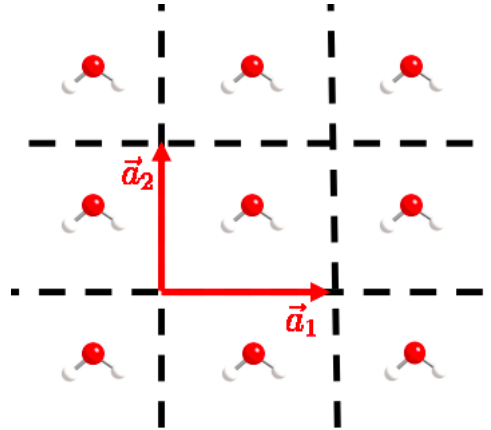


FIGURE 2.8 – Exemple du fonctionnement du principe de conditions aux limites périodiques de SIESTA dans un plan en 2D pour simuler une seule molécule d'eau (au centre de la figure). La molécule se répète de façon périodique dans toutes les directions ( $x$ ,  $y$  et même  $z$ , non représenté ici).  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  (et  $\vec{a}_3$  non représenté ici) sont les vecteurs de réseau dont nous pouvons changer la norme en jouant sur le paramètre LC.

Ainsi, dans notre cas, nous devons gérer la taille de la boîte de simulation de telle sorte que notre système n'interagisse pas avec les autres boîtes car nous voulons calculer l'énergie d'interaction d'un système isolé. Pour nous assurer que notre système est isolé, nous augmentons progressivement la taille de la boîte de simulation au moyen du paramètre LC afin de vérifier que l'énergie du système reste constante, ce qui nous assure qu'il n'y a pas d'interactions entre les différentes images du système étudié.

Normalement, l'interaction entre les images ne constitue pas un problème lorsque nous étudions des systèmes non-chargés, car le seul potentiel présent à grande distance est celui de VDW qui décroît rapidement, en  $r^{-6}$ . De plus, comme la précision de SIESTA sur l'énergie est fixée à  $10^{-6}$  eV, nous obtenons des énergies inférieures à cette valeur à des distances de séparation modestes entre les deux clusters. Le problème prend beaucoup d'ampleur lorsque nous étudions des clusters chargés, car le potentiel de Coulomb décroît lentement, en  $r^{-1}$ , et reste donc important même à grandes distances.

Nous remarquons sur la figure 2.9 que le potentiel d'Hamaker décroît beaucoup plus rapidement que les potentiels IPA et coulombien, ici représentés pour deux clusters de silicium de  $\text{Si}_{40}$  de 5 Å de rayon, chacun portant une charge de  $-e$ . Dans le cas présenté, il faudra une distance d'environ 1.6 Å entre les surfaces des clusters pour que le potentiel d'Hamaker devienne inférieur à 0.1 eV contre environ 135 Å pour les potentiels IPA et coulombien. Il faut donc augmenter considérablement la taille de la boîte à partir du moment où nous avons des systèmes chargés (ce qui allonge les temps de calculs), idéalement jusqu'à l'infini, ce qui est bien sûr impossible. Mais, nous reviendrons sur ce problème et sur sa résolution dans la partie où nous traiterons de l'interaction entre clusters chargés (section 2.5.1).

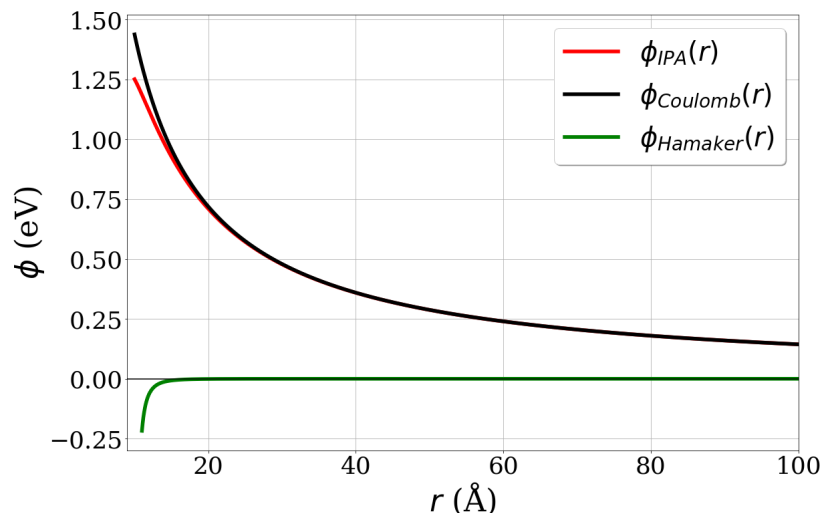


FIGURE 2.9 – Comparaison entre potentiels IPA et Coulomb avec Hamaker pour l'interaction de deux clusters de silicium de  $\text{Si}_{40}$ , chacun de charge  $-e$  et de 5 Å de rayon.

Pour la plupart des systèmes que nous traiterons, nous aurons une boîte de simulation cubique de 50 Å de côté.

## 2.4 Interaction entre deux clusters de silicium

### 2.4.1 Clusters de Si

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à produire, via les simulations numériques, des clusters de silicium analogues aux fullerènes de carbone, c'est-à-dire seulement constitués de Si et sans liaisons pendantes. Les fullerènes de carbone peuvent prendre des géométries très symétriques comme les bien connus "buckyballs" de  $\text{C}_{60}$  qui forment des sphères parfaites, comme présenté dans la figure 2.10. En fait, le carbone peut former des structures sphériques avec un nombre d'atomes compris entre 20 et plus de 100 [65].

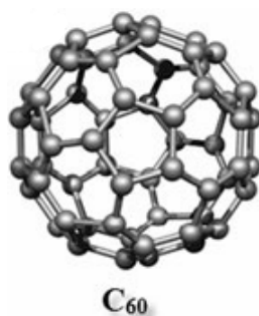


FIGURE 2.10 – Structure d'un fullerènes composé de 60 carbones [65].

Bien que le silicium ait une configuration électronique similaire à celle du carbone, sa taille plus grande que celle du carbone fait en sorte que la nature des liaisons entre atomes diffère de celle des liaisons entre atomes de carbone. En effet les structures sphériques formées par le carbone sont attribuées aux liaisons du type  $\text{sp}^2$  tandis que le silicium a une préférence pour les liaisons du type  $\text{sp}^3$ . Une conséquence de cette différence dans le type de liaison est l'asymétrie des structures de silicium.

Pour les clusters composés uniquement de silicium, nous avons sélectionné des structures dans la base de données de Cambridge [66]. Les clusters que nous étudions dans cette partie sont :

- $\text{Si}_{30}$  de S.Yoo et X. C. Zeng [67];
- $\text{Si}_{40}$ ,  $\text{Si}_{50}$  et  $\text{Si}_{60}$  de R. L. Zhou et B. C. Pan [68].

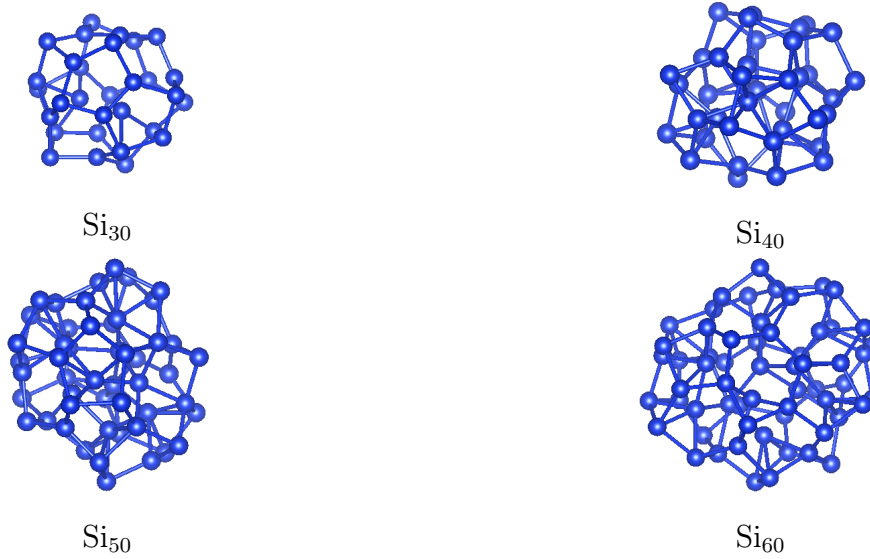


FIGURE 2.11 – Clusters de silicium étudiés.

Ces clusters sont représentés à la figure 2.11. Nous avons sélectionné ceux-ci pour leur forme plutôt sphérique, ce qui n'est pas le cas de tous les clusters de silicium. Notons que contrairement aux fullerènes de carbone, ces structures sont asymétriques et comportent des atomes en volume, comme un fragment de silicium solide. La structure de chaque cluster a été optimisée à l'aide de SIESTA en utilisant le pseudopotentiel et le paramètre "EnergyShift" discutés plus haut, et les structures finales se sont révélées être très proches de celles de la base de données, ce qui contribue à valider nos paramètres. Les écarts dans les distances inter-atomiques, de l'ordre du picomètre, sont probablement dûs aux différences entre les algorithmes DFT utilisés (en particulier, la fonctionnelle d'échange-corrélation) et aux paramètres de calcul.

Dans l'objectif de déterminer le potentiel d'interaction entre deux clusters de silicium, nous allons calculer au moyen de SIESTA l'énergie du système pour différentes distances entre les clusters. Cependant, considérant l'asymétrie des clusters, le potentiel ne sera certainement pas le même pour toutes les orientations relatives des clusters, du moins à courte distance où les effets de l'asymétrie sont probablement plus marqués. Pour obtenir une représentation détaillée de l'énergie d'interaction entre les clusters, il faudrait donc en principe calculer le potentiel d'interaction pour un grand nombre d'orientations relatives des clusters, ce qui est difficilement réalisable considérant la lourdeur des calculs de DFT. Pour simplifier, nous allons plutôt nous limiter à une seule orientation pour chaque cluster et faire varier leur distance relative selon l'axe  $x$ , comme représenté sur la figure 2.12. Dans ce qui suit, les distances seront mesurées entre les centres de masse de chaque cluster.

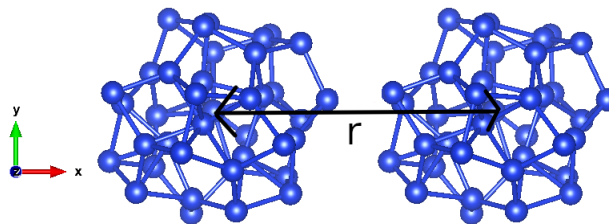


FIGURE 2.12 – Deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  séparés de la distance  $r$  entre leurs centres de masse.

SIESTA nous donne un profil d'énergie en fonction de la distance comme représenté sur la figure 2.13, ici dans le cas de deux clusters identiques de  $\text{Si}_{40}$ . À grande distance, l'énergie tend vers une valeur qui est égale à deux fois l'énergie d'un cluster isolé (i.e. l'énergie d'un  $\text{Si}_{40}$  seul).

Par la suite nous ajusterons les profils d'énergie en fonction de la distance de telle sorte que l'énergie d'interaction entre deux clusters à l'infini soit égale à 0 eV (i.e. pas d'interaction). Dans le cas de l'interaction entre deux clusters  $C_1$  et  $C_2$ , l'énergie corrigée sera donc

$$E_{C_1+C_2}^* = E_{C_1+C_2} - E_{C_1} - E_{C_2} \quad (2.12)$$

où  $E_{C_1+C_2}$  et  $E_{C_i}$  ( $i = 1, 2$ ) sont respectivement l'énergie telle que calculée par SIESTA pour le système  $C_1 + C_2$ , et pour les cluster  $C_i$ .

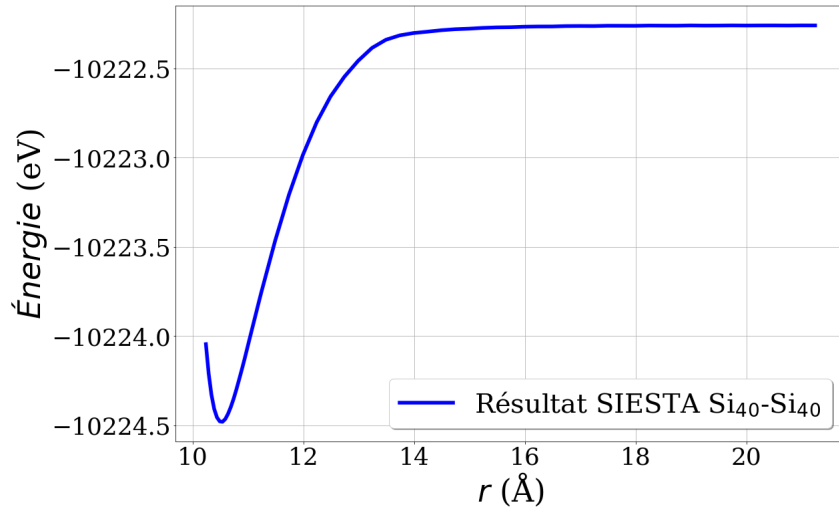


FIGURE 2.13 – Énergie totale pour l'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  (avec la fonctionnelle BH) telle que donnée par SIESTA.

## 2.4.2 Fonctionnelles

Comme nous l'avons déjà signalé, SIESTA comporte plusieurs fonctionnelles d'échange-corrélation de différents types, dont LDA, GGA et VDW. Pour notre étude, nous préférons utiliser une fonctionnelle incluant les forces de VDW afin d'obtenir une représentation plus exacte de l'interaction entre les clusters de silicium.

Nous allons comparer les profils d'énergie en fonction de la position pour les trois fonctionnelles suivantes : revPBE [69], DRSSL [70] et BH [62]. Les fonctionnelles DRSSL et BH sont des fonctionnelles du type VDW alors que la fonctionnelle revPBE est du type GGA et n'inclut donc pas les forces de VDW. Les raisons qui justifient ces choix sont que ces trois fonctionnelles ont des liens de parenté. En effet, la fonctionnelle DRSSL partage la même énergie d'échange que la fonctionnelle revPBE, alors BH est identique à DRSSL sauf qu'elle comporte une amélioration de cette énergie d'échange.

Les figures 2.14 montrent les profils d'énergie en fonction de la distance entre les centres des clusters de  $\text{Si}_{40}$  pour les trois fonctionnelles mentionnées. La figure du haut est tracée sur une échelle linéaire-linéaire alors que celle du bas est tracée sur une échelle log-log. Nous pouvons remarquer plusieurs détails intéressants sur ces figures. Tout d'abord, les potentiels d'interactions obtenus avec les fonctionnelles VDW sont plus attractifs que celui obtenu avec la fonctionnelle GGA. En particulier, le minimum des potentiels VDW est plus profond pour les fonctionnelles VDW (-2.1 eV pour DRSSL et -2.2 eV pour BH) que pour revPBE (-1.7 eV). De plus, les fonctionnelles BH et DRSSL tendent moins vite

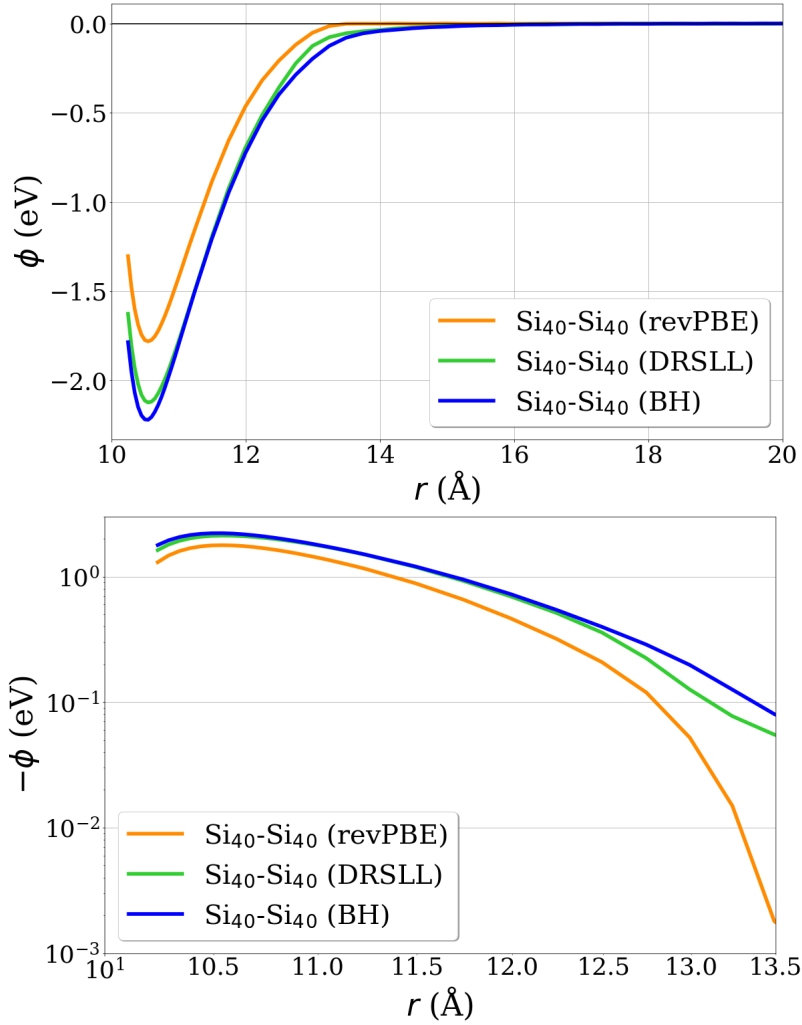


FIGURE 2.14 – Comparaison de différentes fonctionnelles implémentées dans SIESTA, deux avec VDW (BH et DRSSL), et une sans (revPBE).

vers zéro à grande distance que revPBE, qui s’effondre au bout de quelques Å. C’est le résultat attendu puisque les potentiels de VDW ont une portée beaucoup plus grande en raison de leur décroissance en  $r^{-6}$  que ceux qui résultent du recouvrement des nuages électroniques des clusters, caractérisés par une décroissance exponentielle. Les différences entre les potentiels d’interaction à grande distance de séparation sont particulièrement évidentes dans la figure en échelle log-log.

La seule fonctionnelle de type VDW disponible dans SIESTA, n’ayant pas de lien de parenté avec DRSSL est la fonctionnelle VV [71]. Cependant nous n’avons pas obtenu des résultats stables avec cette fonctionnelle car l’énergie d’interaction en fonction de la distance présente de violentes oscillations. Nous ne savons pas si cela est dû à la fonctionnelle comme telle, à nos paramètres d’entrée ou au pseudo-potentiel généré pour cette fonctionnelle.

Par la suite, nous ferons tous nos calculs avec la fonctionnelle BH parce qu’elle nous a donné en général des résultats stables, que c’est la plus récente disponible sur SIESTA (2014), qu’elle est une amélioration de la fonctionnelle DRSSL, et qu’elle a, dans de précédents travaux faits au moyen de SIESTA, été jugée comme donnant les résultats les plus proches des mesures expérimentales [72].

### 2.4.3 Potentiels de van der Waals

Nous allons ici nous intéresser au potentiel de VDW calculé par SIESTA au moyen de la fonctionnelle BH, et à sa comparaison avec le potentiel d’Hamaker discuté précédemment.

Tout d’abord, nous allons définir le rayon des clusters par la division par deux de la distance à laquelle l’énergie d’interaction entre deux clusters identiques est minimum, i.e. au point d’équilibre entre les forces attractives et répulsives, ces dernières étant dues au recouvrement des fonctions d’onde électroniques.

La figure 2.15 montre les profils d’énergie en fonction de la distance relative pour quatre paires de clusters jumeaux. Les rayons calculés au point de contact entre les clusters sont donnés dans le Tableau 2.2. En utilisant ces rayons et en approximant la forme des clusters par des sphères, nous obtenons respectivement pour Si<sub>30</sub>, Si<sub>40</sub>, Si<sub>50</sub> et Si<sub>60</sub>, des densités massiques de 2.9, 3.0, 3.5 et 2.1 g.cm<sup>-3</sup>, alors que la densité du silicium solide est de 2.33 g cm<sup>-3</sup>. Nous notons ici une densification des clusters entre Si<sub>30</sub> et Si<sub>50</sub> et une baisse significative de la densité pour Si<sub>60</sub>, qui se rapproche de la densité du silicium solide. Il n’est pas clair pour l’instant si cet effet est dû à la structure interne des clusters ou à un effet d’asymétrie dans la forme des clusters.

TABLE 2.2 – Rayons au point de contact

	Si <sub>30</sub>	Si <sub>40</sub>	Si <sub>50</sub>	Si <sub>60</sub>
$r_0$ (Å)	4.9	5.3	5.4	6.8

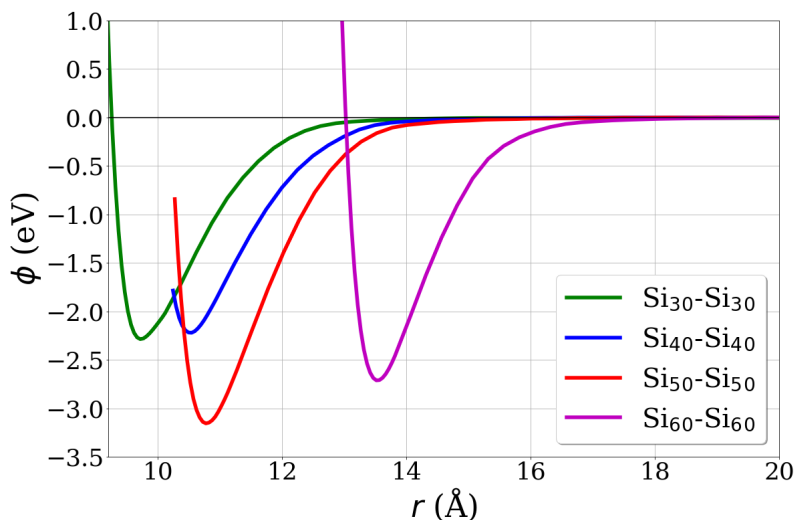


FIGURE 2.15 – Énergie d’interaction en fonction de la distance entre deux clusters identiques de silicium.

La figure 2.16 est identique à la figure 2.14 en échelle log-log pour la fonctionnelle BH, excepté que la distance entre les centres des cluster est prolongée jusqu’à environ 19 Å. Comme nous pouvons le voir sur cette figure, à partir d’une distance d’environ 14 Å donc une distance surface-surface d’environ 3 Å, l’énergie d’interaction forme approximativement une droite, ce qui implique une loi en puissance de  $r$ . C’est sur ce régime là que nous allons maintenant nous concentrer, afin d’obtenir la dépendance du potentiel de VDW par rapport à la distance via la DFT .

Comme mentionné dans le chapitre précédent (section 1.5.2), il est attendu que le potentiel de VDW prenne la forme du potentiel d’Hamaker (équation (1.57)) pour des clusters sphériques. Nous allons supposer ici que les clusters sont à assez bonne distance

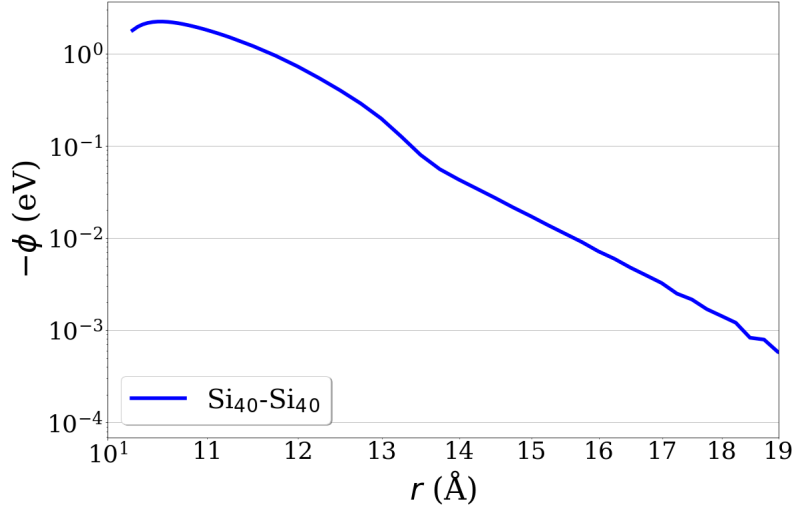


FIGURE 2.16 – Interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  sur une échelle log-log.

l'un de l'autre pour les considérer comme approximativement sphériques. Rappelons que le développement en séries de  $r^{-1}$  (équation (1.59)) du potentiel d'Hamaker donne un terme dominant à grande distance en  $r^{-6}$ .

Nous allons ici ajuster la constante d'Hamaker  $A_H$  et le rayon des cluster  $r_i = r_j$ , pour deux clusters identiques, qui interviennent dans l'expression du potentiel d'Hamaker (1.57), à nos résultats de DFT à des distance intermédiaires, i.e. autour de 15 Å. Nous allons également comparer nos résultats de DFT avec une fonction simple du type  $C/r^6$  où  $C$  est une constante ajustable.

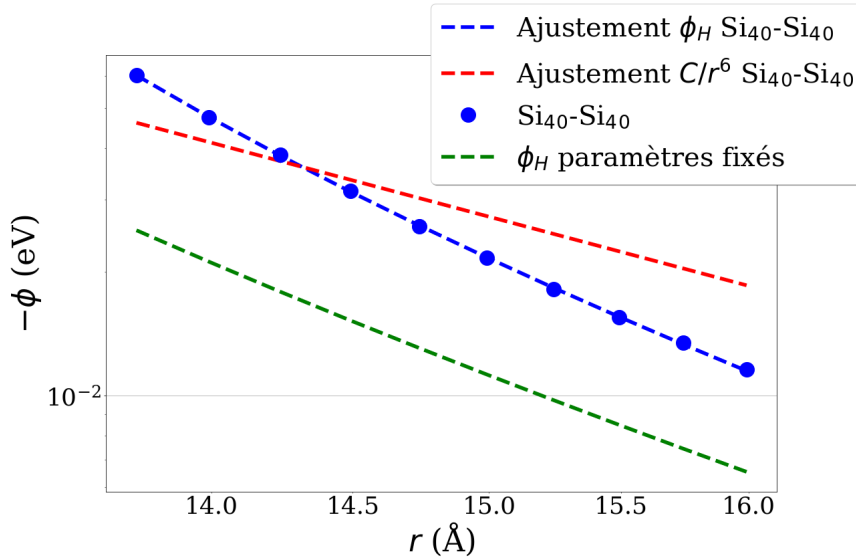


FIGURE 2.17 – Comparaison des résultats de SIESTA avec le potentiel d'Hamaker pour  $A_H = 2 \times 10^{-19}$  J et les rayons des clusters  $r_i = r_j = 5.27$  Å ainsi qu'avec le potentiel d'Hamaker pour la constante  $A_H$  et les rayons  $r_i = r_j$  ajustés aux résultats de SIESTA.

Le meilleur ajustement de  $C/r^6$  avec les résultats de SIESTA est aussi représenté (échelle log-log).

Nous remarquons sur la figure 2.17 que le potentiel d'Hamaker s'ajuste nettement mieux à nos résultats SIESTA que le potentiel de la forme  $C/r^6$ . De plus, nous pouvons voir que le potentiel d'Hamaker avec les paramètres fixés s'éloigne clairement des résultats obtenus par la DFT. Ces paramètres fixés sont :  $A_H = 2 \times 10^{-19}$  J, qui est la valeur de la constante d'Hamaker pour un bulk de silicium [47]; et  $r_i = r_j = 5.27$  Å, qui est la valeur de  $r_i$  et  $r_j$  est le rayon du cluster de  $\text{Si}_{40}$  tel que défini dans le Tableau 2.2. À noter que,

même en fixant la constante d’Hamaker à la valeur disponible dans la littérature pour du silicium solide [47] (càd pour  $A_H = 2 \times 10^{-19}$  J) et en ajustant seulement le rayon des clusters  $r_i = r_j$ , nous n’obtenons pas un meilleur ajustement que celui présenté sur la figure 2.17.

Nous avons donc ajusté le potentiel  $\phi_{\text{Hamaker}}$  aux résultats de DFT en laissant varier  $A_H$  et  $r_i = r_j$ . Ceci a conduit à une constante d’Hamaker de  $1.31 \times 10^{-19}$  J et un rayon pour le  $\text{Si}_{40}$  de  $r_i = r_j = 5.9$  Å. Pour mesurer la qualité de nos ajustements par rapport aux résultats SIESTA, nous utiliserons l’outil statistique du coefficient de détermination qui est défini par la formule [73]

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (2.13)$$

où les  $y_i$  sont les résultats SIESTA,  $\bar{y}$  est la moyenne de ces résultats et les  $\hat{y}_i$  sont les valeurs de l’ajustement au point  $i$ .  $R^2$  prend une valeur entre 0 et 1. Plus  $R^2$  est proche de 1, meilleur est l’ajustement. Nous obtenons pour l’ajustement de  $\phi_{\text{Hamaker}}$  un coefficient de détermination  $R^2 \simeq 0.999$ , ce qui indique un ajustement presque parfait. Nous obtenons donc une valeur de  $A_H$  environ 35% plus petite que celle que nous trouvons dans la littérature pour le silicium solide et une valeur du rayon environ 12% plus grande que celle que nous avons définie au début de cette section. Nous allons par la suite appeler  $r_H$  le rayon intervenant dans la formule d’Hamaker pour deux clusters identiques.

Le fait que la fonction  $C/r^6$  ne s’ajuste pas bien au résultat de la DFT ( $R^2 \simeq 0.79$ ) signifie probablement qu’aux distances intermédiaires considérées ici les termes d’ordres supérieurs du développement du potentiel d’Hamaker, en  $r^{-8}$ ,  $r^{-10}$ , etc., ne sont pas négligeables en comparaison du terme en  $r^{-6}$ .

TABLE 2.3 – Comparaison entre ajustements pour l’interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$ .

	$\phi_H$ fixé	Ajustement $C/r^6$	Ajustement $\phi_H$
$R^2$ (2.13)	$\sim 0$	0.7923	0.999943

Nous avons effectué des ajustements pour deux clusters jumeaux de  $\text{Si}_{30}$ ,  $\text{Si}_{50}$  et  $\text{Si}_{60}$  de la même façon que ceux décrits ci-dessus pour deux clusters jumeaux de  $\text{Si}_{40}$ . Les résultats graphiques sont représentés sur la figure 2.18 et les valeurs de  $A_H$  et  $r_H$  obtenues sont données dans le Tableau 2.3. Nous constatons que les constantes d’Hamaker obtenues se situent entre  $0.69 \times 10^{-19}$  et  $1.9 \times 10^{-19}$  J, ce qui est assez cohérent avec les résultats de la littérature pour le silicium solide ( $\sim 2 \times 10^{-19}$  J). Il est intéressant d’observer une réduction d’un facteur de plus de deux de la valeur de  $A_H$  de  $\text{Si}_{60}$ - $\text{Si}_{60}$  par rapport à celle de  $\text{Si}_{50}$ - $\text{Si}_{50}$ . Une raison possible de cet écart est la plus faible densité du  $\text{Si}_{60}$  par rapport au  $\text{Si}_{50}$ , comme noté précédemment. Les forces de VDW étant non-locales, il est possible qu’une plus grande distance entre les atomes d’un même cluster affecte la force qui s’exerce sur un cluster voisin. Une vérification de cette hypothèse sera entreprise dans le futur.

En ce qui concerne le rayon des clusters, nous trouvons que  $r_H$  est plus grand que  $r_{i/j}$  (où  $r_{i/j}$  est le rayon donné dans le Tableau 2.2) d’environ 11-12% pour  $\text{Si}_{40}$ ,  $\text{Si}_{50}$  et  $\text{Si}_{60}$ , et de 16% pour le  $\text{Si}_{30}$ . Considérant les rayons  $r_H$  obtenus ici par ajustement, la densité massique des clusters devient respectivement pour  $\text{Si}_{30}$ ,  $\text{Si}_{40}$ ,  $\text{Si}_{50}$  et  $\text{Si}_{60}$ , 1.9, 2.2, 2.6 et 1.6  $\text{g}^{-3}$ , ce qui donne une tendance similaire à celle des estimés précédents, i.e. une croissance entre  $\text{Si}_{30}$  et  $\text{Si}_{50}$ , et une forte décroissance pour  $\text{Si}_{60}$ . Pour ces différents clusters, nous voyons une prédominance des forces de VDW à partir d’une distance de 3 Å entre les



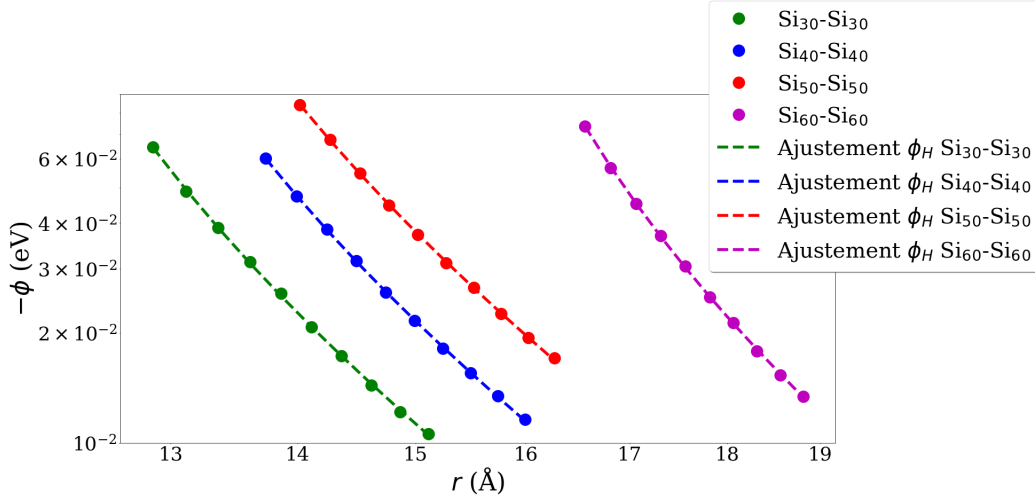


FIGURE 2.18 – Ajustement du potentiel d’Hamaker à l’interaction entre clusters de même tailles (échelle log-log).

surfaces des clusters (avec les rayons déterminés dans le Tableau 2.2). Pour des distances inférieurs les interactions chimiques prédominent.

TABLE 2.4 – Paramètres  $A_H$  et  $r_H$  du potentiel d’Hamaker ajustés aux résultats de SIESTA.

	Si <sub>30</sub> -Si <sub>30</sub>	Si <sub>40</sub> -Si <sub>40</sub>	Si <sub>50</sub> -Si <sub>50</sub>	Si <sub>60</sub> -Si <sub>60</sub>
$A_H$ (J)	$1.1 \times 10^{-19}$	$1.3 \times 10^{-19}$	$1.9 \times 10^{-19}$	$0.69 \times 10^{-19}$
$r_H$ (Å)	5.62	5.90	6.00	7.52
$R^2$ (2.13)	0.999779	0.999943	0.999915	0.999869

## 2.5 Clusters de Si Chargés

### 2.5.1 Méthodes

Comme évoqué dans la sous-section sur la boîte de simulation (section 2.3.2), un problème important apparaît lorsque nous commençons à charger les clusters. En effet, la décroissance lente du potentiel coulombien, en  $r^{-1}$ , fait en sorte que nous devons considérablement agrandir la taille de la boîte de simulation afin que les paires de clusters que nous étudions n’interagissent pas avec leurs images dans les boîtes voisines. Le problème est que l’augmentation de la taille de la boîte de simulation augmente aussi le temps de calcul puisque le nombre de points dans l’espace où est calculée la densité d’électrons doit augmenter comme le cube de la dimension de la boîte pour conserver la même résolution spatiale.

Nous avons donc développé une méthode pour déterminer l’énergie de notre système lorsque la taille de la boîte de simulation tend vers l’infini. Pour commencer, nous calculons l’énergie d’interaction entre deux clusters également chargés en fonction de la distance inter-clusters  $r$  pour une boîte de simulation cubique de 50 Å de côté. Cependant cette dimension de la boîte de simulation ne peut pas être maintenue telle quelle car, en augmentant la distance entre les clusters nous rapprochons les clusters de boîtes différentes et les interactions indésirables avec les images augmentent. Un exemple de courbe d’énergie en fonction de la distance  $r$  est donné à la figure 2.19 pour l’interaction entre deux clusters de Si<sub>40</sub><sup>-</sup>. Nous remarquons le caractère répulsif de la force (pente positive du potentiel) pour  $r > 14$  Å qui fait en sorte que  $\phi_{i,j}^{\max} > 0$ .

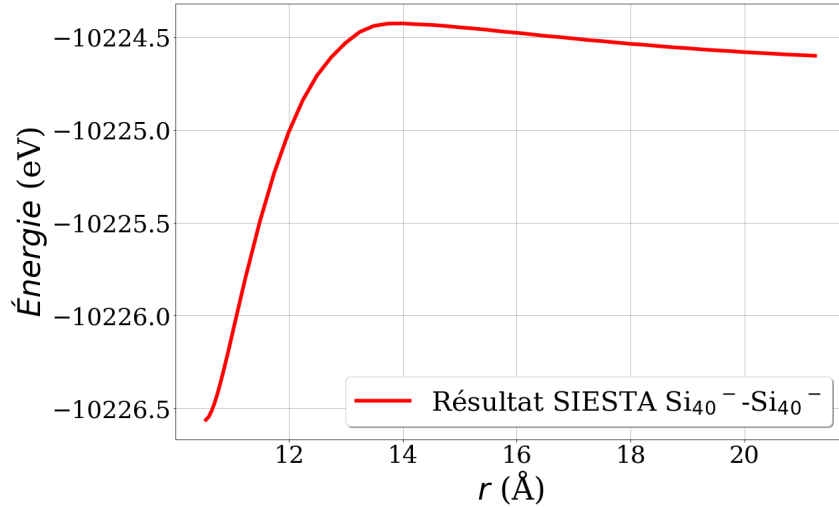


FIGURE 2.19 – Exemple de profil d'énergie en fonction de la distance pour l'interaction entre deux  $\text{Si}_{40}^-$  sans apporter de correction.

La méthode que nous avons utilisée pour corriger les interactions entre les images se divise en deux étapes :

- Première étape : Pour une distance inter-clusters donnée  $r_k$ , nous calculons l'énergie totale en fonction de la dimension  $x$  de la boîte cubique (i.e. le paramètre LC) que nous faisons varier entre 50 et 100 Å. Nous ajustons ensuite les termes dominants de l'énergie électrostatique, équation (1.47), à grande distance plus un décalage  $c$ , c'est-à-dire  $E_{elec}(r_k) = c(r_k) + a(r_k)/x + b(r_k)/x^4$  où  $a(r_k)$ ,  $b(r_k)$  et  $c(r_k)$  sont des coefficients ajustables positifs (pour des distances  $x$  suffisamment grandes, nous pouvons négliger les termes d'ordres supérieurs). Le but de cette étape est d'obtenir le coefficient  $c(r_k)$  qui est approximativement l'énergie électrostatique du système pour une boîte infinie et pour une distance inter-clusters  $r_k$ . Cette étape est représentée à la figure 2.20 dans le cas de la paire de clusters de  $\text{Si}_{40}^-$ . Nous observons que  $E_{elec}$  tend vers une constante lorsque  $x$  augmente. Enfin il suffit de calculer  $E_{SIESTA}(r_k, x) - c(r_k)$ , où  $E_{SIESTA}(r_k, x)$  est l'énergie obtenue de SIESTA en  $r_k$  pour une boîte de dimension  $x = 50$  Å sans l'interaction entre les images.

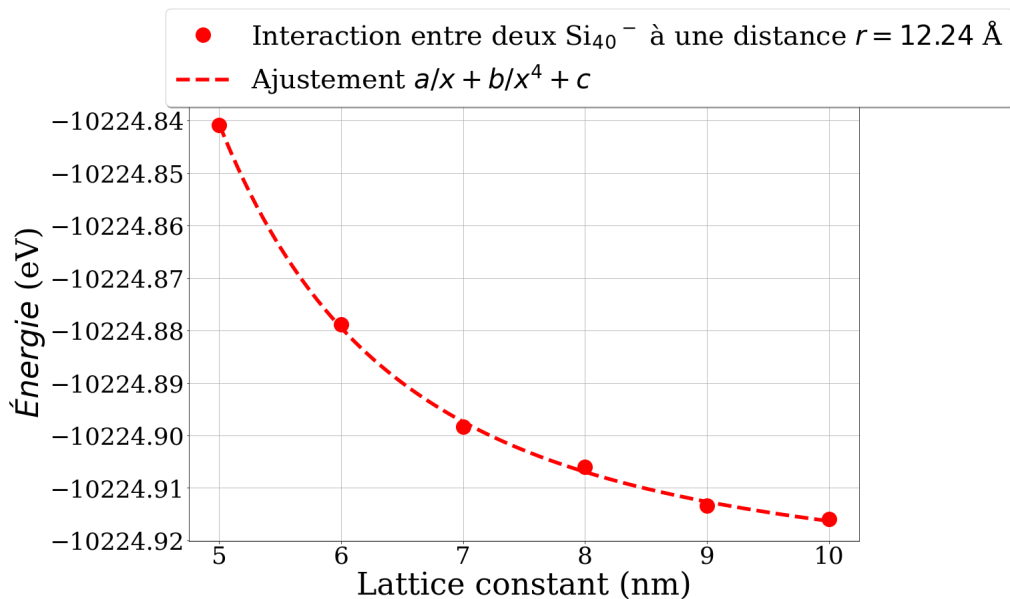


FIGURE 2.20 – Énergie en fonction de la taille de la boîte de simulation pour une distance inter-clusters  $r = 12.24$  Å du système composé de deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$ .

- Deuxième étape : Pour éviter de répéter la première étape pour toutes les distances  $r$  qui nous intéressent dans la boîte de  $50 \text{ \AA}$ , nous répétons la première étape seulement pour quelques distances inter-clusters  $r_k$ , où  $k = 1, 2, 3, \dots$ , et nous effectuons une interpolation quadratique de  $E_{SIESTA}(r_k, x) - c(r_k)$  pour  $x = 50 \text{ \AA}$  sur les  $r_k$ . Cette interpolation est la correction que nous appliquons aux énergies obtenues pour toutes les distances  $r$  dans la boîte de dimension  $x = 50 \text{ \AA}$  (figure 2.19). Un exemple de courbe d'interpolation est représenté à la figure 2.21 dans le cas de la paire de clusters de  $\text{Si}_{40}^-$ . Nous notons sur cette figure que, comme prévu, la correction est plus importante lorsque la distance inter-clusters augmente.

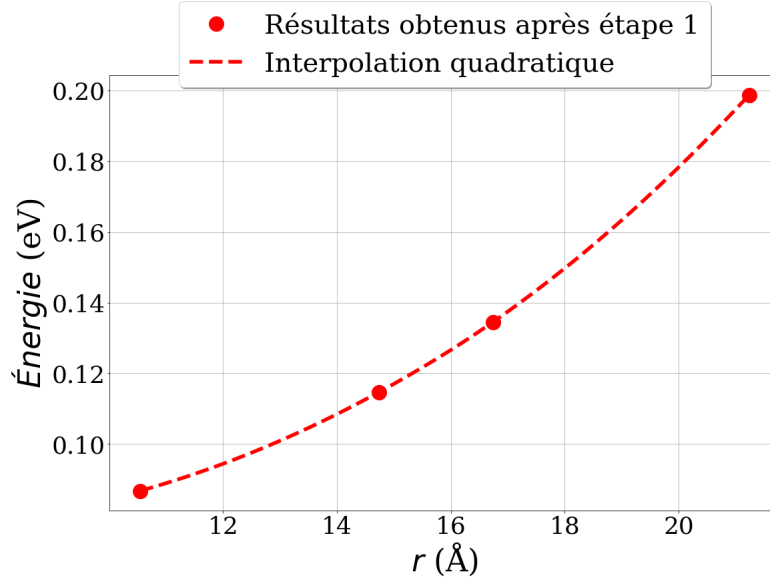


FIGURE 2.21 – Interpolation quadratique illustrant l'application de la seconde étape de notre méthode pour corriger la courbe d'interaction pour deux  $\text{Si}_{40}^-$ .

Après avoir appliqué cette méthode, nous obtenons une courbe d'énergie d'interaction entre clusters chargés proche de ce que nous aurions obtenu sans les interactions entre les images. Les énergies d'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$  avec et sans correction sont représentées à la figure 2.22.

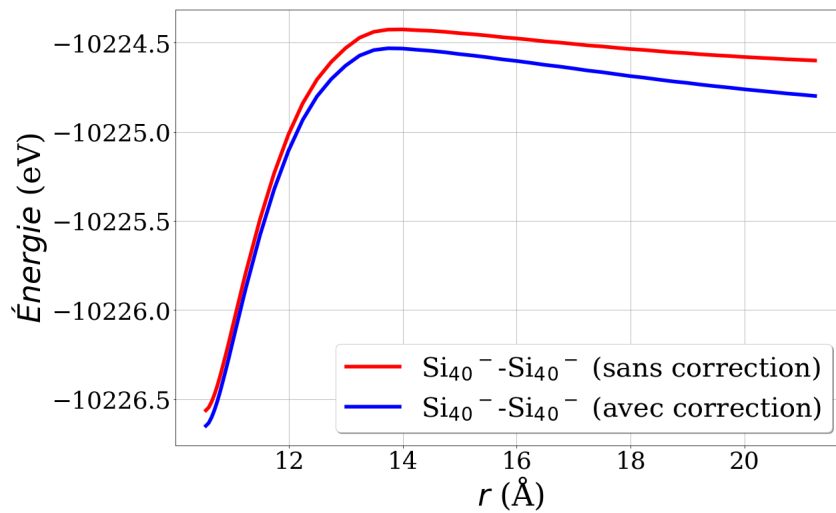


FIGURE 2.22 – Comparaison de l'énergie d'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$  avec et sans correction.

Seule la première étape de cette méthode est appliquée à des clusters chargés et seuls afin d'obtenir une énergie d'interaction entre deux clusters chargés égale à  $0 \text{ eV}$  à l'infini, i.e. en appliquant l'équation (2.12).

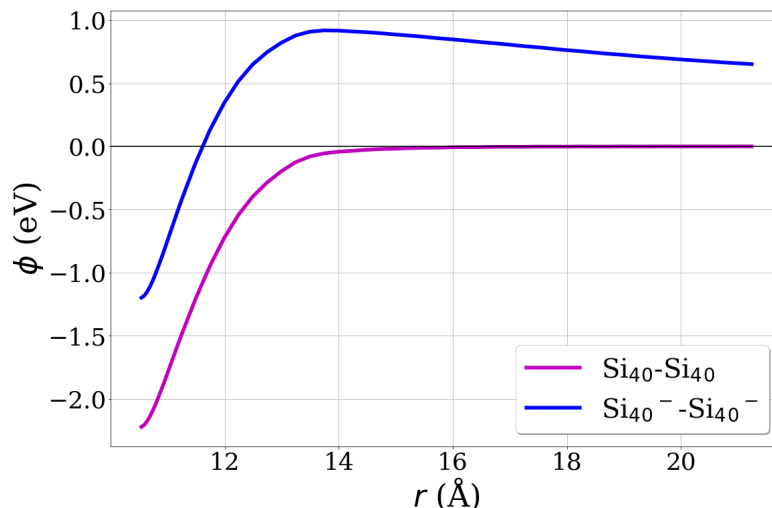


FIGURE 2.23 – Comparaison entre l’interaction deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  et également de deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$ .

L’application de cette dernière correction est illustrée sur la figure 2.23 qui représente l’énergie d’interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  ainsi que celle entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$ .

Notons que notre méthode de correction, même si elle semble bien fonctionner, comme nous pourrions le voir par la suite, ajoute de ce fait une source d’erreur sur tous nos calculs.

L’un des inconvénients évoqués précédemment au sujet du logiciel SIESTA, est l’impossibilité de charger inégalement les clusters, c’est-à-dire de ne pas pouvoir par exemple faire interagir un cluster neutre et un cluster de charge  $-e$ . SIESTA charge également toutes les particules, quoi que nous fassions. Nous reviendrons sur ce problème dans le futur. Ici nous allons nous concentrer sur l’interaction entre des clusters de même taille et de même charge.

## 2.5.2 Potentiels électrostatiques

Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur les potentiels électrostatiques. Plus spécifiquement, nous allons comparer le potentiel électrostatique IPA (équation (1.50)), qui décrit l’induction d’une polarisation par une particule chargée dans une autre, avec l’énergie d’interaction entre clusters de silicium également chargés obtenue par la DFT. Comme mentionné précédemment, nous allons utiliser le potentiel IPA plutôt que le potentiel MCP (équation (1.45)) en raison de sa plus grande facilité d’utilisation bien qu’il soit probablement moins précis que MCP.

Pour ce faire, nous allons soustraire l’énergie d’interaction entre clusters neutres de l’énergie d’interaction entre clusters chargés afin de retirer le potentiel de VDW. Ceci repose sur l’hypothèse que ce dernier dépend faiblement de l’état de charge des clusters. Les résultats qui suivent tendent à démontrer que c’est le cas, du moins dans le cadre de la fonctionnelle BH. À noter que cela permet aussi d’éliminer l’effet "egg-box" (discuté dans la sous-partie sur le meshcutoff) car cet effet sera pratiquement identique pour des clusters chargés et neutres.

La figure 2.24 représente la différence entre l’énergie d’interaction de deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$  et l’énergie d’interaction de deux clusters de  $\text{Si}_{40}$ . Nous avons ajusté le potentiel IPA à cette courbe à partir d’une certaine distance inter-clusters (typiquement  $\sim r_i + r_j + 5 \text{ \AA}$ ) où le recouvrement des fonctions d’onde électroniques des deux clusters devient négligeable et où l’approximation IPA est probablement plus précise. En effet, plus nous augmentons la distance entre les clusters chargés et plus certains moments multipolaires d’ordres

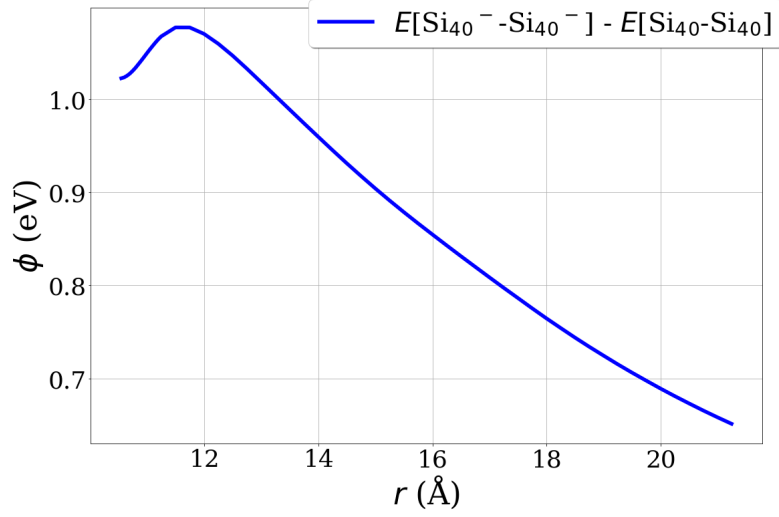


FIGURE 2.24 – Différence entre l'énergie d'interaction de deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$  et l'énergie d'interaction de deux clusters de  $\text{Si}_{40}$ .

supérieurs, non inclus dans IPA, deviennent négligeables (par exemple le terme répulsif pour deux clusters également chargés, proportionnel à  $r^{-7}$ ), sans parler des effets liés à sphéricité imparfaite des clusters.

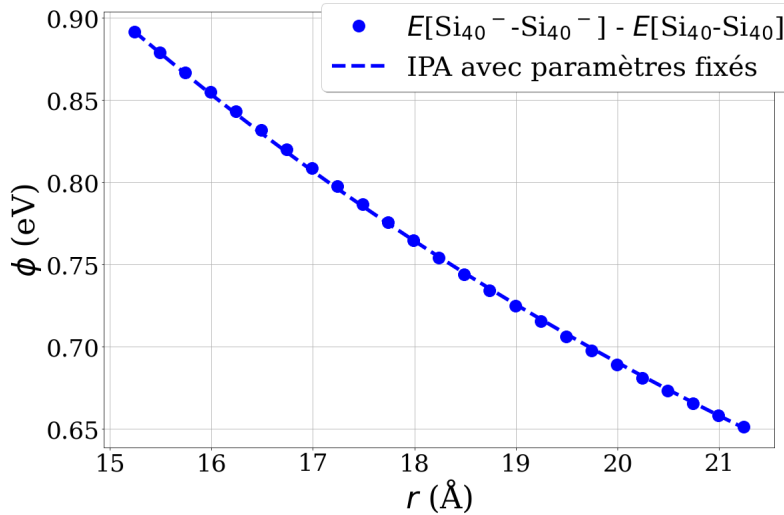


FIGURE 2.25 – Ajustement de  $E_{\text{Si}_{40}^- - \text{Si}_{40}^-} - E_{\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}}$  avec le potentiel IPA et comparaison avec un potentiel IPA dont les paramètres sont fixés comme  $\varepsilon = 11.7$  et  $r_i = 5.27 \text{ \AA}$ .

La figure 2.25 représente la différence entre l'énergie d'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}^-$  et l'énergie d'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  ajustée à un potentiel IPA de la forme

$$\phi_{IPA}(r) = \frac{a}{r} - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{ar_{i/j}^3}{r^2(r^2 - r_{i/j}^2)}. \quad (2.14)$$

où les paramètres  $a$ ,  $\varepsilon$  et  $r_{i/j}$  ont été ajustés. Nous trouvons dans cet ajustement la valeur  $a = 1.473 \times 10^{-9} \text{ eV m}$ , qui est très proche de la valeur théorique  $\kappa q^2/e \simeq 1.44 \times 10^{-9} \text{ eV m}$ , l'écart étant de moins de 3%. Pour la constante diélectrique, nous obtenons  $\varepsilon = 12.458$ , qui est proche de la valeur donnée par SIESTA pour le silicium solide  $\varepsilon = 12.239$  (Tableau 2.1). Pour ce qui est du rayon des clusters, nous trouvons  $r_{i/j} = 5.43 \text{ \AA}$ , qui se trouve entre le rayon d'Hamaker  $r_H = 5.9 \text{ \AA}$  et le rayon au point de contact  $r_0 = 5.27 \text{ \AA}$  (Tableau 2.2).

Ces écarts ne doivent pas nous surprendre étant donné que ces rayons sont calculés par des méthodes très différentes. Cet ajustement nous donne un coefficient de détermination  $R^2 = 0.999857$ .

Nous avons également calculé le coefficient de détermination entre nos résultats SIESTA et un potentiel IPA avec des paramètres fixés, c'est-à-dire  $\epsilon = 11.7$  (permittivité expérimentale du silicium solide),  $r_{i/j} = 5.27 \text{ \AA}$  (le rayon au point de contact donné dans le Tableau 2.2) et le coefficient théorique  $a = 1.44 \times 10^{-9} \text{ eV m}$ , nous obtenons  $R^2 = 0.999762$  extrêmement proche de ce que nous avons obtenu avec l'ajustement de tous les paramètres.

Il semble donc que, pour le cas de clusters chargés,  $\phi_{\text{IPA}}$  avec les paramètres fixés convient parfaitement et que nous n'avons pas besoin de faire des ajustements (qui nous donnent en plus des valeurs assez proche de la théorie). Cela est confirmé lorsque nous étudions l'interaction entre clusters possédant des charges négatives plus importantes ( $\text{Si}_{40}^{-3}$ ,  $\text{Si}_{40}^{-4}$ ,  $\text{Si}_{40}^{-5}$ ).

Il convient de souligner que même si SIESTA donne des résultats cohérents pour des états de charge élevés des clusters, nous savons que, théoriquement pour ces tailles de clusters (rayons de  $5 \text{ \AA}$ ), la charge limite (section 1.3.5) est moins de  $-3e$ . En fait, SIESTA ne prend pas en compte l'effet tunnel qui permet aux électrons de s'échapper de la surface des clusters. Cependant, puisque nous ne possédons pas de clusters de tailles suffisantes pour pouvoir respecter cette règle physique, nous la négligerons dans notre étude afin de pouvoir observer les effets de l'augmentation de la charge sur les potentiels d'interaction.

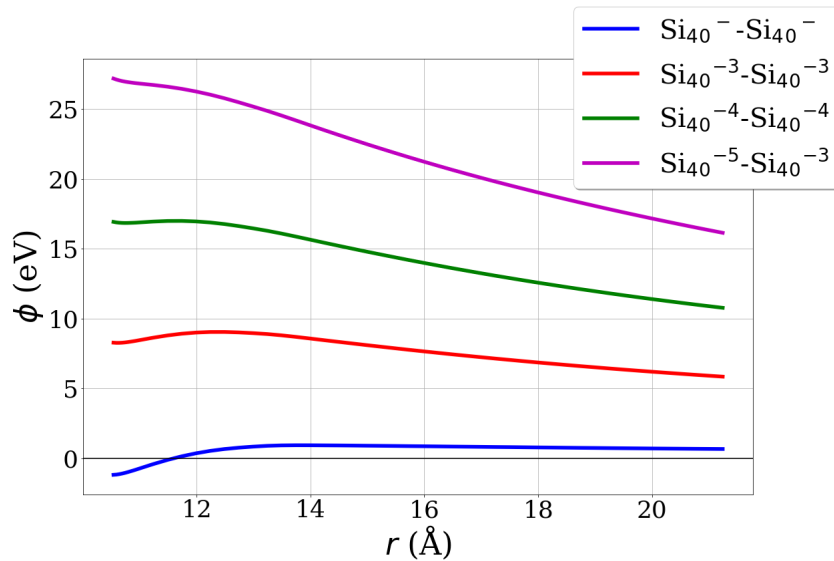


FIGURE 2.26 – Interactions entre clusters de  $\text{Si}_{40}$  également chargés.

Nous avons également calculé  $R^2$  pour  $\phi_{\text{IPA}}$  avec des paramètres fixés dans les cas de deux clusters de  $\text{Si}_{40}^{3-}$ ,  $\text{Si}_{40}^{4-}$  et  $\text{Si}_{40}^{5-}$ . Les énergies d'interaction de ces paires de clusters sont illustrées à la figure 2.26 et les résultats des calculs des coefficients de déterminations avec le potentiel IPA sont donnés dans le Tableau 2.5.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.26, pour l'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}^{5-}$ , le potentiel électrostatique domine à courte portée car l'énergie d'interaction cesse de présenter un minimum. Notons finalement que, pour des clusters portant une charge de plus de  $-3e$ , le potentiel IPA s'ajuste bien même près du point de contact, comme nous pouvons le voir sur la figure 2.27.

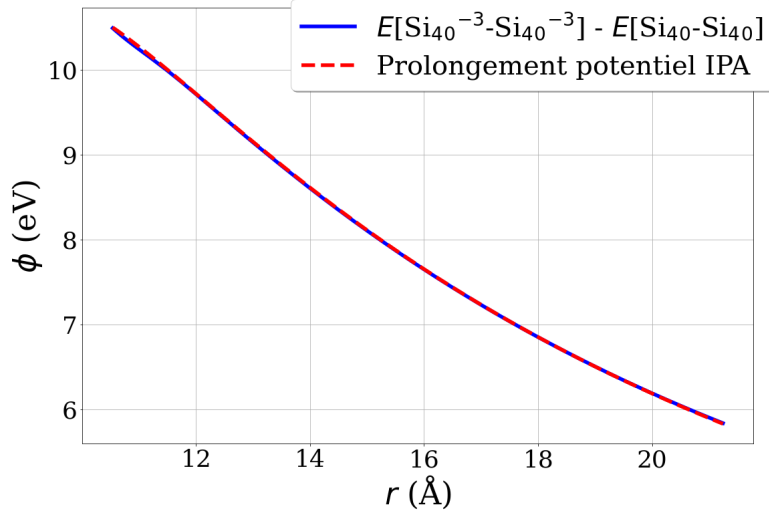


FIGURE 2.27 – Potentiel IPA en comparaison à la courbe de  $E_{Si_{40}^{3-}-Si_{40}^{3-}} - E_{Si_{40}-Si_{40}}$  pour des distances plus courtes qu'à la figure 2.25.

TABLE 2.5 – Coefficient de détermination  $\phi_{IPA}$  aux paramètres fixés par rapport aux résultats SIESTA

	$Si_{40}^{-}-Si_{40}^{-}$	$Si_{40}^{3-}-Si_{40}^{3-}$	$Si_{40}^{4-}-Si_{40}^{4-}$	$Si_{40}^{5-}-Si_{40}^{5-}$
$R^2$ (2.13)	0.999761	0.999975	0.999967	0.999935

## 2.6 Clusters de silicium avec hydrogène

### 2.6.1 Cluster de $Si_{29}H_{24}$

Contrairement aux clusters de silicium de type fullerène, considérés précédemment, qui n'avaient pas de liaisons pendantes, le cluster étudié dans cette partie est composé, en plus de silicium, d'hydrogène qui permet de combler les liaisons pendantes de la structure. Il s'agit d'une molécule de  $Si_{29}H_{24}$  que nous avons générée et optimisée avec SIESTA en nous inspirant de l'image de la référence [74]. La synthèse numérique de cette structure au moyen de SIESTA est illustrée à la figure 2.28. Un réseau simple de 29 atomes de Si et de 24 atomes d'hydrogène est initialement créé. Ensuite, en laissant SIESTA déplacer les atomes et ajuster la densité d'électrons dans cette structure pour minimiser l'énergie, nous arrivons à la structure de  $Si_{29}H_{24}$  finale qui a une forme relativement sphérique.

L'intérêt de ce cluster est qu'il est très probable que les structures de silicium qui se forment naturellement dans le plasma comportent de nombreuses liaisons pendantes qui seront comblées en formant des liaisons chimiques avec les éléments ou molécules disponibles à proximité. Dans le cas des plasmas de silane, des liaisons chimiques peuvent se former avec les atomes d'hydrogène environnants. De plus, notons la sphéricité plus marquée du  $Si_{29}H_{24}$  (mis à part les piquants formés par les atomes d'hydrogènes) que les clusters de silicium étudiés dans la partie précédente. Nous verrons dans le chapitre suivant que le schéma cinétique de notre plasma peut amener à la formation de particules de silicium hydrogénées (voir section 3.1.2) d'où l'intérêt de traiter de ce type de cluster.

### 2.6.2 Interaction de deux $Si_{29}H_{24}$

Nous commençons par étudier l'interaction entre deux  $Si_{29}H_{24}$  non chargés. La présence des atomes d'hydrogène, qui confèrent un aspect hérissé à la structure, nous porte à considérer deux cas extrêmes d'orientation relative des clusters : le cas où les atomes d'hydrogène des deux clusters se font face (figure 2.29, cas A) et le cas où les atomes

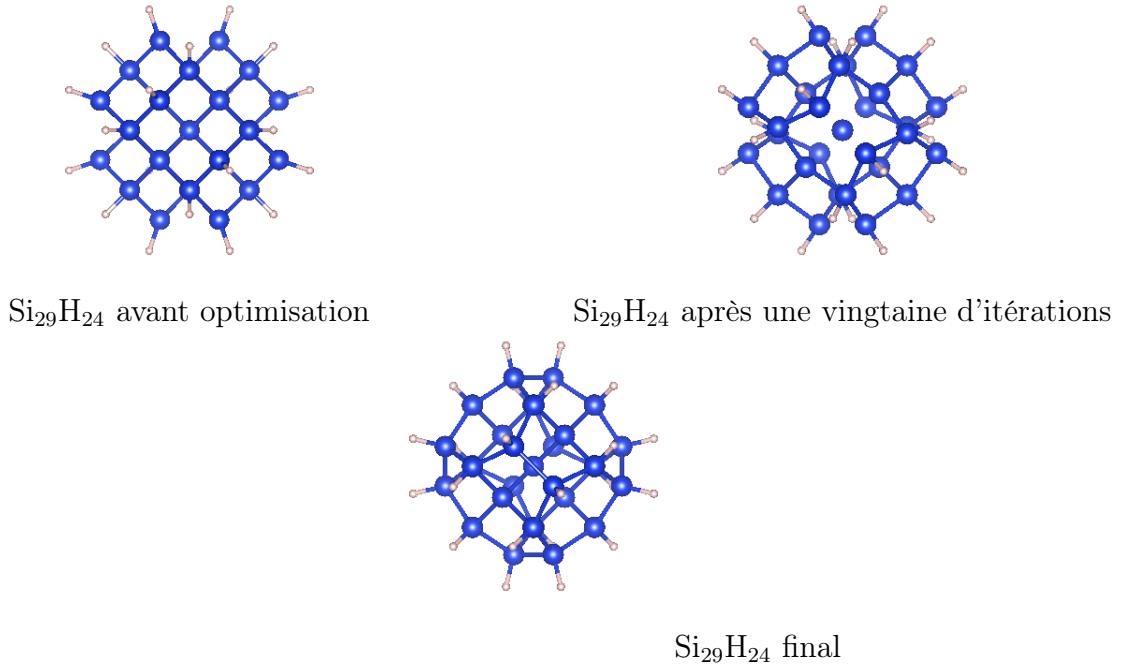


FIGURE 2.28 – Optimisation du  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$  par SIESTA.

d'hydrogène des deux clusters s'évitent (figure 2.29, cas B). Comme l'indiquent les axes sur la figure 2.29, dans le cas B le cluster de gauche est tourné dans le plan  $y - z$  d'un angle  $\pi/2$  par rapport au cas A.

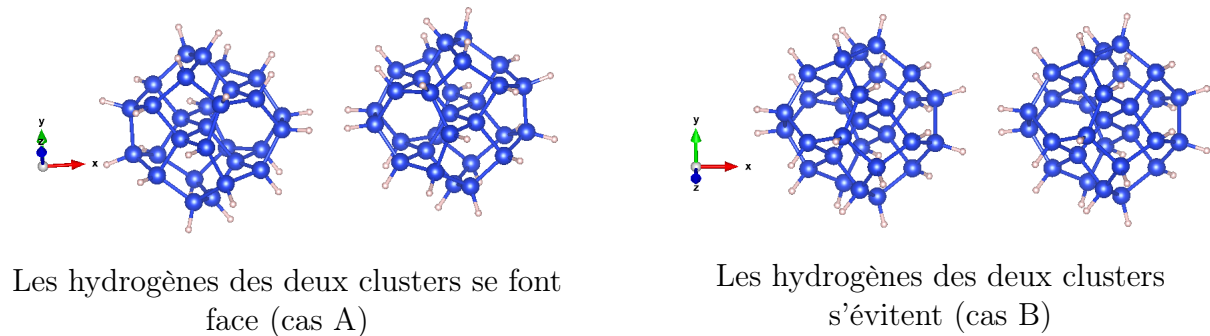


FIGURE 2.29 – Les deux orientations relatives considérées des clusters de  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ .

L'énergie d'interaction des cas A et B est représentée en fonction de la distance relative des clusters sur la figure 2.30. Nous pouvons voir que dans les deux cas les clusters subissent une force d'attraction, comme pour les clusters du type fullerène étudiés précédemment. Dans le cas B, le rayon au point de contact des clusters est d'environ  $5.29 \text{ \AA}$  ce qui est comparable à ceux donnés dans le Tableau 2.2 et le minimum d'énergie ( $-1.6 \text{ eV}$ ) est également comparable à ceux représentés sur la figure 2.15. Cependant, dans le cas A, le rayon au point de contact, qui est d'environ  $6.13 \text{ \AA}$ , est significativement plus grand que dans le cas B et le minimum du potentiel est presque trois fois plus faible. Cela s'explique par le fait que dans le cas A les atomes d'hydrogène qui se font face exercent une force répulsive qui limite l'approche des clusters, d'où un rayon au point de contact plus grand et une énergie minimum plus faible.

Ainsi, pour des angles d'approche quelconques entre les deux clusters de  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ , nous pouvons nous attendre à trouver un rayon au point de contact,  $r_0$ , et un minimum d'énergie entre ces deux cas extrêmes  $\phi_{i,j}(r_0)$ , c'est-à-dire  $5.29 \text{ \AA} \leq r_0 \leq 6.13 \text{ \AA}$  et  $-1.6 \text{ eV} \leq \phi_{i,j}(r_0) \leq -0.6 \text{ eV}$ . Dans la réalité les deux clusters pivoteraient sans doute spontanément pour former le cas B qui minimise l'énergie du système. Nous remarquons également sur la figure 2.30 que le minimum d'énergie est plus important entre deux clusters de  $\text{Si}_{30}$



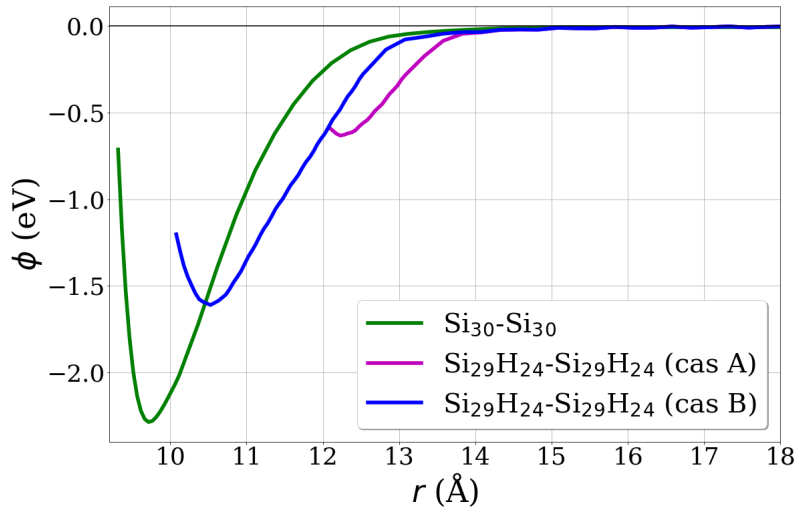


FIGURE 2.30 – Interaction entre deux clusters de Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub> pour deux dispositions des atomes d'hydrogène qui se font face (cas A en comparaison du cas B). Nous remarquons que, même avec le choix d'un paramètre "Meshcutoff" important, nous observons l'effet "egg-box" sur les courbes. Nous comparons ces deux courbes avec l'énergie d'interactions entre deux clusters de Si<sub>30</sub>.

(et également pour tous clusters de silicium non hydrogénés comme on peut le voir sur la figure 2.15). Cela est probablement dû à la présence des hydrogènes qui limite l'échange d'électrons entre les clusters.

Nous avons déterminé les paramètres du potentiel d'Hamaker par ajustement dans le cas B et avons obtenu  $A_H = 1.41 \times 10^{-19}$  et  $r_H = 5.69$  Å pour un coefficient de détermination  $R^2 = 0.999914$  entre nos résultats SIESTA et le potentiel ajusté. Ces valeurs sont très comparables aux cas de l'interaction entre deux clusters de Si<sub>30</sub> ou de Si<sub>40</sub> (Tableau 2.4). L'ajustement est représenté sur la figure 2.31.

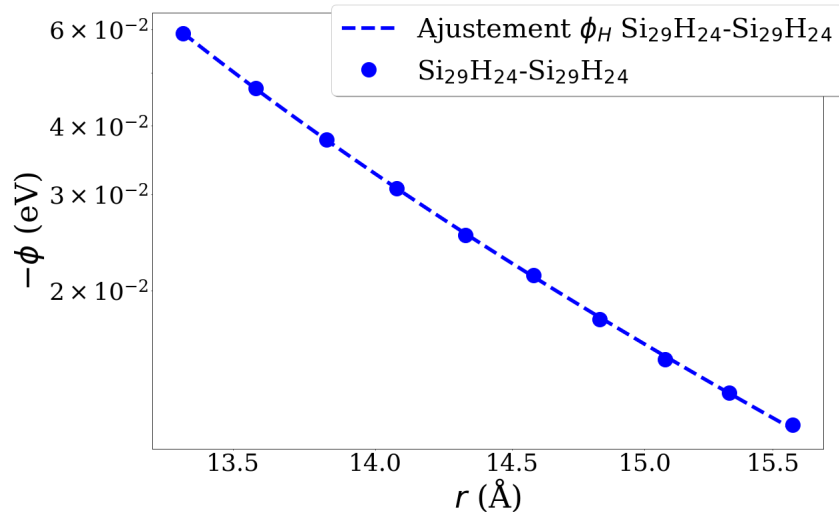


FIGURE 2.31 – Ajustement du potentiel d'Hamaker à l'interaction entre deux clusters de Si<sub>29</sub>H<sub>24</sub>.

### 2.6.3 Interaction de deux $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}^-$

Comme pour l'interaction entre deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  chargés discutée plus haut, nous ajustons le potentiel IPA à la différence entre l'énergie de deux  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$  chargés et neutres. Nous considérons le cas B, comme dans l'ajustement du potentiel d'Hamaker que nous venons de discuter.

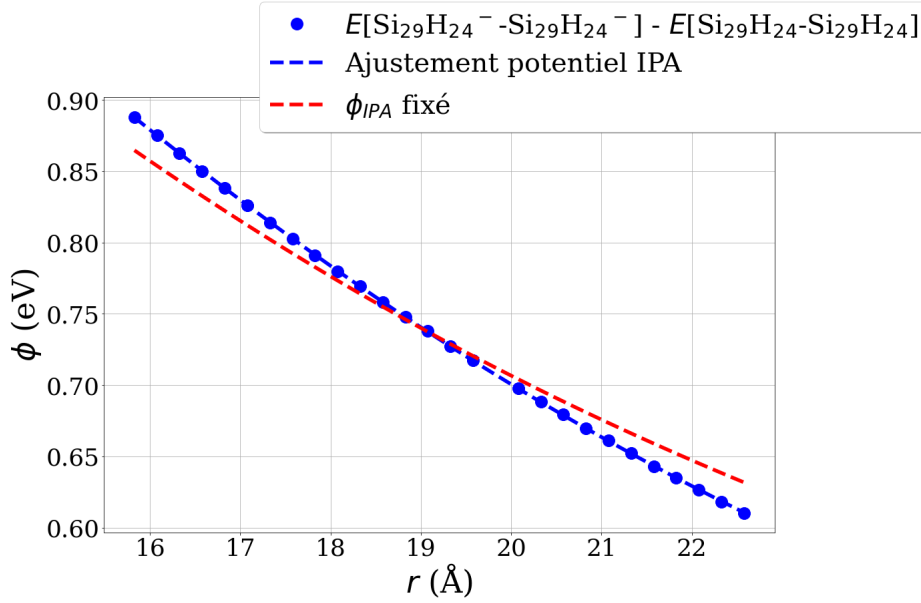


FIGURE 2.32 – Ajustement de  $E[\text{Si}_{29}\text{H}_{24}^- - \text{Si}_{29}\text{H}_{24}^-] - E[\text{Si}_{29}\text{H}_{24} - \text{Si}_{29}\text{H}_{24}]$  avec le potentiel IPA et comparaison avec un potentiel IPA dont les paramètres ont été fixés comme  $\varepsilon = 11.7$  et  $r_{i/j} = 5.289 \text{ \AA}$ .

L'ajustement obtenu (figure 2.32) est moins satisfaisant que dans les cas de deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  chargés. En effet, nous avons un écart du coefficient  $a$  de l'équation 2.14 d'environ 19% par rapport à la valeur théorique, mais un coefficient de détermination de  $R^2 = 0.999986$  pour l'ajustement des deux courbes contre  $R^2 = 0.974146$  pour le potentiel IPA avec les paramètres fixés. Nous trouvons  $\varepsilon = 11.71$ , qui est proche des valeurs pour la permittivité du silicium obtenues précédemment, et  $r_{\text{IPA}} = 6.18 \text{ \AA}$ , qui est une valeur notablement supérieure au rayon  $r_0 = 5.29 \text{ \AA}$  du cas B, mais proche du rayon  $r_0 = 6.13 \text{ \AA}$  du cas A. Une raison possible pour ces écarts est la façon dont les charges se répartissent dans les clusters. Il est possible que les atomes d'hydrogène modifient le champ électrique autour des clusters de sorte que le "rayon électrique" de ces derniers soit plus proche de celui du cas A que du cas B. Il se pourrait donc que les distances inter-clusters considérées pour notre ajustement soient trop petites, i.e. hors du domaine de validité du potentiel IPA. Cette question sera étudiée plus attentivement dans le futur.

## 2.7 Facteur de correction

### 2.7.1 Nouvelle formulation du facteur de correction

Dans la section 1.3.3, nous avons exprimé le facteur de correction  $\eta_{i,j}$  par rapport à l'interaction entre deux sphères dures. Ici nous allons le renommer  $\eta'_{i,j}$  et l'exprimer par rapport à l'interaction entre deux clusters neutres incluant les forces de VDW et les forces à courte portée. Pour ce faire, nous allons réécrire le taux de coagulation (équation (1.14)) sous la forme

$$\beta_{i,j} = \eta_{i,j} \beta_{i,j}^0 \equiv \eta'_{i,j} (\eta_{i,j}^0 \beta_{i,j}^0), \quad (2.15)$$

où  $\eta_{i,j}^0$  est le facteur de correction pour des particules neutres interagissant ensemble.

En considérant l'équation (1.16), nous avons donc

$$\eta'_{i,j} = \frac{\eta_{i,j}}{\eta_{i,j}^0} = \exp[-\phi^{\max}/k_B T] \frac{1 + \frac{\phi^{\max} - \phi(r_{\min})}{k_B T}}{1 - \frac{\phi^0(r_{\min})}{k_B T}}, \quad (2.16)$$

où  $\phi^0$  est le potentiel d'interaction entre deux clusters neutres et  $\phi$  est le potentiel entre deux clusters chargés.

Nous avons trois cas différents :

- $\eta'_{i,j} > 1$ , interaction attractive, améliore la coagulation (interaction entre neutre et chargé, entre charges opposées) ;
- $\eta'_{i,j} < 1$ , interaction répulsive, détériore la coagulation (interaction entre chargés de même signe) ;
- $\eta'_{i,j} = 1$ , interaction entre particules neutres.

## 2.7.2 Calcul du facteur de correction

### Clusters également chargés

Nous présentons ici les valeurs des facteurs de correction  $\eta_{i,j}$  et  $\eta'_{i,j}$  obtenus d'après nos calculs effectués avec SIESTA pour des clusters de  $\text{Si}_{40}$  neutres et chargés. Nous comparons les valeurs de  $\eta_{i,j}$  à celles trouvées théoriquement par Santos *et al.* en utilisant le potentiel IPA et le potentiel d'Hamaker auquel est appliqué un rayon de coupure à une distance  $r = r_i + r_j + 2.1 \text{ \AA}$ . Nous effectuons le calcul avec  $A_H = 2 \times 10^{-19}$ ,  $\varepsilon = 11.7$  et  $r_{i/j}$  à la position du minimum local à courte distance du potentiel obtenu de SIESTA (Tableau 2.2).

TABLE 2.6 – Facteurs de correction pour l'interaction de clusters de charge égale.

	$\eta_{i,j}$ SIESTA	$\eta_{i,j}$ Santos <i>et al.</i>	$\eta'_{i,j}$ SIESTA
$\text{Si}_{30} - \text{Si}_{30}$	89.38	3.05	1
$\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}$	86.84	3.42	1
$\text{Si}_{50} - \text{Si}_{50}$	122.96	3.52	1
$\text{Si}_{60} - \text{Si}_{60}$	105.82	4.90	1
$\text{Si}_{29}\text{H}_{24} - \text{Si}_{29}\text{H}_{24}$	Entre 25.45 et 63.22	Entre 3.41 et 4.23	1
$\text{Si}_{40}^- - \text{Si}_{40}^-$	$3.19 \times 10^{-14}$	$1.36 \times 10^{-19}$	$3.67 \times 10^{-16}$
$\text{Si}_{40}^{3-} - \text{Si}_{40}^{3-}$	$7.77 \times 10^{-151}$	$6.47 \times 10^{-179}$	$\sim 0$
$\text{Si}_{40}^{4-} - \text{Si}_{40}^{4-}$	$5.37 \times 10^{-285}$	$2.53 \times 10^{-318}$	$\sim 0$
$\text{Si}_{40}^{5-} - \text{Si}_{40}^{5-}$	0	0	0

Nous remarquons sur le Tableau 2.6 que les facteurs d'augmentations obtenus de la DFT sont beaucoup plus élevés que ceux obtenus par Santos *et al.*. Cela signifie que l'interaction entre deux clusters neutres est plus attractive à courte portée que ce qu'avaient estimé Santos *et al.* En effet, pour deux clusters neutres, SIESTA indique que  $\eta_{i,j}$  est plus de 25 fois supérieur à la valeur obtenue par le modèle de sphères dures tenant compte seulement des potentiels IPA et Hamaker avec rayon de coupure. En fait, le calcul quantique indique en particulier une attraction de nature chimique des clusters à courte distance qui n'avait pas été prise en compte dans leurs travaux.

Le facteur de correction le plus probable pour l'interaction entre deux  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$  est sans doute 63.22 qui correspond au cas où l'énergie d'interaction du système est minimale. Pour les interactions entre particules de même taille et de même charge non-nulle, nous avons  $\eta'_{i,j} < 1$  en raison de la répulsion électrostatique, comme attendu.

## Calcul approché pour les clusters inégalement chargés

Comme nous l'avons évoqué précédemment, SIESTA ne peut pas charger inégalement les clusters. Néanmoins, nous pouvons calculer approximativement l'énergie d'interaction entre particules inégalement chargées en ajoutant au résultat de SIESTA pour deux clusters neutres, le potentiel IPA (équation (1.50)) avec  $\epsilon = 11.7$  et les rayons des clusters comme déterminés dans le Tableau 2.2, ces paramètres étant cohérents avec les résultats obtenus par la DFT.

À noter que cette approximation ne prend probablement pas correctement en compte les interactions de nature chimiques provenant du recouvrement des fonctions d'onde électroniques des deux clusters. En effet, la charge déposée sur les clusters augmente probablement l'étendue de la densité électronique hors du cluster, et donc augmente le recouvrement des fonctions d'onde électroniques, ce qui n'est pas compensé par la soustraction de l'énergie d'interaction de deux clusters neutres. Ainsi, *a priori*, nos facteurs d'augmentation seront probablement plus faibles que ce que nous aurions eus si SIESTA permettait de charger inégalement des systèmes.

TABLE 2.7 – Facteur de correction pour l'interaction de deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  inégalement chargés (prédictions).

	$\eta_{mj}$ SIESTA	$\eta_{mj}$ Santos <i>et al.</i>	$\eta'_{i,j}$ SIESTA
$\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}^-$	90.27	6.85	1.04
$\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}^{-3}$	117.57	34.30	1.35
$\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}^{-4}$	141.4	58.31	1.63
$\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}^{-5}$	174.54	89.20	2.00
$\text{Si}_{40}^{-1} - \text{Si}_{40}^{-3}$	$1.55 \times 10^{-45}$	$1.84 \times 10^{-53}$	$1.78 \times 10^{-47}$
$\text{Si}_{40}^- - \text{Si}_{40}^+$	156.82	63.00	1.81

La figure 2.33 représente l'énergie d'interaction entre un cluster de  $\text{Si}_{40}$  neutre et un cluster de  $\text{Si}_{40}$  portant des charges entre  $-1e$  et  $-5e$ . On observe l'augmentation de l'attraction des clusters en raison de la polarisation induite dans le cluster neutre par le cluster chargé, conséquence du potentiel IPA. La figure 2.34 représente l'énergie d'interaction entre deux clusters chargés négativement mais de charges différentes. Comme attendu, la force répulsive à grande distance augmente comme le produit des charges. À courte distance, la polarisation induite et les forces chimiques ajoutent des éléments attractifs que la répulsion coulombienne ne parvient pas à compenser.

Comme l'indique le Tableau 2.7, le fait de charger l'un des deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  en présence résulte en un facteur de correction plus élevé que pour l'interaction de deux clusters de  $\text{Si}_{40}$  neutres (Tableau 2.6), et donc favorise la coagulation. De plus, le facteur de correction croît avec la charge. Nous avons le rapport  $\eta'_{i,j} \sim 1$  pour l'interaction entre  $\text{Si}_{40}$  et  $\text{Si}_{40}^-$ , mais nous obtenons un facteur de correction double,  $\eta'_{i,j} = 2$  pour le binôme  $\text{Si}_{40} - \text{Si}_{40}^{-5}$ . Nous remarquons que les prévisions de la DFT+IPA donnent là aussi un facteur de correction supérieur à celui prédit par le modèle de sphères dures incluant les potentiels IPA et Hamaker de Santos *et al.* Les forces à courte portée ont donc une grande importance dans la phase de coagulation.

On s'attend à ce que l'interaction entre deux clusters de charges opposées ( $\text{Si}_{40}^- - \text{Si}_{40}^+$ ) augmente grandement la coagulation par rapport à l'interaction entre clusters neutres. En effet, dans ce cas nous trouvons que  $\eta'_{i,j} \sim 2$ , ceci encore une fois, sans prendre en compte correctement les forces chimiques qui contribuent à l'attraction.

Pour des clusters portant des charges égales ou inégales de même signe, les Tableaux 2.6 et 2.7 indiquent que nous avons toujours  $\eta_{i,j} < 1$  et  $\eta'_{i,j} < 1$ . Il est possible cependant que des valeurs plus grandes que 1 puissent être obtenues pour des clusters de tailles ou

de charges très différentes en raison de la force de polarisation induite, comme cela a été constaté dans Santos *et al.* Nous réservons cette étude pour le futur.

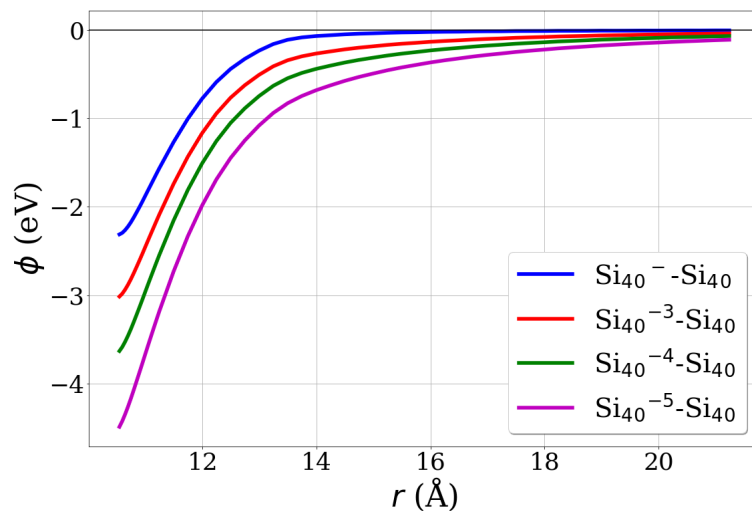


FIGURE 2.33 – Interactions entre clusters de  $\text{Si}_{40}$  neutres et chargés.

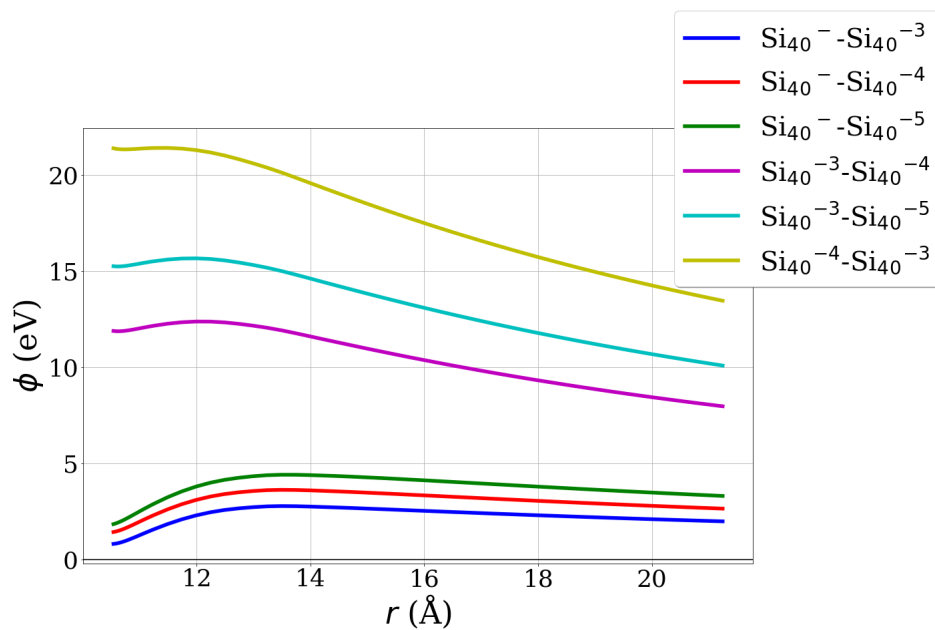


FIGURE 2.34 – Interactions entre clusters de  $\text{Si}_{40}$  inégalement chargés.

# Chapitre 3

## Application d'un facteur de correction à l'étude d'un plasma RF d'argon-silane

Nous allons dans ce chapitre étudier l'influence d'un facteur de correction du taux de coagulation sur la dynamique de croissance d'un plasma d'argon-silane, particulièrement sur le processus de coagulation, à partir d'un modèle provenant des résultats obtenus dans le chapitre 2. Pour cela, nous nous penchons sur la modélisation 0D d'un plasma froid à 100 mTorr et à 300 K (la température des parois sera supposée la même que la température du gaz), généré par une source RF de basse puissance dans un gaz composé de 96 % d'Ar et de 4 % de SiH<sub>4</sub>.

Pour modéliser cela, nous utiliserons un modèle quasi-homogène où nous considérons que le volume plasma est formé de deux régions :

- un coeur homogène dans lequel les concentrations des espèces sont uniformes ;
- une couche limite de diffusion, proche des parois, dans laquelle les paramètres du plasma, tels que les fractions molaires et la température des électrons, varient.

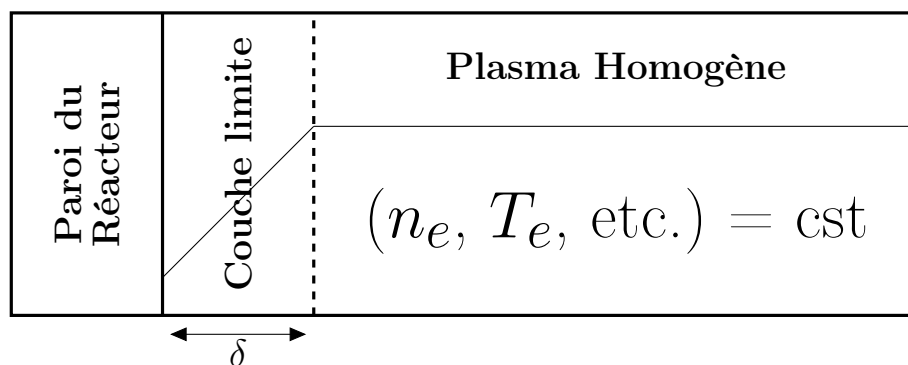


FIGURE 3.1 – Schéma du principe du modèle 0D d'un plasma quasi-homogène.  $\delta$  est l'épaisseur de la couche limite.

Ce type de modèle comporte plusieurs avantages :

- Rapidité d'exécution en comparaison à un modèle 1D ou + ;
- Permet de traiter une chimie complexe, par exemple la nucléation dans un plasma poussiéreux ;
- Permet l'estimation de l'ordre de grandeurs des paramètres plasma tels que  $n_e$ ,  $T_e$ , etc. dans le centre de la source ;
- Permet de coupler facilement d'autres effets physiques, dans notre cas la dynamique des aérosols.

Nous allons présenter deux programmes 0D : Un premier centré sur la chimie du plasma, et un second sur la dynamique des aérosols des nanoparticules de silicium. L'objectif sera ensuite d'unifier ces deux programmes et de les coupler, c'est-à-dire que la phase chimique et la dynamique des aérosols seront interdépendantes afin de nous rapprocher de la physique réelle du système étudié.

## 3.1 Modèle chimique

Dans cette partie nous expliquerons la physique du programme chimique 0D que nous allons utiliser, programme développé par Khaled Hassouni et Armelle Michau. Nous présenterons également le schéma cinétique choisi pour notre plasma d'argon-silane, schéma cinétique qui devrait amener à la croissance des molécules jusqu'à atteindre des tailles nanométriques. Enfin, nous présenterons et commenterons les résultats obtenus avec ce programme.

### 3.1.1 Présentation du modèle

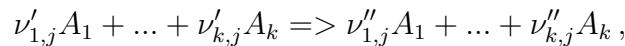
Dans le programme chimique, chaque espèce du plasma est résolue temporellement, ainsi la variation temporelle de la fraction massique  $Y_i$  d'une espèce " $i$ ", est donnée par [75] :

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i - R_i}{\rho}, \quad (3.1)$$

où  $W_i$  est le taux de production massique de l'espèce " $i$ " due aux réactions en volume dans le plasma,  $R_i$  est le taux de consommation massique de l'espèce " $i$ " due aux processus à la surface du réacteur, et  $\rho$  est la masse volumique totale du plasma.

#### Terme de production en volume

Nous notons l'équation générale des réactions en volume " $j$ " :



où  $A_k$  représente l'espèce chimique " $k$ " et où les  $\nu_{k,j}$  sont les différents coefficients stoechiométriques.

Le taux de production massique de l'espèce " $i$ ", i.e. la production totale de l'espèce " $i$ " multipliée par la masse molaire  $M_i$  de l'espèce, est défini par la formule [75] :

$$W_i = M_i \cdot \sum_{j=1}^r (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) \cdot \left[ \prod_l k_j \cdot c_l^{\nu'_l} \right] \quad (3.2)$$

où  $\left[ \prod_l k_j \cdot c_l^{\nu'_l} \right]$  représente la vitesse de la réaction,  $k_j$  étant la constante de la réaction " $j$ " et  $c_l$  la concentration de l'espèce " $l$ ".

L'ensemble des constantes  $k_r$  des différentes réactions  $r$  sont déterminées par une relation d'Arrhenius [76] :

$$k_r = A_r T_r^{\beta_r} \exp \left[ -\frac{E_r}{T_r} \right], \quad (3.3)$$

où  $A_r$  est le terme pre-exponentiel (en  $\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}$ ),  $\beta_r$  est l'exposant de la température (sans dimension),  $E_r$  est l'énergie d'activation (en K) et  $T_r$  est la température de la réaction (en K). La température de réaction est égale à celle des électrons,  $T_r = T_e$ ,

pour des réactions électron-lourd et est égale à celle du gaz,  $T_r = T_g$ , pour des réactions lourd-lourd.

**Réactions électron-lourd** Nous énumérons ici les différents types de collisions entre les électrons et les espèces lourdes (noter que chacune de ces réactions amène une perte ou un gain à l'énergie des électrons) :

- Excitation vibrationnelle :  $e^- + A \rightarrow A^{(v)} + e^-$  ;
- Excitation métastable :  $e^- + A \rightarrow A^* + e^-$  ;
- Ionisation :  $e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$  ;
- Ionisation dissociative :  $e^- + AB \rightarrow A^+ + B + 2e^-$  ;
- Ionisation d'un métastable :  $e^- + A^* \rightarrow A^+ + e^-$  ;
- Dissociation :  $e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$  ;
- Attachement :  $e^- + A \rightarrow A^-$  ;
- Attachement dissociatif :  $e^- + AB \rightarrow A + B^-$  ;
- Détachement :  $e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$  ;
- Recombinaison :  $e^- + A^+ \rightarrow A$  ;
- Désexcitation métastable :  $e^- + A^* \rightarrow A + e^-$  .

**Réactions lourd-lourd** Nous énumérons également les différents types de réactions lourd-lourd (nous négligerons les réactions à 3 corps) :

- Réaction neutre-neutre :  $A + B \rightarrow C + D$  ;
- Echange de charge :  $A^+ + B \rightarrow A + B^+$  ;
- Neutralisation mutuelle :  $A^+ + B^- \rightarrow C + D$  ;
- Désexcitation métastable :  $A^* + B \rightarrow C + D$  ;
- Désexcitation vibrationnelle :  $A^{(v)} + B \rightarrow C + D$  .

### Terme de pertes aux parois

Le terme de réactions aux parois est un terme de perte surfacique quantifiant l'effet de ces réactions de surface sur le volume du plasma. Nous pouvons le définir sous la forme [75] :

$$R_i = \left( D_i \frac{c_i - c_{i-surface}}{\delta_i} \right) \frac{S}{V}, \quad (3.4)$$

où  $\delta_i$  est l'épaisseur de la couche limite de diffusion de l'espèce "i" (visible sur le schéma 3.1),  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce "i" et  $c_{i-surface}$  est la concentration de l'espèce "i" à la surface.

Nous définissons le coefficient de diffusion  $D_{ij}$  de l'espèce "i" dans l'espèce "j" sous la forme [77] :

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^{1/2} \frac{(k_B T_g)^{3/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D(T^*)}, \quad (3.5)$$

où  $\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} = m_r^{-1}$  est l'inverse de la masse réduite,  $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$  est le diamètre de collision binaire, et  $T^* = \frac{T}{\epsilon_{ij}}$  (avec  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ ). Le Tableau 3.1 présente des valeurs de  $\sigma$  et de  $\epsilon$  pour différentes espèces chimiques du plasma.  $\Omega_D$  est une intégrale de collision sans dimension qui prend la forme :

$$\Omega_D(T^*) = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp(D \times T^*)} + \frac{E}{\exp(F \times T^*)} + \frac{G}{\exp(H \times T^*)}, \quad (3.6)$$

où  $A = 1.0603$ ,  $B = 0.15610$ ,  $C = 0.19300$ ,  $D = 0.47635$ ,  $E = 1.03587$ ,  $F = 1.52996$ ,  $G = 1.76474$  et  $H = 3.89411$  [78].



Espèces	$\sigma$ (Å)	$\epsilon$ (K)
Ar	3.542	93.3
H <sub>2</sub>	2.827	59.7
H	2.05	145.0
SiH <sub>4</sub>	4.084	207.6
SiH <sub>3</sub>	3.943	170.3
SiH <sub>2</sub>	3.803	133.1
SiH	3.662	95.8

TABLE 3.1 – Paramètres de Lennard-Jones pour quelques espèces présentes dans le plasma [79].

### Équation de l'énergie des électrons

L'équation de l'énergie des électrons par unité de masse est donnée par [80] :

$$\frac{\partial \tilde{E}_e}{\partial t} = \frac{P_{RF} - Q_{e-r}}{\rho}, \quad (3.7)$$

où  $P_{RF}$  est la puissance absorbée et  $Q_{e-r}$  la perte d'énergie des électrons par collisions avec des espèces lourdes.

### Équation de l'énergie totale

L'équation de l'énergie totale par unité de masse est donnée par [80] :

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = \frac{P_{RF} - Q_{rad} - S_P}{\rho}, \quad (3.8)$$

où  $P_{RF}$  est la puissance absorbée,  $Q_{rad}$  est la puissance rayonnée (nous prendrons  $Q_{rad} \simeq 0$ ) et  $S_P$  est la puissance thermique perdue aux parois du réacteur qui est donnée par [75] :

$$S_P = \left( \lambda \frac{T_g - T_s}{\delta_T} + \sum_i \frac{c_i - c_{i-surface}}{\delta_i} D_i \Delta h_i \right) \frac{S}{V}, \quad (3.9)$$

où  $\lambda$  est la conductivité thermique du plasma, c'est-à-dire sa capacité à diffuser la chaleur sans déplacement macroscopique de matière,  $\delta_T$  est l'épaisseur de la couche limite de transfert thermique et  $\Delta h_i$  est l'enthalpie des réactions de recombinaison/désexcitation de l'espèce "i". La température du gaz étant égale à celle de la paroi ( $T_g = T_s$ ), la conduction n'entre pas en jeu dans l'équation de l'énergie.

### 3.1.2 Schéma cinétique

Notre schéma cinétique est inspiré de divers travaux précédents traitant de plasma semblables au nôtre, i.e. des plasmas d'argon-silane ou seulement de silane, notamment l'article de J. Perrin [79] ainsi que d'autres en partie inspirés de des travaux ce celui-ci [81] [82] [83] [49].

Toutes les espèces prises en compte dans notre modèle sont présentées dans le Tableau 3.2. Les seules espèces excitées prise en compte sont l'argon métastable Ar\*, qui représente les deux états excités d'énergie proche  $^1S_5$  (11.55 eV) et  $^1S_3$  (11.72 eV) de l'argon, et les excitations vibrationnelles du silane SiH<sub>4</sub> <sup>$\nu_1, \nu_3$</sup>  et SiH<sub>4</sub> <sup>$\nu_2, \nu_4$</sup> , qui jouent un rôle important dans plusieurs réactions chimiques déterminantes, comme nous le verrons par la suite. Pour

simplifier le modèle, nous négligeons les espèces excitées de l'hydrogènes et des molécules  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  pour  $n \geq 2$ .

Pour ce qui est des ions, nous considérons seulement les ions positifs à  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{SiH}_3^+$  et  $\text{H}_2^+$ . Les ions négatifs quand à eux sont étendus à l'ensemble des sylil, appellation donnée aux molécules de la forme  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}$ , ainsi qu'aux sylilènes, appellation donnée aux molécules de la forme  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$ , car ces espèces possèdent une affinité électronique positive, ce qui signifie que l'attachement d'un électron est favorable (réaction exothermique conduisant à la formation d'un anion stable), contrairement aux molécules du type  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  qui possèdent une affinité électronique négative. Nous considérons également, que dans nos conditions plasma, les espèces les plus grandes vont tendre à se charger négativement en raison du bombardement électronique dans le plasma. C'est pour cela que nous supposons que les espèces constituées de plus d'un atome de silicium ne peuvent pas porter une charge positive. Ce modèle est appuyé par des résultats expérimentaux qui ont montré la présence importante d'anions de silicium hydrogénés dans ce type de plasma [19] (voir figure 1.7).

Comme dans le schéma cinétique utilisé dans [81], nous considérerons des molécules allant jusqu'à 12 atomes de silicium, au delà de ce nombre nous considérons que les particules sont solides et soumises aux processus de coagulation et de collage.

Molécules/Atomes/Excités	Espèces	
	Ions	Radicaux
Ar, Ar*	$\text{Ar}^+$ , $\text{H}_2^+$	$\text{SiH}_3$ , $\text{SiH}_2$ , $\text{SiH}$
$\text{SiH}_4$ , $\text{SiH}_4^{\nu_1, \nu_3}$ , $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$	$\text{SiH}_3^+$	H
$\text{H}_2$	$\text{SiH}_3^-$ , $\text{SiH}_2^-$	
$\text{Si}_2\text{H}_6$	$\text{Si}_2\text{H}_5^-$ , $\text{Si}_2\text{H}_4^-$	$\text{Si}_2\text{H}_5$ , $\text{Si}_2\text{H}_4$
...	...	...
$\text{Si}_2\text{H}_{2n+2}$	$\text{Si}_2\text{H}_{2n+1}^-$ , $\text{Si}_2\text{H}_{2n}^-$	$\text{Si}_2\text{H}_{2n+1}$ , $\text{Si}_2\text{H}_{2n}$
...	...	...
$\text{Si}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{Si}_{12}\text{H}_{25}^-$ , $\text{Si}_{12}\text{H}_{24}^-$	$\text{Si}_{12}\text{H}_{25}$ , $\text{Si}_{12}\text{H}_{24}$

TABLE 3.2 – Les différentes espèces présentes dans le modèle complet de notre plasma d'Ar-SiH<sub>4</sub>.

L'ensemble des réactions chimiques du modèle de base, c'est-à-dire sans prendre en compte les processus de croissance moléculaire, sont énumérées dans le 3.4, avec les coefficients associés aux relations d'Arrhenius (voir équation (3.3)) des différentes réactions. Les énergies de seuil des réactions avec électrons sont présentées dans le Tableau 3.3.

Réactions	Energies seuil (eV)	Type de réaction	Ref.
$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	15.76	Ionisation	[84]
$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$	11.55	Excitation	[84]
$\text{Ar}^* + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	4.2	Ionisation métastable	[84]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e^-$	8.3	Dissociation	[81]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + e^-$	8.3	Dissociation	[81]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^- + \text{H}$	5.7	Attachement dissociatif	[81]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2^- + 2\text{H}$	5.7	Attachement dissociatif	[81]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + 2e^-$	11.9	Ionisation dissociative	[81]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} + e^-$	0.271	Excitation	[84]
$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} + e^-$	0.113	Excitation	[84]

$\text{SiH}_3 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2^- + \text{H}$	0	Attachement dissociatif	
$\text{SiH}_3 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^+ + 2e^-$	8.17	Ionisation	[81]
$\text{SiH}_3^+ + e^- \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}$	0	Attachement dissociatif	[81]
$\text{SiH}_3^- + e^- \rightarrow \text{SiH}_3 + 2e^-$	1.406	Détachement (neutralisation)	[85]
$\text{SiH}_2^- + e^- \rightarrow \text{SiH}_2 + 2e^-$	1.124	Détachement (neutralisation)	[85]
$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$	15.4	Ionisation	[84]
$\text{H}_2 + e^- \rightarrow 2\text{H} + e^-$	8.9	Dissociation	[81]
$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + e^- \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^-$	0	Attachement	
$\text{Si}_n\text{H}_{2n} + e^- \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n}^-$	0	Attachement	

TABLE 3.3 – Les collisions électroniques présentes dans notre modèle avec leurs énergies de seuil.

Réactions dans le volume					
	Réactions	$A_r$	$\beta_r$	$E_r$	Ref.
R1	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	4.25e7	0.6	187.1	[86]
R2	$\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^* + e^-$	7.04e9	0	120.1	[86]
R3	$\text{Ar}^* + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$	7.52e10	0	62.5	[86]
R4	$\text{Ar}^* + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}^+ + e^-$	3.7e8	0	0	[86]
R5	$\text{Ar}^* + e^- \rightarrow \text{Ar} + e^-$	2.6e8	0.74	0	[49]
R6	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + e^-$	1.1e15	-1	123.5	[79]
R7	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + e^-$	5.4e15	-1	123.5	[79]
R8	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^- + \text{H}$	2.269e15	-1.627	95.9	[83]
R9	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2^- + 2\text{H}$	2.269e15	-1.627	95.9	[83]
R10	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + 2e^-$	1.51e26	-2.93	287.7	[49]
R11	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} + e^-$	8.32e13	-0.7	48.9	[49]
R12	$\text{SiH}_4 + e^- \rightarrow \text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} + e^-$	2.72e15	-1	21.9	[49]
R13	$\text{SiH}_3 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2^- + \text{H}$	3.44e9	-0.5	0	[83]
R14	$\text{SiH}_3 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^+ + 2e^-$	1.36e6	0.9	94.8	[49]
R15	$\text{SiH}_3 + e^- \rightarrow \text{SiH}_3^-$	3.44e9	-0.5	0	[79]
R16	$\text{SiH}_2 + e^- \rightarrow \text{SiH}_2^-$	3.44e9	-0.5	0	[79]
R17	$\text{SiH}_3^+ + e^- \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}$	1.02e11	-0.5	0	[79]
R18	$\text{SiH}_3^- + e^- \rightarrow \text{SiH}_3 + 2e^-$	1.9e8	0.5	16.6	[49]
R19	$\text{SiH}_2^- + e^- \rightarrow \text{SiH}_2 + 2e^-$	1.9e8	0.9	13.7	[49]
R20	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow \text{H}_2^+ + 2e^-$	8.02e4	1.1	197.6	[86]
R21	$\text{H}_2 + e^- \rightarrow 2\text{H} + e^-$	1.02e10	0	120.0	[86]
R22	$\text{SiH}_3^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{Ar}$	8.64e11	-0.5	0	[79]
R23	$\text{SiH}_2^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{Ar}$	8.64e11	-0.5	0	[79]
R24	$\text{SiH}_3^- + \text{SiH}_3^+ \rightarrow 2\text{SiH}_3$	1.232e12	-0.5	0	[79]
R25	$\text{SiH}_2^- + \text{SiH}_3^+ \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_3$	1.359e12	-0.5	0	[79]
R26	$\text{SiH}_3^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}_2$	3.34e12	-0.5	0	[79]
R27	$\text{SiH}_2^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	3.34e12	-0.5	0	[79]
R28	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H} + \text{Ar}$	8.43e7	0	0	[87]
R29	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{SiH}_2 + 2\text{H} + \text{Ar}$	1.56e8	0	0	[87]
R30	$\text{SiH}_3 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H} + \text{Ar}$	6e7	0	0	[87]
R31	$\text{SiH}_2 + \text{Ar}^* \rightarrow \text{SiH} + \text{H} + \text{Ar}$	6e7	0	0	[87]
R32	$\text{H}_2 + \text{Ar}^* \rightarrow 2\text{H} + \text{Ar}$	4.2e7	0	0	[87]

	Réactions	$A_r$	$\beta_r$	$E_r$	Ref.
R33	$\text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} + \text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiH}_4$	$3.73e5$	0	0	[83]
R34	$\text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{H}_2$	$1.26e6$	0	0	[83]
R35	$\text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} + \text{Ar} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Ar}$	$3.49e4$	0	0	[83]
R36	$\text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} + \text{SiH}_4 \rightarrow 2\text{SiH}_4$	$3.65e5$	0	0	[83]
R37	$\text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{H}_2$	$1.24e6$	0	0	[83]
R38	$\text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} + \text{Ar} \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Ar}$	$3.42e4$	0	0	[83]
R39	$\text{SiH}_4 + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + \text{Ar}$	$1.02e6$	0	0	[86]
R40	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + \text{Ar}$	$1.02e6$	0	0	[79]
R41	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_2^- \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_3^-$	$1.27e4$	0	0	[83]
R42	$\text{SiH}_3^- + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2^- + \text{H}_2$	$1.15e9$	0	0	[79]
R43	$\text{Ar}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{H}_2^+$	$6.02e7$	0	0	[86]
R44	$\text{Ar} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{H}_2$	$1.81e8$	0	0	[86]
R45	$\text{SiH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{SiH}_3$	$1.47e2$	1.9	1.1	[86]
R46	$\text{SiH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$	$1.5e7$	0	1.3	[49]
R47	$\text{SiH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{SiH} + \text{H}_2$	$1.39e7$	0	0	[86]
R48	$\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$	$1.8e7$	0	0	[86]
R49	$\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$	$1.2e5$	0	0	[87]
R50	$\text{SiH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_3$	$1.19e6$	0	0	[87]

TABLE 3.4 – Liste des réactions chimiques de base dans notre plasma.  $A_r$  est le coefficient préexponentiel de la loi d'Arrhenius (exprimé ici en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\beta_r$  est sans unité et  $E_r$  est en  $10^3$  Kelvin.

Les réactions chimiques complémentaires prenant en compte la croissance moléculaire sont quant à elles énumérées dans le Tableau 3.5.

Réactions dans le volume					
	Réactions en volume		$A_r$	$\beta_r$	Ref.
RC1	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + \text{e}^- \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^-$	$n \in [2, 12]$	$3.44 \times 10^9$	-0.5	[79]
RC2	$\text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{e}^- \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n}^-$	$n \in [2, 12]$	$3.44 \times 10^9$	-0.5	[79]
RC3	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H} \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + \text{H}_2$	$n \in [2, 12]$	$4.82 \times 10^7$	0	[79]
RC4	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H} \rightarrow \text{Si}_{n-1}\text{H}_{2n-1} + \text{SiH}_4$	$n \in [2, 12]$	$9.63 \times 10^7$	0	[79]
RC5	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \text{SiH}_3 \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + \text{SiH}_4$	$n \in [2, 12]$	$2.41 \times 10^8$	0	[79]
RC6	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+4}$	$n \in [2, 11]$	$1.07 \times 10^7$	0	[79]
RC6(1)	$\text{SiH}_4 + \text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6$		$4.96 \times 10^6$	0	[79]
RC7	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+3}^- + \text{H}_2$	$n \in [1, 11]$	$6.02 \times 10^5$	0	[79]
RC8	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^- + \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+3}^- + \text{H}_2$	$n \in [1, 11]$	$7.6 \times 10^8$	0	[81]
RC9	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^- + \text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+3}^- + \text{H}_2$	$n \in [1, 11]$	$4.65 \times 10^7$	0	[81]
RC10	$\text{Si}_n\text{H}_{2n}^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+2}^- + \text{H}_2$	$n \in [1, 11]$	$6.02 \times 10^5$	0	[79]
RC11	$\text{Si}_n\text{H}_{2n}^- + \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+2}^- + \text{H}_2$	$n \in [1, 11]$	$7.6 \times 10^8$	0	[81]
RC12	$\text{Si}_n\text{H}_{2n}^- + \text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} \rightarrow \text{Si}_{n+1}\text{H}_{2n+2}^- + \text{H}_2$	$n \in [1, 11]$	$4.65 \times 10^7$	0	[81]
RC13	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + \text{Ar}$	$n \in [2, 12]$	(neutr.)	0	[79]
RC14	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^- + \text{SiH}_3^+ \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + \text{SiH}_3$	$n \in [2, 12]$	(neutr.)	0	[79]
RC15	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n+1} + \text{H}_2$	$n \in [2, 12]$	(neutr.)	0	[79]
RC16	$\text{Si}_n\text{H}_{2n}^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{Ar}$	$n \in [2, 12]$	(neutr.)	0	[79]
RC17	$\text{Si}_n\text{H}_{2n}^- + \text{SiH}_3^+ \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{SiH}_3$	$n \in [2, 12]$	(neutr.)	0	[79]
RC18	$\text{Si}_n\text{H}_{2n}^- + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2$	$n \in [2, 12]$	(neutr.)	0	[79]
RC19	$2\text{Si}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{Si}_{2n-1}\text{H}_{4n} + \text{SiH}_2$	$n \in [1, 6]$	$9.03 \times 10^7$	0	[79]

Réactions dans le volume					
Réactions en volume			$A_r$	$\beta_r$	Ref.
RC20	$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2} + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Si}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 + \text{Ar}$	$n \in [2, 12]$	$3.97 \times 10^8$	0	[79]

TABLE 3.5 – Liste des réactions chimiques complémentaires lorsque l'on prend en compte les processus de croissance. Les réactions entourées sont celles de croissance.  $A_r$  est le coefficient préexponentiel de la loi d'Arrhenius (exprimé ici en  $\text{mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ),  $\beta_r$  est sans unité et les  $E_r$  ne sont pas représentés sur ce Tableau car toutes nulles pour ces réactions.

Les coefficients préexponentiels de la loi d'Arrhénius pour les réactions de neutralisation (RC13 à RC18) ne sont pas présentés dans le Tableau 3.5 car ces derniers dépendent des espèces. En effet, pour ces réactions le taux de réaction dépend de l'affinité électronique du parent neutre de l'anion, ainsi plus cette valeur sera grande et moins la neutralisation sera importante car il faudra apporter plus d'énergie pour "retirer" l'électron de l'anion. Le coefficient  $A_r$  pour les réactions de neutralisation s'écrit sous la forme [79] :

$$A_r \approx 3.21 \times 10^{11} EA^{-0.4}[\text{eV}] m_r^{-1/2}[\text{amu}] . \quad (3.10)$$

où  $EA$  est l'affinité électronique du parent neutre de l'anion ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}^-$  ou  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}^-$ ), et  $m_r$  est la masse réduite des ions.

Il est aussi important de prendre en compte les réactions des différentes espèces à la paroi. Dans notre cas, nous ne considérons pas de collage des espèces sur la paroi. Pour les espèces excitées, nous considérons un coefficient de desexcitation égal à 1 (probabilité de 100%) au contact avec la paroi, de même pour la neutralisation des ions positifs contre la paroi par les électrons de surface. Pour ce qui est des espèces chargées négativement ( $e^-$  et ions négatifs), nous supposons que ces dernières ne vont pas au niveau de la paroi à cause des effets de gaines RF, le potentiel  $\phi$  dans les gaines étant hautement négatif, les électrons et les ions négatifs sont repoussés [11]. Il est important à noter que c'est une approximation. En effet les ions et les électrons doivent avoir un flux égal aux parois. La densité électronique décroît énormément dans la gaine mais a une valeur différente de 0 au niveau des parois. La détermination exacte de la densité électronique et ionique au niveau des parois pour notre type de plasma (différentes espèces ioniques, plasma pouvant être électro-négatif) est assez non triviale et sera donnée à des futurs travaux.

Comme mentionné précédemment, notre modèle cinétique considère seulement les espèces possédant jusqu'à 12 silicium. Au delà de ce nombre nous considérons que les réactions de croissance conduisent à la production de particules solides (désignées par DUST) via le processus de nucléation. Dans notre modèle, nous avons 13 réactions de nucléation, c'est-à-dire 13 réactions qui vont former des particules solides. Ces réactions sont :

- $\text{Si}_{12}\text{H}_{26} + \text{SiH}_2 \rightarrow (\text{DUST}) ;$
- $\text{Si}_{12}\text{H}_{25} + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + e^- + (\text{DUST}) ;$
- $\text{Si}_{12}\text{H}_{25} + \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} \rightarrow \text{H}_2 + e^- + (\text{DUST}) ;$
- $\text{Si}_{12}\text{H}_{25} + \text{SiH}_4 / \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} / \text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} \rightarrow \text{H}_2 + e^- + (\text{DUST}) ;$
- $\text{Si}_{12}\text{H}_{24}^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + e^- + (\text{DUST}) ;$
- $\text{Si}_{12}\text{H}_{24}^- + \text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)} \rightarrow \text{H}_2 + e^- + (\text{DUST}) ;$
- $\text{Si}_{12}\text{H}_{24}^- + \text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)} \rightarrow \text{H}_2 + e^- + (\text{DUST}) ;$
- $2\text{Si}_n\text{H}_{2n+1} \rightarrow \text{SiH}_2 + (\text{DUST}) , n \in [7, 12] .$

Les réactions de nucléations prédominantes sont a priori celles qui impliquent les ions sylils et sylilènes [83]. Et dans ces dernières, le rôle des états vibrationnels du silane ( $\text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)}$  et  $\text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)}$ ) est assez important. En effet, le taux de réaction de nucléation est de seulement  $6.02 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  pour les réactions entre sylils ou sylènes avec du silane contre  $7.6 \times 10^8$  et  $4.65 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}.\text{m}^3.\text{s}^{-1}$  pour les réactions entre sylils ou sylènes

avec du, respectivement,  $\text{SiH}_4^{(\nu_1, \nu_3)}$  et avec du  $\text{SiH}_4^{(\nu_2, \nu_4)}$ .

Les produits de ces réactions, notamment  $\text{H}_2$  et  $\text{SiH}_2$ , sont pris en compte dans notre bilan global, de même que les électrons ( $e^-$ ) afin de respecter le bilan de neutralité globale de notre plasma.

### 3.1.3 Résultats

Nous allons dans cette partie analyser la décharge sans, puis avec la croissance moléculaire.

#### Plasma d'Ar-SiH<sub>4</sub> sans processus de croissance

Nous modélisons la décharge avec les 16 espèces de base  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_4^{\nu_1, \nu_3}$ ,  $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}_3^-$ ,  $\text{SiH}_2^-$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ar}^*$ ,  $\text{Ar}^+$  et  $e^-$ , et les réactions présentées dans le Tableau 3.4. Dans cette partie nous ne prenons pas en compte les mécanismes de croissance des particules.

La figure 3.2 montre l'évolution dans le temps des densités des différentes espèces chargées de notre plasma, excluant  $\text{H}_2^+$  qui est négligeable, i.e. de l'ordre de  $\sim 10^{12} \text{ m}^{-3}$ , pour les différentes puissances que nous considérons : 0.15W, 0.25W et 0.35W. Pour rappel, les ions négatifs sont  $\text{SiH}_2^-$  et  $\text{SiH}_3^-$ .

Nous avons, dans les cas où les puissances sont de 0.15 W et 0.25 W, des plasmas électronégatifs. En effet, la densité des ions négatifs  $\text{SiH}_2^-$  et  $\text{SiH}_3^-$  est supérieure à celle des électrons, ainsi qu'à celle des différents ions positifs. Cela est dû au fait que dans notre plasma, les ions positifs sont créés par des collisions énergétiques arrachant des électrons alors que les ions négatifs se contentent d'attacher des électrons libres de basse énergie. Cela explique également la baisse de la densité électronique dans les premières secondes de la décharge pour les 3 cas de puissance, la densité augmentant par la suite notamment en raison des réactions de détachement électronique et d'ionisation, ce qui apparaît d'une manière particulièrement évidente pour la puissance de 0.35 W.

Pour le cas à 0.35 W, le plasma devient électropositif après 0.08 s. La densité électronique augmente en raison de la plus forte puissance, ce qui cause l'augmentation du taux de détachements des ions négatifs et des réactions d'ionisation. La densité d'ions positifs, principalement les ions  $\text{Ar}^+$ , va donc augmenter avec la densité électronique, et la densité des ions négatifs va diminuer en raison des réactions de détachement par collisions avec les électrons ainsi que des réactions de neutralisation, notamment avec le  $\text{SiH}_3^+$ , comme présenté dans le Tableau 3.4 par les réactions R24 et R25. Les réactions de neutralisation avec  $\text{Ar}^+$  ont un taux moins important qu'avec  $\text{SiH}_3^+$ , ce qui explique la différence de croissance des densités entre les deux espèces ioniques.

La figure 3.3 montre les densités des différentes espèces du plasma après que le système ait atteint un état stationnaire, c'est à dire à partir du moment où les densités des différentes espèces ne varient plus dans le temps. Dans cette figure,  $\text{SiH}_4^{\nu_1, \nu_3}$  et  $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$  sont respectivement désignées  $\text{SiH}_4^*$  et  $\text{SiH}_4^{**}$ .

L'état stationnaire est atteint après 260 ms pour 0.15 W, 192 ms pour 0.25 W et 130 ms pour 0.35 W. Augmenter la puissance accélère les réactions chimiques dans notre plasma.

Nous constatons qu'augmenter la puissance augmente la densité des espèces réactives et fait chuter la densité de silane, comme on peut le voir sur la figure 3.3. Nous avons pour 0.15 W :  $\frac{n_{\text{init}}[\text{SiH}_4]}{n_{\text{stationnaire}}[\text{SiH}_4]} = 1.92$  ; pour 0.25 W :  $\frac{n_{\text{init}}[\text{SiH}_4]}{n_{\text{stationnaire}}[\text{SiH}_4]} = 4.41$  ; et pour 0.35 W :  $\frac{n_{\text{init}}[\text{SiH}_4]}{n_{\text{stationnaire}}[\text{SiH}_4]} = 63.32$ . La densité de silane chute brusquement à 0.35 W pour former plus d'espèces réactives, notamment du  $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$ . La densité d'argon chute également mais de façon négligeable en raison du fait que sa densité de base est très élevée, soit  $3.28 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$  et que les réactions formant des espèces réactives d'argon, soit  $\text{Ar}^*$  et  $\text{Ar}^+$ , possèdent

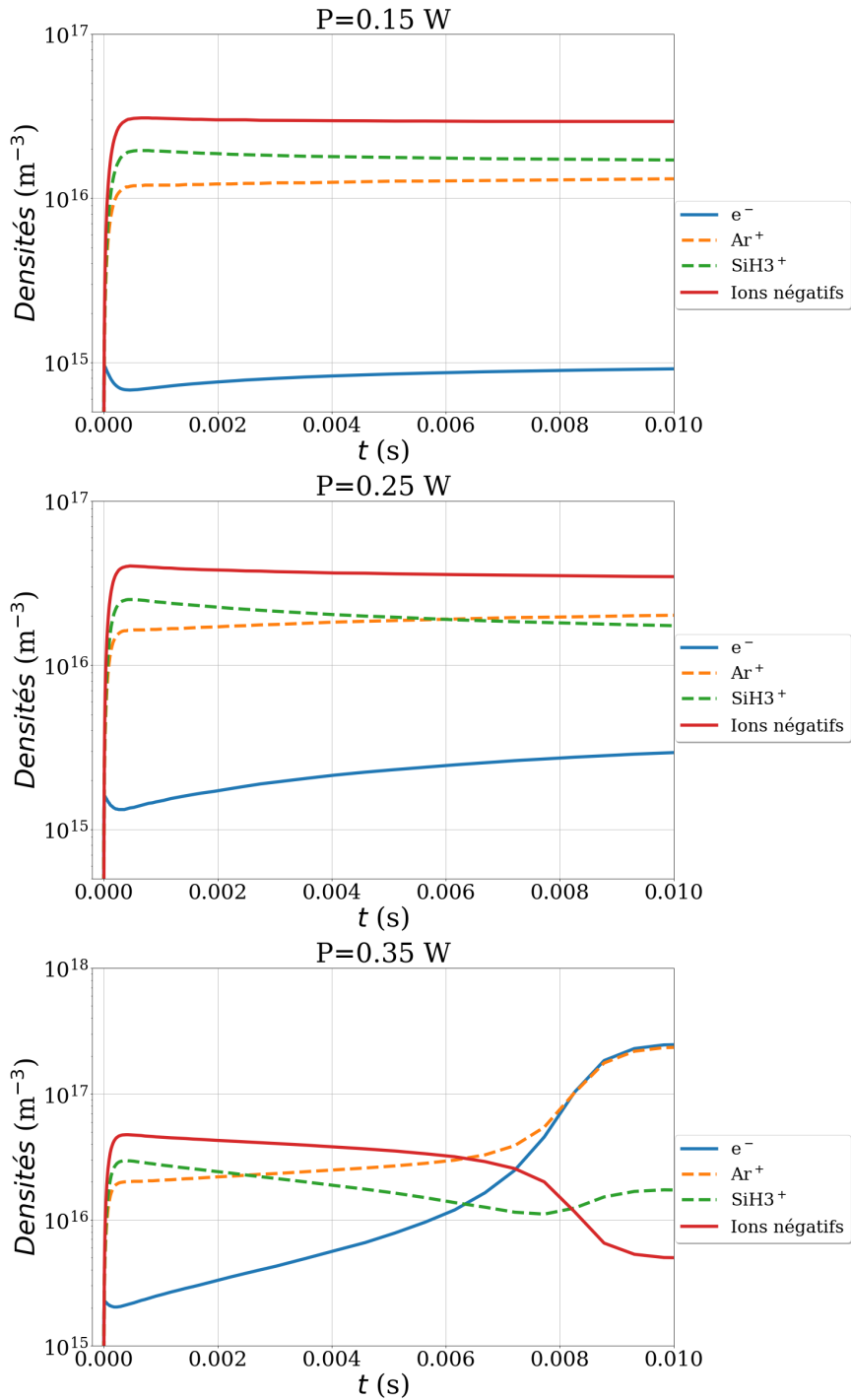


FIGURE 3.2 – Evolution temporelle des densités des différentes espèces chargées du plasma (ions, radicaux, excités) pour différentes puissances (0.15 W, 0.25W et 0.35W).

des énergies de seuils importantes par rapport à celles impliquant le silane. Par exemple, nous pouvons observer sur la figure 3.3 que les densités des états vibrationnels  $\text{SiH}_4^{\nu_1, \nu_3}$  et  $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$  sont bien plus importantes que celle de l'argon métastable  $\text{Ar}^*$ . Ceci s'explique par le fait que les énergies d'excitation sont bien plus basses pour le silane, soit 0.271 eV et 0.113 eV, par comparaison à celle de l'argon, qui est de 11.55 eV (voir Tableau 3.3). La présence plus importante de  $\text{SiH}_4^{\nu_1, \nu_3}$  par rapport au  $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$  et même aux autres espèces réactives issues du silane s'explique également par le fait que l'énergie de seuil d'excitation du  $\text{SiH}_4^{\nu_2, \nu_4}$  est très basse et que peu de réactions importantes vont désexciter ces états.

Notons que dans ces 3 cas de puissance, la densité et la température électronique à l'état stationnaire sont bien celles caractéristiques d'un plasma froid, c'est à dire  $n_e$  entre  $10^{15}$  et  $2 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  et  $T_e$  entre 1.57 (pour 0.35W) et 2.27 eV (pour 0.15W).

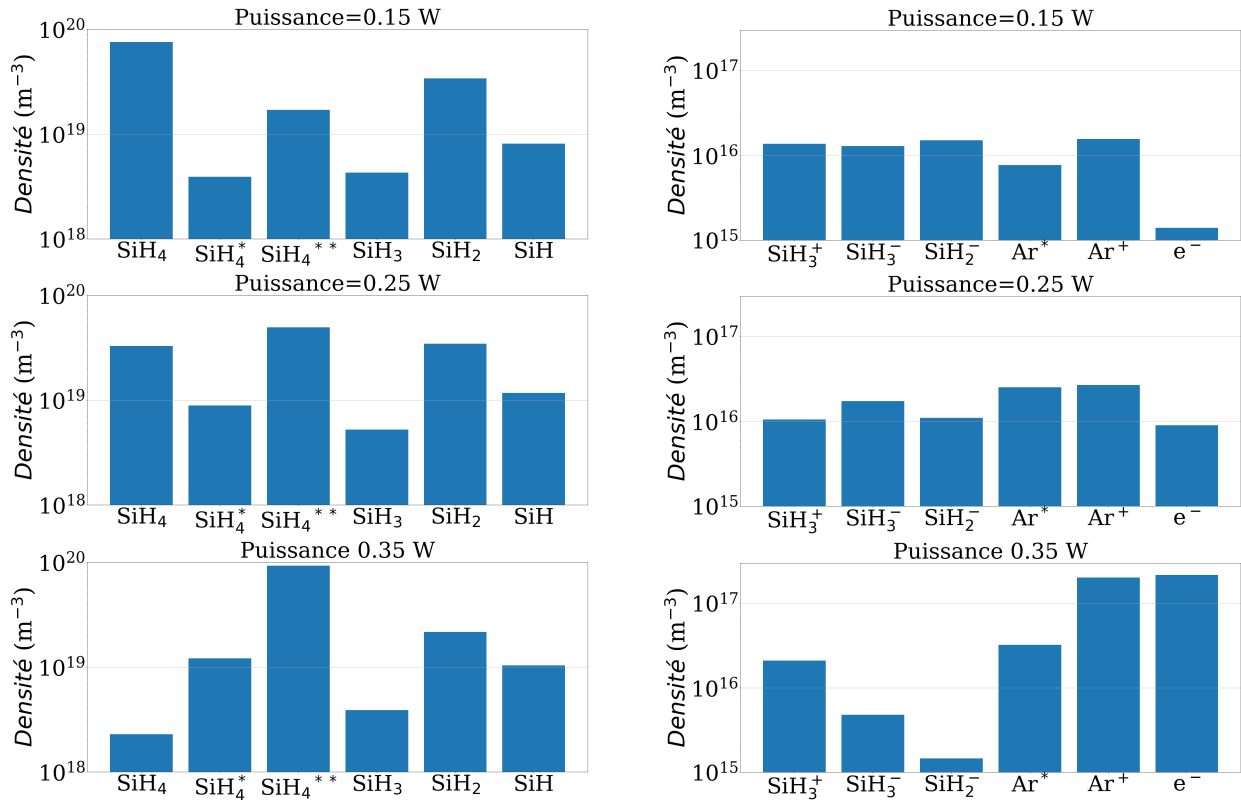


FIGURE 3.3 – Densités de différentes espèces dans le plasma à l'état stationnaire pour différentes puissances.

Cependant, la puissance est beaucoup plus faible que les valeurs expérimentales. Par exemple, 8 W sont utilisés pour un plasma d'argon-silane dans nos conditions dans les travaux expérimentaux de A. Bouchoule and L. Boufendi [16] contre  $\sim 0.25$  W pour nous. Bien que les puissances présentées dans les travaux expérimentaux sont les puissances sortant du générateur, alors que la puissance dans notre programme représente celle réellement absorbée par le plasma, cette dernière semble bien faible. Cela est sans doute dû aux conditions de frontières utilisées pour les électrons. Ce problème sera revu avec plus d'attention dans le futur.

### Plasma d'Ar-SiH<sub>4</sub> avec processus de croissance

Nous modélisons à présent la décharge avec les 70 espèces présentées dans le Tableau 3.2 plus les électrons bien sûr, avec les réactions présentées dans le Tableau 3.4 ainsi que dans le Tableau 3.5 pour prendre en compte les processus de croissance.

Les résultats présentés dans la figure 3.4 montrent les variations dans le temps des densités de différentes espèces dans notre plasma pour une puissance de 0.2 W. Nous observons une chute de la densité des espèces SiH<sub>x</sub>, qui est la somme de toutes les espèces de cette forme, au cours du temps avant une stabilisation après 10 s. Cela est dû majoritairement aux réactions de croissance moléculaire consommant du silane et du SiH<sub>2</sub>. Cette chute de la population de silane se répercute sur la population d'anions de silyl et silylène, une chute globale des densités étant visible autour de 100 ms en raison du fait que le chemin de croissance de ces espèces nécessite du silane. Les densités réaugmentent après cette chute grâce aux réactions d'attachement électronique principalement par suite de l'augmentation de la densité électronique. Effectivement, il y a également une croissance de la densité électronique autour de 100 ms qui est due aux réactions de croissances donnant des molécules H<sub>2</sub> (RC7-RC12), ces molécules vont s'ioniser et augmenter la population électronique, augmentant de ce fait également la densité de SiH<sub>3</sub><sup>+</sup> et d'Ar<sup>+</sup> par ionisation.



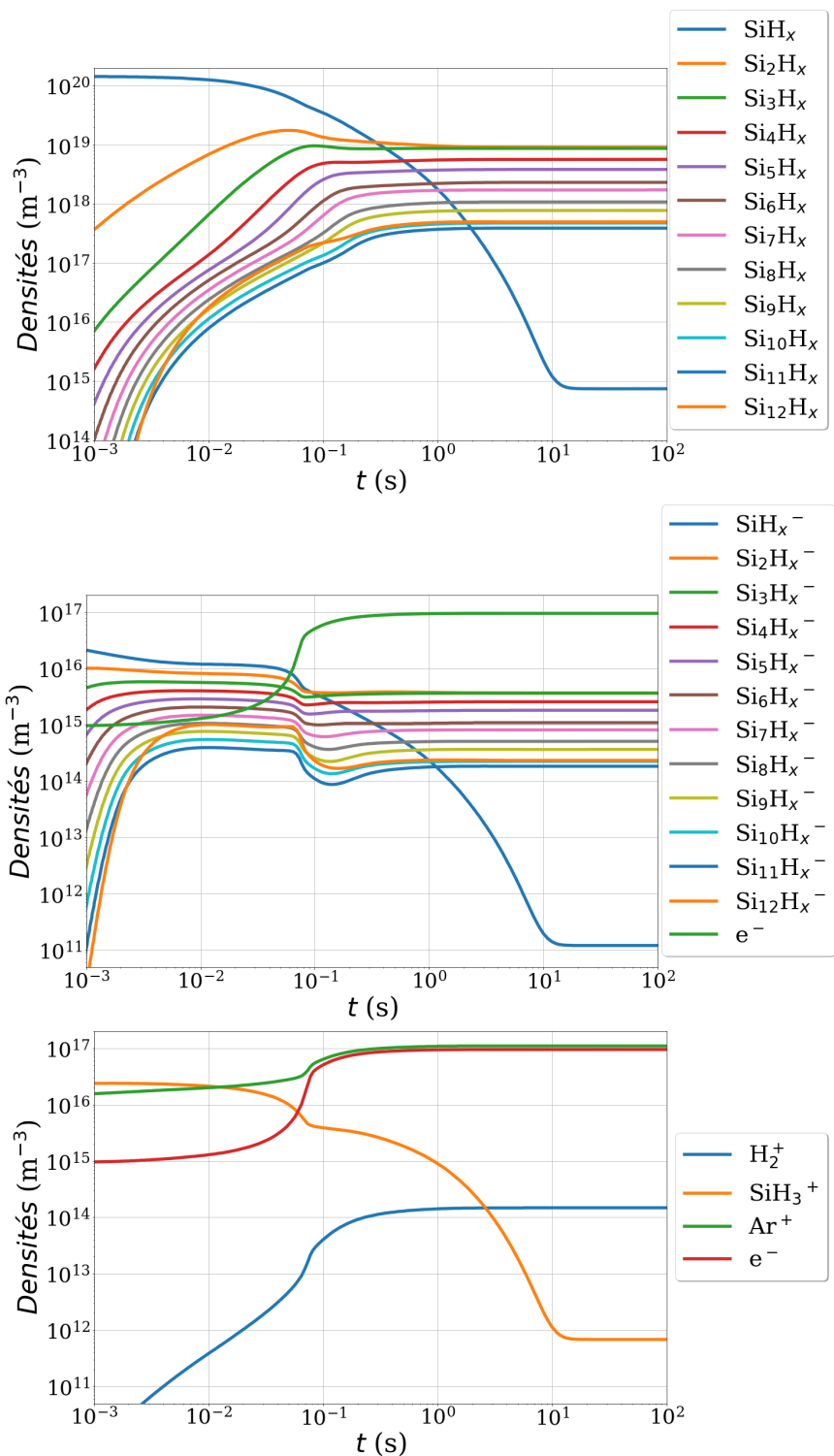


FIGURE 3.4 – Evolution temporelle des densités de différentes espèces du plasma (Puissance de 0.2 W).

La figure 3.5 montre les densités des différentes espèces du plasma après  $10^4$  s. Nous observons, tout comme dans la figure 3.4, que la densité de  $\text{Si}_{12}\text{H}_x$  et  $\text{Si}_{12}\text{H}_x^-$  est plus importante que celle de  $\text{Si}_{11}\text{H}_x$  et  $\text{Si}_{11}\text{H}_x^-$  alors que nous pouvons voir une décroissance globale de la densité des espèces en fonction de la taille, à l'exception du cas  $\text{SiH}_x$ . Cela est dû à notre modèle de croissance s'arrêtant aux espèces possédant 12 atomes de silicium, ce qui cause une accumulation de cette espèce sans perte spécifique. Il est important de noter que nous n'arrivons pas, dans ce cas, à un état stationnaire car la densité des dernières espèces du modèle chimique, c'est-à-dire celle avec 12 atomes de silicium, va croître continuellement.

Pour les espèces  $\text{Si}_2\text{H}_x$  et  $\text{Si}_2\text{H}_x^-$ , le fait que leurs densités soient moins importantes que celles de  $\text{Si}_3\text{H}_x$  et  $\text{Si}_3\text{H}_x^-$  s'explique par le fait que la chute du  $\text{SiH}_x$  entraîne une moins grande efficacité de la réaction RC6(1).

La neutralité globale est bien respectée, et nous obtenons une température électronique de 1.63 eV et une densité électronique qui atteint les  $10^{17} \text{ m}^{-3}$ , c'est à dire dans les mêmes ordres que ceux obtenus avec un modèle similaire [82]. Il en est de même pour les anions.

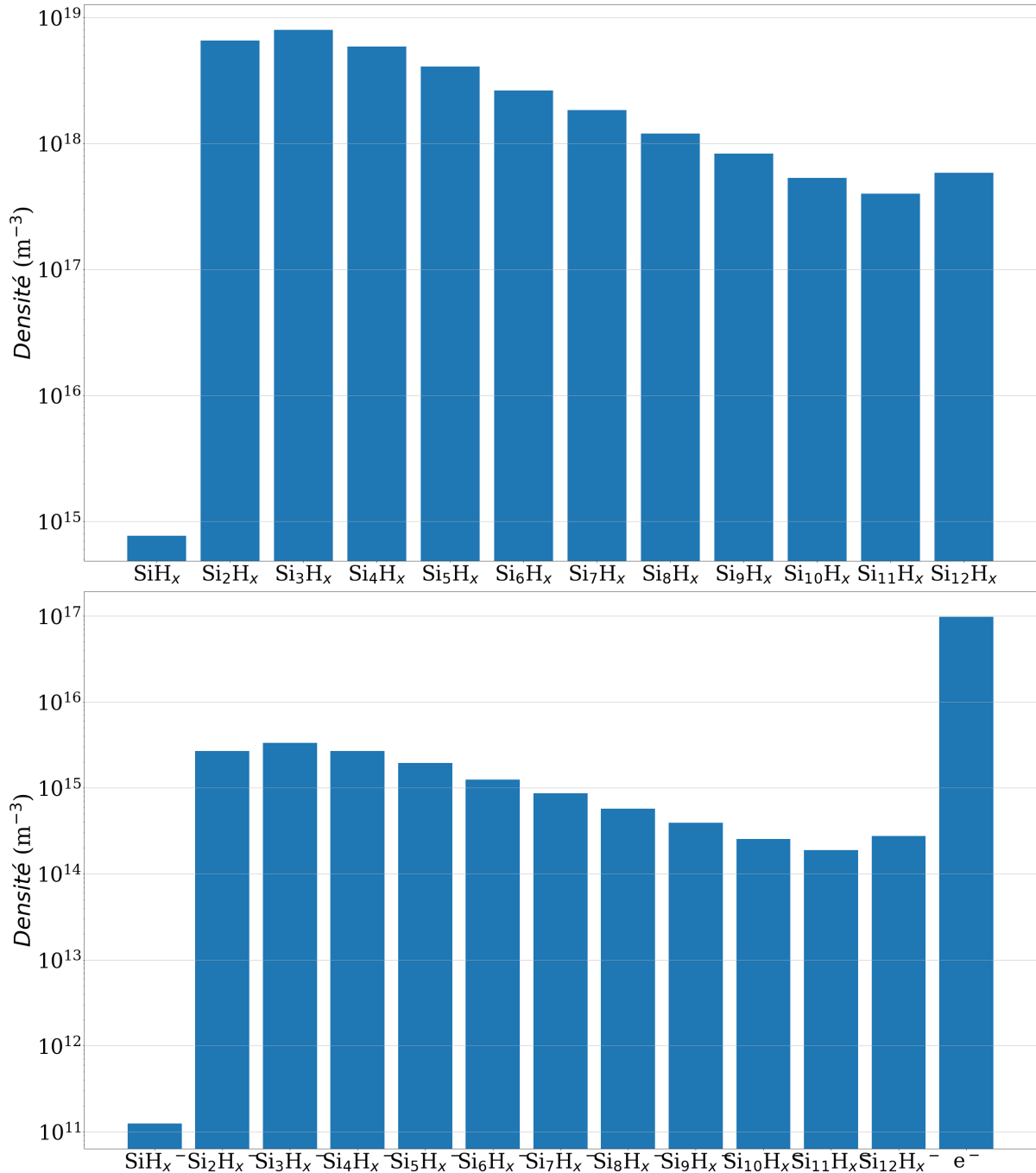


FIGURE 3.5 – Densités de différentes espèces dans le plasma après  $10^4$  s (Puissance de 0.2 W). Seule la croissance moléculaire est considérée ici.

Nous prenons maintenant en compte les réactions de nucléation dans notre modèle.

Les figures 3.6 et 3.7 représentent les densités des différentes espèces du plasma composées de silicium après que le système ait atteint un état stationnaire.

La figure 3.8 représente le taux de nucléation en fonction du temps. Nous avons un premier plateau autour de  $10^{18} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  entre 5 ms et 300 ms du même ordre de grandeur que le taux utilisé par P. Agarwal et S.L. Girshick [88]. Pour des durées plus grandes, nous

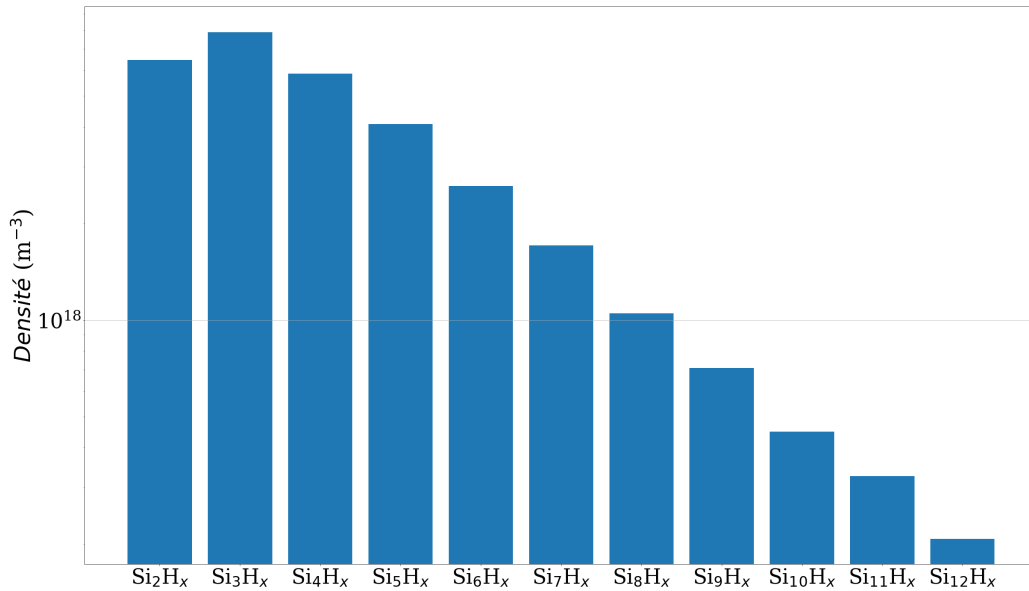


FIGURE 3.6 – Densités de différentes espèces neutres composées de silicium dans le plasma à l'état stationnaire (Puissance de 0.2W). La nucléation est prise en compte ici.

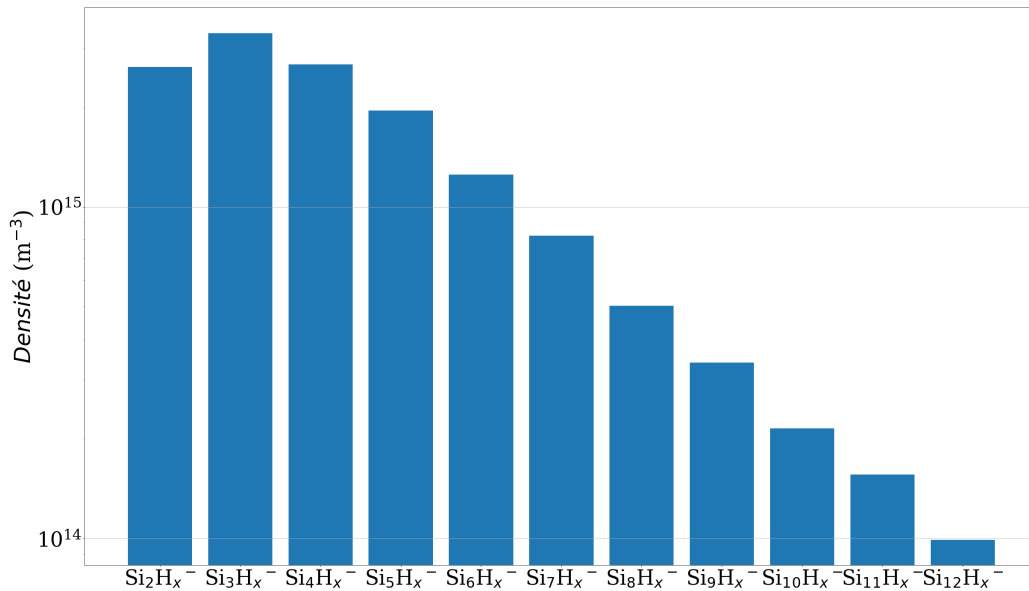


FIGURE 3.7 – Densités de différentes espèces chargées composées de silicium dans le plasma à l'état stationnaire (Puissance de 0.2W). La nucléation est prise en compte ici.

avons une décroissance de la nucléation jusqu'à atteindre un nouveau plateau autour de  $3 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette décroissance est due à deux choses : la chute du  $\text{SiH}_x$ , nécessaire aux réactions de nucléation, comme discuté à propos de la figure 3.4, mais également à un problème venant de notre modèle de nucléation. Comme mentionné précédemment, pour conserver la neutralité globale du plasma nous avons fait le choix de considérer les électrons libres résultant des réactions de nucléation au lieu de supposer qu'ils restent sur les particules solides. Ainsi, après un certain temps, les réactions de nucléation vont créer un surplus d'électrons, qui va venir notamment augmenter la dissociation du silane, faisant chuter sa densité et freinant les réactions principales de nucléation. Donc il convient de prendre le taux de nucléation présenté dans la figure 3.8 avec beaucoup de prudence.

Ainsi, il serait intéressant dans la suite d'utiliser ce modèle chimique avec la nucléation dans un programme comportant également les particules solides, de façon à mieux modéliser la nucléation ainsi que l'évolution de la chimie du plasma en prenant en compte ce processus.

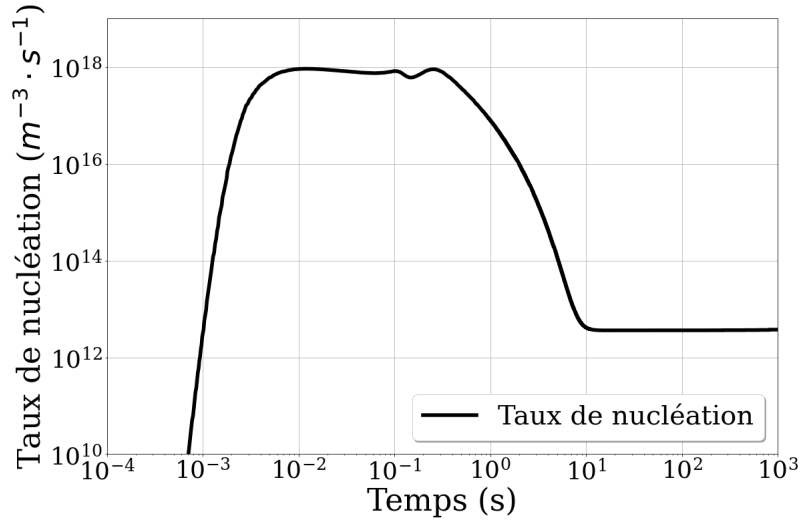


FIGURE 3.8 – Variation en fonction du temps du taux de nucléation dans notre modèle chimique (Puissance de 0.2W).

## 3.2 Modèle d'aérosols

Dans cette partie, nous expliquerons la physique du programme d'aérosols 0D que nous allons utiliser, et cela à travers un programme développé par Armelle Michau, basé sur la méthode sectionnelle, pour ensuite étudier l'influence des facteurs de correction discutés dans le chapitre 2 sur la dynamique de croissance. Nous présenterons et commenterons ensuite les résultats obtenus avec ce programme afin de comprendre son fonctionnement, de le tester et d'observer les effets des facteurs de corrections sur la phase de coagulation.

### 3.2.1 Méthode sectionnelle

Le principe de la méthode sectionnelle consiste à approximer la distribution de taille continue des particules par un nombre fini de sections [89]. Les particules appartenant à une section  $l$  sont considérées de même taille et de propriétés similaires. La précision de cette méthode dépendra du nombre de sections considéré et que du choix des tailles limites des particules, ce qui influera bien sûr sur le temps de calcul.

Un choix pertinent est de diviser ces sections de façon logarithmique, c'est-à-dire que le diamètre  $d_{l+1}$  des particules de la section  $l + 1$  sera relié au diamètre  $d_l$  de la section  $l$  comme  $d_{l+1} = d_l \times f$  où  $f$  est une constante. Diviser de façon logarithmique permet de décrire avec précision les petites sections tout en permettant une large gamme de tailles, ce qui est important pour décrire la coagulation. En effet, comme discuté à propos de la figure 1.14, la coagulation est plus importante entre une particule de petite taille et une de grande taille, et cela indépendamment des effets des charges qui vont tendre à amplifier cet effet.

Nous définissons le logarithme du volume par la variable  $z$  qui évolue linéairement sur les sections et représente l'espace des tailles :

$$z = \ln(v) . \quad (3.11)$$

À l'aide de de cette variable, nous définissons  $Q_l$  le volume des particules ayant un volume compris entre  $v_l$  et  $v_{l+1}$ , où  $v_l = \frac{\pi}{24} d_l^3$  [90] :

$$Q_l = n_l \frac{z_{l+1} - z_l}{\exp(-z_l) - \exp(-z_{l+1})} , \quad (3.12)$$

où  $n_l$  est la densité de particules dans la section  $l$ .

La masse moyenne dans une section  $l$  est donnée par [90] :

$$\bar{m}_l = \frac{Q_l}{N_l} = \frac{z_{l+1} - z_l}{\exp(-z_l) - \exp(-z_{l+1})}. \quad (3.13)$$

Le programme sectionnel utilisé résout l'équation GDE (voir équation (1.11)) pour chaque section  $l$ , en ne prenant plus comme variable principale la densité  $n$  des particules, mais  $Q_l$  [90]. Ainsi l'équation du modèle s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial Q_l}{\partial t} + \nabla \cdot \Gamma_l = \frac{\partial Q_l}{\partial t}_{\text{nuc.}} + \frac{\partial Q_l}{\partial t}_{\text{coll.}} + \frac{\partial Q_l}{\partial t}_{\text{coag.}}, \quad (3.14)$$

où le membre de droite contient respectivement les termes de nucléation, de collage et de coagulation. Dans notre cas, nous posons  $\nabla \cdot \Gamma_l = 0$  (avec  $\Gamma_l$  le flux local de particules appartenant à la section  $l$ ).

Il n'y a pas de terme de charge dans l'équation (3.14). Pour simplifier notre modèle, nous considérons que les particules négatives présentes dans une section  $l$  ont une charge moyenne  $\bar{q}_l$  déterminée par l'équation (1.28), et que la proportion de neutres peut être déterminée par l'équation (1.33) sans charge limite ou par l'équation (1.34) avec charge limite. La proportion de particules positives est négligeable pour toutes les sections.

Par la suite, nous considérerons 100 sections ainsi que des diamètres de particules allant de 1 nm à 100 nm, et nous prendrons une loi log-normale (voir équation (1.10)) pour les distributions initiales de particules.

### 3.2.2 Nucléation

Dans le modèle sectionnel, l'équation de variation de volume des particules dans la section  $l$  due à la nucléation s'écrit :

$$\frac{\partial Q_l}{\partial t}_{\text{nuc.}} = \delta_{1,l} W_{\text{nuc.}}, \quad (3.15)$$

où  $\delta_{1,l}$  est le delta de Kronecker qui est égal à 1 pour  $l = 1$  et égal à 0 sinon. La nucléation n'affecte que la première section, celle des particules ayant la plus petite taille.

### 3.2.3 Collage

Nous définissons le taux de croissance d'une particule de volume  $v_p$  comme

$$H = \gamma_{\text{coll.}} \frac{1}{4} v_i^* \frac{\rho_i}{\rho_p} \frac{S_p}{v_p} \eta_{i,p}, \quad (3.16)$$

où  $\rho_i$  est la masse volumique de l'espèce  $i$ ,  $S_p$  est la surface de la particule  $p$  et  $\rho_p$  est sa masse volumique qui est de 2330 kg.m<sup>-3</sup> pour des particules solides de silicium.  $\eta_{i,p}$  est le facteur de correction pour le collage entre l'espèce  $i$  et la particule. Pour une particule négative,  $\eta_{i,p}$  sera inférieur à 1 pour le collage d'un ion négatif, égal à 1 pour un radical et supérieur à 1 pour un ion positif. Par la suite, nous prendrons un facteur de correction égal à 1 pour le collage d'espèces neutres sur les particules chargées et pour le collage des espèces chargées sur les particules neutres, car cela demanderait de connaître le rayon des espèces  $i$  (chose assez complexe) afin d'utiliser le potentiel d'interaction IPA (voir équation (1.50)).

Dans le modèle sectionnel, l'équation de variation du volume des particules dans la section  $l$  due au collage s'écrit :

$$\frac{\partial Q_l}{\partial t}_{\text{coll.}} = \underbrace{\bar{H}_l Q_l}_{(a)} - \underbrace{\bar{I}_{l+1}}_{(b)} + \underbrace{\bar{I}_l}_{(c)}, \quad (3.17)$$

où les termes du membre de droite s'interprètent comme suit :

- (a) : Collage intra-sectionnel où  $\overline{H}_l$  est le taux de croissance moyen de la section  $l$ . Une molécule va se coller sur une particule de la section  $l$  ce qui lui donne un volume final restant dans sa section d'origine  $l$ ;
- (b) : Volume quittant la section  $l$  où  $I_{l+1} = \frac{\overline{H}_l Q_l}{1 - \frac{\overline{m}_l}{m_{l+1}}}$ . Une molécule va se coller sur une particule initialement dans la section  $l$  ce qui lui donne un volume final non compris dans cette section, mais dans la section supérieure  $l + 1$ ;
- (c) : Volume entrant dans la section  $l$  depuis la section  $l - 1$ . Une molécule va se coller sur une particule initialement dans la section  $l - 1$  ce qui lui donne un volume final non compris dans cette section, mais dans la section supérieure  $l$ .

Nous testons maintenant la capacité de notre programme d'aérosols, et plus précisément la méthode sectionnelle, à décrire la dynamique d'aérosol sous le seul effet du collage. Nous prenons une distribution initiale de la forme log-normale avec les paramètres  $N_p = 10^{13}$ ,  $\overline{d}_p = 5\text{nm}$ ,  $\sigma = 1.25$  et un taux de dépôt par collage fixé de sorte que le diamètre augmente de  $2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La figure 3.9 compare le résultat obtenu après 4.72 s de modélisation avec la distribution initiale. La distribution de particules après 4.72 s a un diamètre moyen autour de 15 nm. Nous avons donc bien une croissance du diamètre de  $2\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , cette dernière semble ainsi reproduite de façon fidèle. Cependant, la distribution présente un élargissement plus important que prévu, cela est dû à des effets de diffusion numérique dans l'espace des tailles.

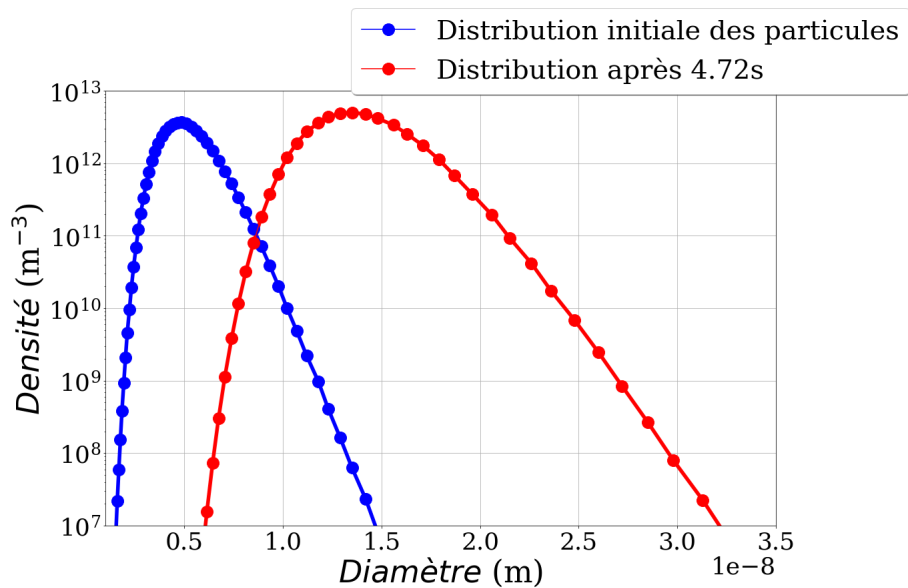


FIGURE 3.9 – Evolution de la distribution de tailles des particules due au collage après 4.72s.

Nous présentons également sur les figures 3.10 et 3.11 respectivement la variation dans le temps du volume total et de la densité totale des particules. Comme prévu, nous trouvons une augmentation du volume total des particules, ainsi qu'une conservation de la densité totale de particules puisque le collage ne "consomme" ni ne "créé" de particules.

En utilisant les densités des espèces chargées et neutres obtenues dans le modèle chimique avec nucléation, nous pouvons déterminer une vitesse de dépôt de  $1.85\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit une croissance de  $3.7\text{ nm}$  de diamètre par seconde pour les particules solides, ce qui est assez en dessous de la vitesse de  $12\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  utilisée par P. Agarwal et S.L. Girshick [88]. Cette différence peut s'expliquer par les modèles chimiques utilisés, les molécules considérées dans ces derniers ainsi que par les particules que nous souhaitons coller. Par exemple, dans notre cas nous considérons seulement le collage des radicaux neutres. Il est important de noter que cette vitesse ne devrait pas être constante, mais devrait varier

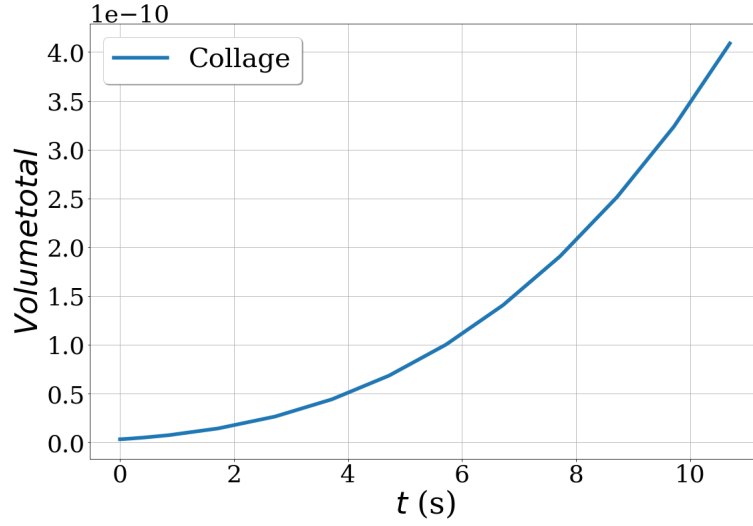


FIGURE 3.10 – Variation dans le temps de la somme  $\sum_l Q_l$  en tenant compte seulement du processus de collage.

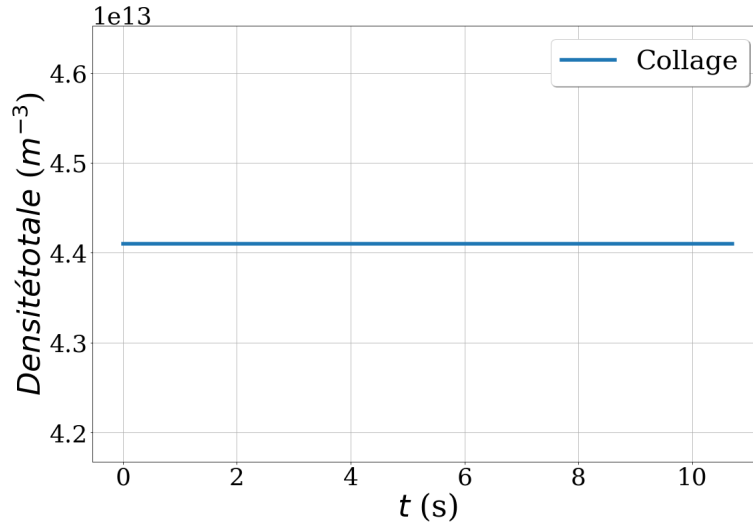


FIGURE 3.11 – Variation dans le temps de la densité totale des particules en tenant compte seulement du processus de collage.

avec le temps. Consommer des espèces du modèle chimique par collage devrait influencer la chimie du plasma et donc la croissance par collage de façon interdépendante.

### 3.2.4 Coagulation et facteur de correction

Dans le modèle sectionnel, l'équation de variation de volume des particules dans la section  $l$  due à la coagulation s'écrit :

$$\frac{\partial Q_l(t)}{\partial t} \Big|_{\text{coag.}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{l-1} Q_i Q_j \eta_{i,j} \beta_{i,j,l}^{(1)}}_{(a)} - \underbrace{\sum_{i=1}^{l-1} Q_i Q_l \eta_{i,l} \beta_{i,l}^{(2)}}_{(b)} - \underbrace{\frac{1}{2} Q_l^2 \eta_{l,l} \beta_l^{(3)}}_{(c)} - \underbrace{\sum_{i=l+1}^{n_{\text{distrib}}-1} Q_i Q_l \eta_{i,l} \beta_{i,l}^{(4)}}_{(d)}, \quad (3.18)$$

où les différents termes sont :

- (a) : Taux de production de volume de particules de la section  $l$  issues de particules de section plus petites ( $v_l < v_i + v_j < v_{l+1}$ );

- (b) : Taux de perte de volume de particules de la section  $l$  coagulant avec des particules de volume plus petit ;
- (c) : Taux de perte de volume de particules de la section  $l$  coagulant entre elles pour former des particules plus grandes ;
- (d) : Taux de perte de volume de particules de la section  $l$  coagulant avec des particules de plus grand volume.

La figure 3.12 représente les mécanismes de coagulation présentés dans les équations (1.13) et (3.18).

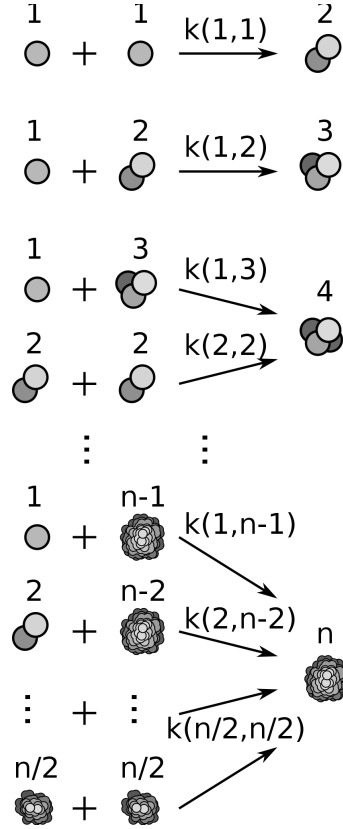


FIGURE 3.12 – Mécanismes de coagulation [91].

Les coefficients  $\beta^{(1)}$ ,  $\beta^{(2)}$ ,  $\beta^{(3)}$  et  $\beta^{(4)}$  de l'équation (3.18) sont définis comme :

$$\beta_{i,j,l}^{(1)} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \int_{x_j}^{x_{j+1}} \theta(v_l < u + v < v_{l+1}) \frac{\beta_{u,v}^0(u+v)}{uv(z_{i+1} - z_i)(y_{j+1} - y_j)} dz dy, \quad (3.19)$$

$$\beta_{i,l}^{(2)} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \int_{x_l}^{x_{l+1}} [\theta(u+v > v_{l+1})u - \theta(u+v < v_{l+1})uv] \frac{\beta_{u,v}^0}{uv(z_{i+1} - z_i)(y_{l+1} - y_l)} dz dy, \quad (3.20)$$

$$\beta_l^{(3)} = \int_{x_l}^{x_{l+1}} \int_{x_l}^{x_{l+1}} \theta(u+v > v_{l+1}) \frac{\beta_{u,v}^0(u+v)}{uv(y_{l+1} - y_l)^2} dz dy, \quad (3.21)$$

$$\beta_{i,l}^{(4)} = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \int_{x_l}^{x_{l+1}} \frac{u\beta_{u,v}^0}{uv(z_{i+1} - z_i)(y_{l+1} - y_l)} dz dy, \quad (3.22)$$

où  $z_i = \ln(u)$  et  $y_j = \ln(v)$ .  $\theta(v_l < u + v < v_{l+1})$  est la fonction porte qui est égale à 1 pour  $v_l < u + v < v_{l+1}$  et égale à 0 sinon. Les  $\beta_{u,v}^0$  sont ceux de l'équation (1.15).



Nous supposons ici que seules les particules de charges opposées, neutres-neutres et neutres-chargées peuvent coaguler entre elles. En effet, les résultats obtenus au chapitre 2 confirment que la coagulation entre particules solides de charges non-nulles et de même signe est négligeable, c'est-à-dire que nous avons un facteur de correction  $\eta \sim 0$ . Nous avons vu au chapitre 1 une loi de distribution des charges pour les particules solides (voir les équations (1.33) et 1.34 lorsque nous appliquons une charge limite) qui nous permet de déterminer la fraction  $\psi_l^0$  de particules neutres et  $\psi_l^1$  la fraction de particules positives dans une section  $l$ . Il est important de savoir qu'appliquer une charge limite augmente la proportion de neutres et de positifs. Par exemple, en utilisant l'équation de charge moyenne (1.28), valable pour un plasma d'argon, pour  $T_e = 1.6$  eV (comparable à ce que nous avons obtenu au moyen du programme chimique),  $n_e = n_i$  et des particules de 1 nm de diamètre, nous avons  $\psi_0 = 5.2$  % sans charge limite (équation (1.33)) contre  $\psi_0 = 9.1$  % avec charge limite (équation (1.34)). Dans ces conditions la fraction de neutres devient négligeable assez vite, c'est-à-dire en dessous de 0.1 %, pour des particules de 2-3 nm de diamètres. Par la suite nous négligerons la fraction des positifs, cette dernière étant très proche de 0 même pour des particules de faibles diamètres.

Nous savons que les particules solides formées dans le plasma seront composées, en plus de silicium, d'hydrogène en tenant compte du schéma cinétique utilisé (voir section 3.1.2). De cela et au vu des tailles traitées pour les neutres, nous considérons utiliser comme facteur de correction pour les particules neutres,  $\eta^0$ , celui obtenu pour l'interaction entre deux  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$  (voir le Tableau 2.6). Ainsi, nous prendrons  $\eta^0 = 63.22$  correspondant au cas B où l'énergie d'interaction est minimale. Il est important de comprendre que ceci est une approximation, nous ne savons pas exactement à quoi vont ressembler les premières particules solides de notre modèle, et nous rappelons que, au vu de notre schéma de nucléation, les premières particules solides seront composées de 13 atomes de silicium, ce qui n'est évidemment pas le cas de  $\text{Si}_{29}\text{H}_{24}$ . Pour l'interaction entre particules neutres et chargées, nous ajoutons à ce facteur  $\eta^0$  de base la contribution du potentiel IPA.

La figure 3.13 montre l'évolution de la densité totale des particules dans le cas de la coagulation sans correction, c'est à dire que les neutres-neutres et neutres-chargés coagulent avec un facteur correctif de 1, et avec différentes corrections appliquées : Pour  $\eta_{IPA}$  nous considérons que neutres-neutres coagulent avec  $\eta^0 = 1$  et que les neutres-chargés ont une correction venant du potentiel IPA, i.e. incluant les effets de polarisation induite ; pour  $\eta_{Santos}$ , le facteur de correction est celui utilisé par Santos *et al.* [3], c'est-à-dire avec un potentiel d'Hamaker comportant un rayon de coupure à 2.1 Å et le potentiel IPA ; enfin pour  $\eta_{SIESTA}$  les neutres-neutres coagulent avec  $\eta^0 = 63.22$ , comme discuté plus haut, et les neutres-chargés coagulent avec ce facteur de base + les effets de polarisation du potentiel IPA. Nous observons sur la figure 3.13 une décroissance de la densité totale plus importante dans les cas avec corrections, plus particulièrement dans le cas où nous prenons  $\eta_{SIESTA}$  comme facteur de correction. Les effets à courte portée que nous avons calculé avec SIESTA dans le chapitre précédent ont bien une influence importante sur la coagulation, et même par rapport à  $\eta_{Santos}$  qui prenait en compte les interactions entre neutres.

La figure 3.14 montre la distribution en taille des particules après 10 s, en comparaison avec la distribution initiale, pour de la coagulation sans correction et avec le facteur de correction  $\eta_{SIESTA}$ . La distribution initiale des particules dans les deux figures étant une log normale avec  $N_p = 10^{13}$ ,  $\bar{d}_p = 5$  nm,  $\sigma = 1.25$  et avec la densité de la première section  $n_1 = 10^{13}$ , soit une densité relativement élevée afin de favoriser la coagulation. Il est à noter que les particules négatives sont supposées de charges moyenne  $\bar{q}_p$  donnée par l'équation (1.28) et la proportion de neutres est donnée sans charge limite. Dans la figure 3.14, nous observons que dans le cas avec correction une chute de la densité totale des particules par rapport à la distribution initiale mais aussi le décalage de la taille moyenne des particules autour de 6 nm (contre 5 nm initialement). Dans le cas sans correction,

la chute de densité n'est visible que sur les premières sections, et le décalage de la taille moyenne semble négligeable.

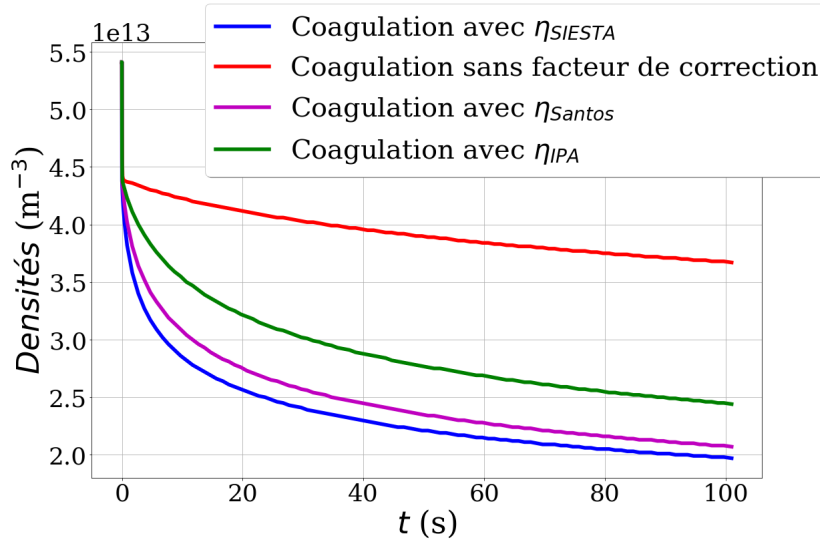


FIGURE 3.13 – Evolution temporelle de la densité totale de particules dans les cas de coagulation sans et avec correction.

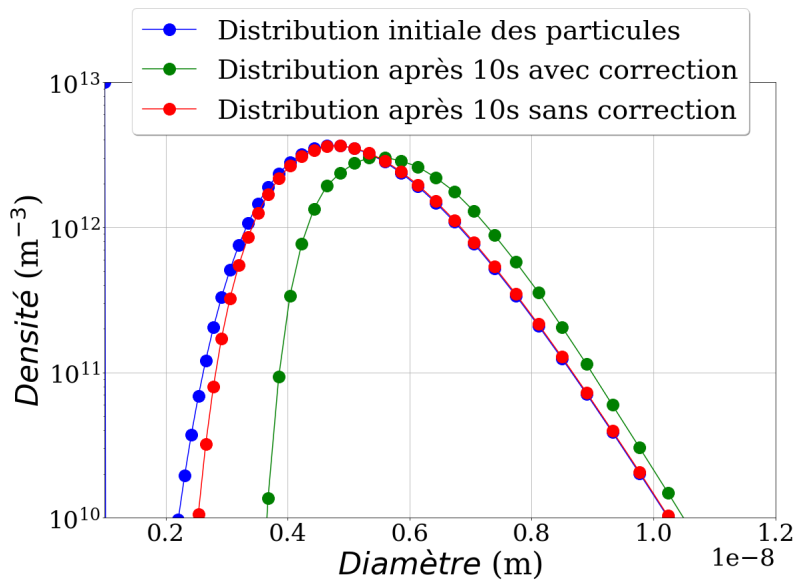


FIGURE 3.14 – Distribution en taille des particules dans les cas de coagulation sans et avec correction.

La figure 3.15 montre les effets du facteur de correction  $\eta_{SIESTA}$  sur la coagulation pour une distribution initiale centrée à 7 nm avec les mêmes paramètres que précédemment. Le fait d'augmenter la taille moyenne, et donc la taille globale des particules, ralentit la coagulation. Après 100 s, la densité de particules baisse surtout dans les premières sections et le déplacement de la distribution, i.e. l'augmentation de la taille moyenne des particules, est très faible.

La figure 3.16 compare la coagulation avec correction pour des particules soumises ou non à des charges limites. Dans le cas avec charge limite, la proportion de neutres peut être calculée avec la formule (1.34) et les particules négatives ne sont plus supposées être à la charge  $\bar{q}_p$  (donnée par l'équation (1.28)) mais à une charge limite  $Q_{lim}$  donnée par l'équation (1.29) ou (1.30) en fonction de leur taille. Nous observons qu'appliquer une charge limite favorise la coagulation. Les particules ont des charges moins importantes

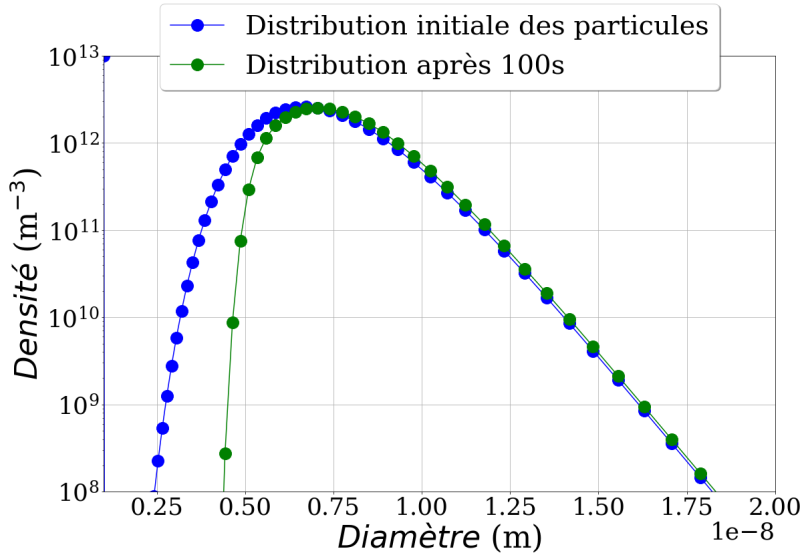


FIGURE 3.15 – Evolution de la distribution en taille des particules dans le cas de coagulation avec correction pour un distribution initiale de diamètre moyen à 7nm.

ce qui diminue l'interaction neutres-chargés, mais cela semble largement compensé par l'augmentation de la fraction de neutres.

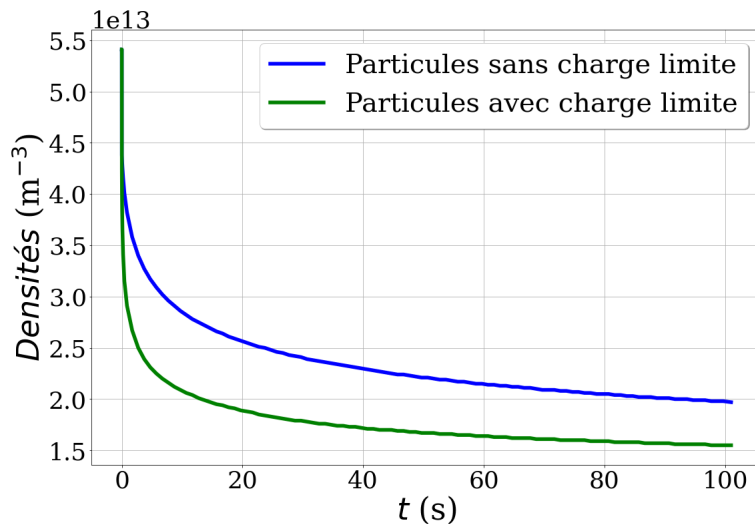


FIGURE 3.16 – Evolution dans le temps de la densité totale de particules dans le cas de coagulation pour des particules soumises ou non à des charges limites.

### 3.2.5 Dynamique complète des aérosols

Dans cette partie nous prenons en compte les trois processus vus précédemment : la nucléation, le collage et la coagulation. Pour la nucléation, nous prenons un taux  $W = 10^{18} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour le collage, nous testerons pour deux vitesses de dépôt :  $1.85 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  (celle que nous avons dans notre cas) et  $12 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , i.e. celle fixée par Agarwal et Girshick [88]. Pour la coagulation, nous comparerons des cas avec et sans le facteur de correction discuté dans la partie précédente c'est-à-dire  $\eta_{SIESTA}$  et sans charge limite imposée.

Les figures 3.17 et 3.18 montrent respectivement les résultats obtenus pour des vitesses de dépôt de  $1.85 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $12 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Les cas sans coagulation signifient que nous prenons en compte seulement la nucléation et le collage.

Dans les deux cas, la coagulation semble jouer un rôle important, influant considérablement sur la distribution de tailles des particules. Cela est visible dans la forme générale

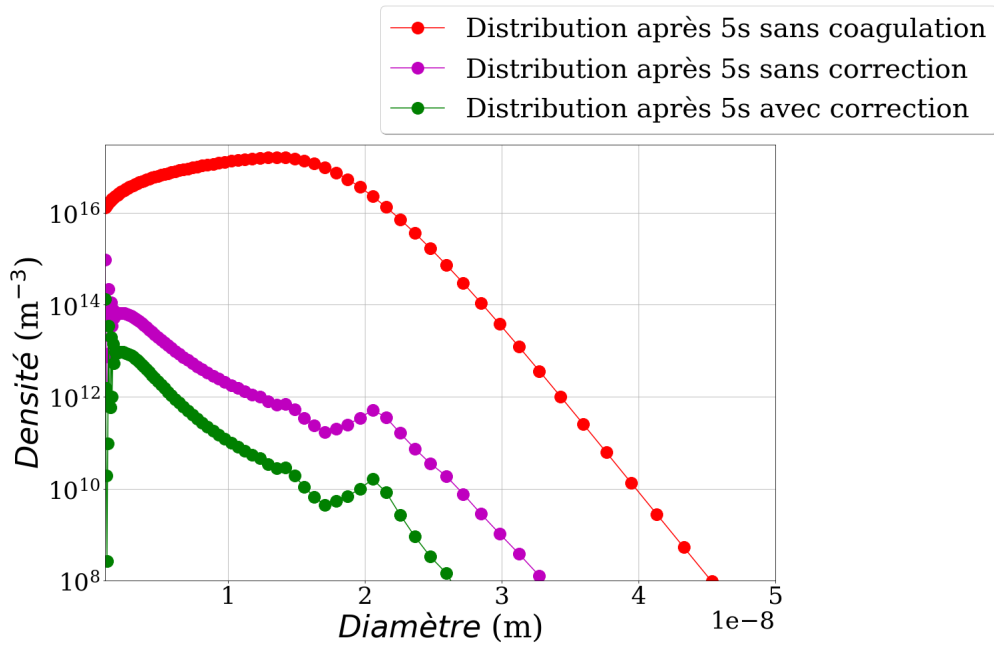


FIGURE 3.17 – Distribution en tailles des particules après 5s pour un cas sans coagulation puis des cas avec coagulation avec et sans correction. La vitesse de dépôt par processus de collage est de  $1.85 \text{ nm.s}^{-1}$ .

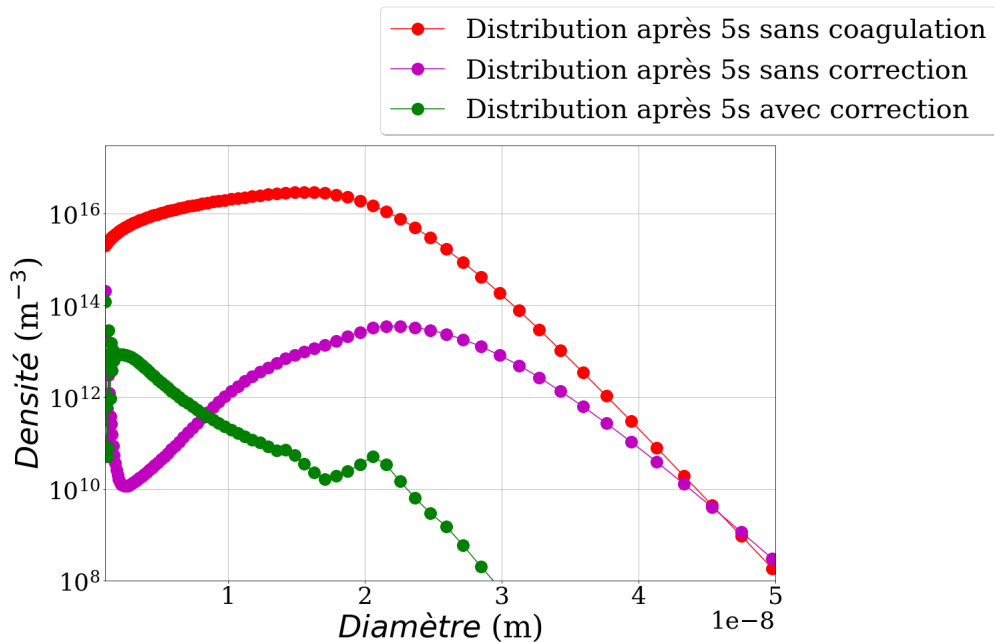


FIGURE 3.18 – Distribution en tailles des particules après 5s pour un cas sans coagulation puis des cas avec coagulation avec et sans correction. La vitesse de dépôt par processus de collage est de  $12 \text{ nm.s}^{-1}$ .

de la distribution mais également sur la densité moyenne. La nucléation va permettre de créer des particules neutres permettant d'entretenir la coagulation. La forme générale de la distribution incluant la coagulation peut s'expliquer par le fait que les particules des plus petites sections, créées par nucléation, vont venir coaguler fortement avec les particules de plus grands diamètres, comme montré sur la figure 1.14. Cela est renforcé par le facteur de correction, qui augmente la coagulation en raison de la polarisation induite par les particules fortement chargées négativement de diamètres importants sur les particules neutres de faibles diamètres. Ces effets sont encore plus évident sur la figure 3.18. Effectivement, augmenter la vitesse de collage va amener à une augmentation plus rapide

de la taille moyenne des particules, et donc à l'apparition plus rapide de particules de grands diamètres, ce qui va donc tendre à accentuer ces effets, surtout pour le cas avec correction, qui prend en compte la polarisation induite, en comparaison avec le cas sans correction. La distribution après 5 s sans correction donne une distribution bimodale, i.e. un pic de densité dans les petites tailles, dû à la nucléation, et un pic pour des tailles plus grandes dû au collage et à la coagulation.

Les formes assez étranges des distributions avec coagulation peuvent provenir de notre modèle de charges. En effet, les nanoparticules négatives dans une section  $l$  vont, à tout temps  $t$ , avoir une charge moyenne constante  $\bar{q}_l$  déterminée par l'équation (1.28). La fraction de neutres  $\psi_l^0$  est également supposée constante ici. Ces suppositions sont assez simplistes, et nous voudrions les corriger par la suite.

Dans la figure 3.19 nous observons l'évolution temporelle de la densité totale des particules pour différents cas, i.e. sans coagulation et coagulation sans et avec facteur de correction, pour une vitesse de dépôt par collage de  $1.85 \text{ nm.s}^{-1}$ . Nous observons une augmentation ininterrompue de la densité totale pour le cas avec seulement nucléation et collage. En effet, la nucléation va augmenter le nombre de particules solides, et le processus de collage ne va en rien faire varier la densité totale ; de ce fait, la croissance restera inchangée.

Pour les cas avec la coagulation en plus, la densité totale va naturellement chuter, et cela plus rapidement et plus fortement dans le cas avec facteur de correction. Comme attendu et comme vu précédemment, le facteur de correction que nous utilisons, prenant en compte les effets électrostatiques ainsi que les effets d'attraction à courte portée de nature chimique, augmente bien la coagulation par comparaison au cas sans correction.

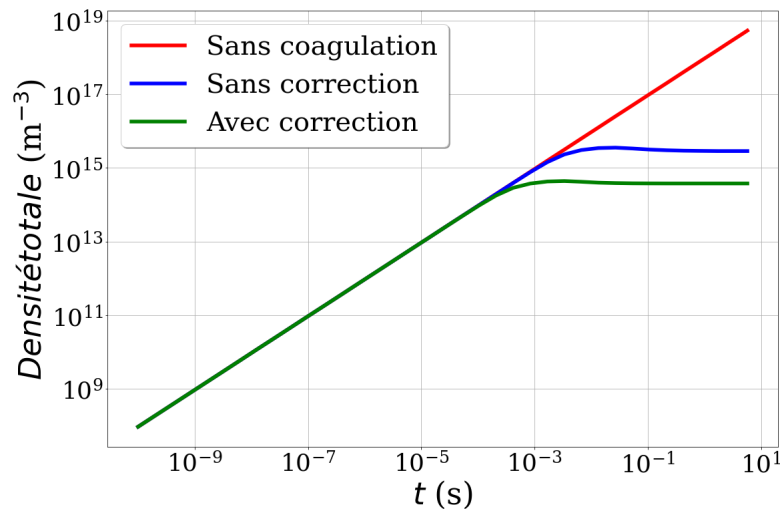


FIGURE 3.19 – Evolution dans le temps de la densité totale des particules pour un cas sans coagulation puis des cas avec coagulation avec et sans correction. La vitesse de dépôt par processus de collage est de  $1.85 \text{ nm.s}^{-1}$ .

La nucléation ainsi que le collage dépendent de la chimie du plasma puisque cette dernière détermine la création de nanoparticules d'aérosol par la nucléation ainsi que la croissance des nanoparticules par le collage des molécules sur ces dernières. De plus, les paramètres plasma, notamment  $T_e$ , ainsi que la densité des différentes espèces chargées vont influencer la distribution des charges des particules solides et donc des neutres influant sur la coagulation. La prochaine étape de notre modélisation consistera donc à coupler le programme d'aérosols avec le programme chimique.

### 3.3 Programmes d'aérosols et chimique couplés

Nous avons commencé à développer un programme 0D couplant les deux programmes présenté précédemment : le programme chimique et le programme sectionnel d'aérosols, le but étant de rendre ces deux codes interdépendants afin de représenter au mieux la chimie du plasma ainsi que la croissance des particules solides, de tenir compte des couplages entre dynamique aérosols et dynamique de la décharge plasma. Malheureusement, ce programme n'a pas pu être entièrement terminé à l'issue de ce stage. Le problème restant étant le transfert de charges entre le modèle chimique (ions positifs, ions négatifs et électrons) sur les particules aérosol, afin de retrouver la neutralité globale du plasma poussiéreux donnée par l'équation  $n_e(1 + \alpha_p) + Z_p n_p = n_{i+}$ . Dans ce qui suit nous présentons néanmoins les grandes lignes de ce programme ainsi qu'un résultat préliminaire.

Les différents effets pris en compte dans ce programme sont :

- La nucléation, permettant de créer, à partir de la chimie du plasma, les particules solides ;
- La charge des particules, où ces dernières collectent des électrons, des ions positifs et négatifs avant d'atteindre une charge moyenne ;
- Certaines espèces présentes dans la chimie du plasma, i.e. radicaux et ions positifs, qui vont se coller sur les particules et faire croître leurs rayons.

Pour la charge des nanoparticules, nous résolvons pour chaque section et chaque pas de temps l'équation (1.18). Pour simplifier notre modèle, pouvons considérer que, dans une section  $l$ , toutes les particules ont la même charge  $q_l$ , sauf une proportion de neutres déterminée par la fonction de distribution de charges de Matsoukas et Russell (1.33). Ainsi, la proportion de neutres  $\psi^0$  est donnée par  $n(Z_l = 0)$ . Nous ne considérons pas de charge limite sur les particules pour faciliter notre modèle, même si nous avons vu précédemment que cela influait sur la coagulation, améliorant cette dernière.

Pour le collage, différents cas sont à traiter :

- Le collage de radicaux sur les nanoparticules, qui est indépendant de la charge, en négligeant les effets de polarisation ;
- Le collage des ions positifs, seulement  $\text{SiH}_3^+$  dans notre cas, sur les nanoparticules négatives avec un facteur de correction  $\eta_{il} = 1 - \frac{e\bar{q}_p}{2\pi\epsilon_0 k_B T_i d_i}$  ;
- Le collage des ions positifs sur les nanoparticules neutres en négligeant les effets de polarisation ;
- Le collage des ions négatifs sur les nanoparticules neutres en négligeant les effets de polarisation.

Vu la répulsion Coulombienne, nous ne considérons pas le collage des ions négatifs sur les nanoparticules négatives. Dans notre cas, nous n'avons pas considéré le collage des radicaux H et ions positifs  $\text{H}_2^+$  sur les particules solides.

Pour la coagulation, le facteur de correction discuté dans la section 3.2.4 est utilisé.

Bien que des problèmes restent à résoudre, nous obtenons quelques résultats prometteurs avec ce programme couplé. La figure 3.20 représente des distributions de taille des particules après des centaines de ms. Nous obtenons des distributions de tailles bimodales : un pic de densité dans les petites tailles, dû à la nucléation, et un pic pour des tailles plus grandes, autour de 35 nm après 300 ms, 50 nm après 350 ms et 65 nm après 400 ms, dû à la coagulation et au collage. Ce type de distribution de taille bimodale est ce qui est observé expérimentalement dans des plasmas similaires [92].

La croissance en taille des nanoparticules semble extrêmement rapide dans notre cas. Il est important de noter que ces résultats sont à prendre avec beaucoup de prudence, le programme comportant encore le problème important de la non conservation de la charge.

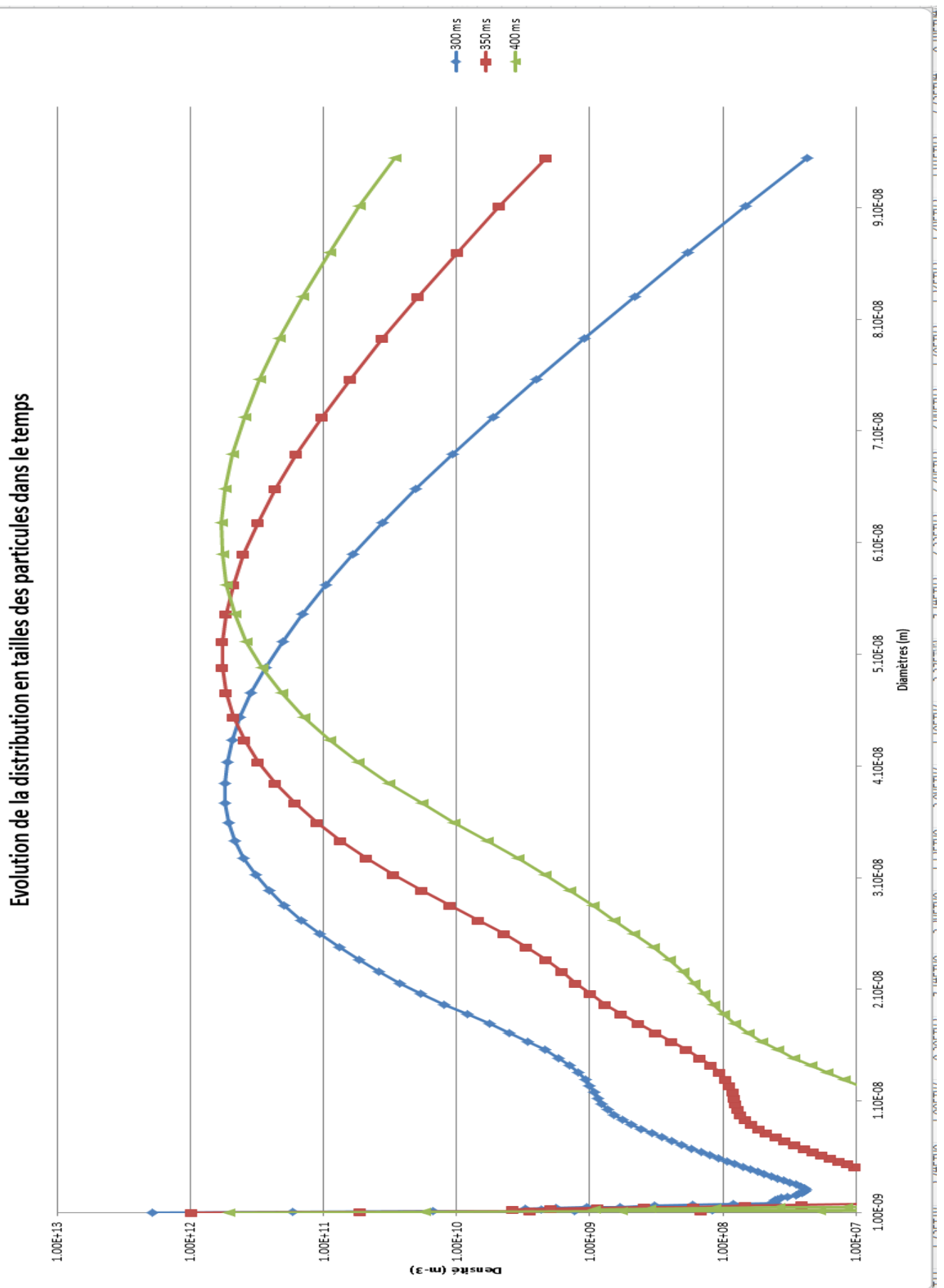


FIGURE 3.20 – Résultats préliminaires obtenus avec le code couplé. L'abscisse représente le diamètre des particules (en m, entre  $10^{-9}$  m et  $10^{-7}$  m), l'ordonnée la densité (en  $\text{m}^{-3}$ , entre  $10^7 \text{ m}^{-3}$  et  $10^{13} \text{ m}^{-3}$ , échelle log). La courbe bleue représente la distribution de tailles après 300ms, la rouge après 350ms, et la verte après 400ms.

# Conclusion

Nous avons, dans ce mémoire, étudié l'interaction entre nanoparticules de silicium solides ainsi que l'influence de ces interactions sur le processus de coagulation et la dynamique de croissance en général dans le cas d'un plasma Radio-Fréquence d'argon-silane.

Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'interaction entre particules solides de silicium de faibles diamètres au moyen par l'approche de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Ceci nous a permis de calculer les forces chimiques qui s'exercent à courte portée, les forces de van der Waals qui s'exercent à courte et moyenne portée, ainsi que les forces électrostatiques, incluant la polarisation induite, qui s'exercent à courte, moyenne et longue portée.

Ces calculs quantiques nous ont permis de déterminer des facteurs de correction  $\eta$  par rapport à l'interaction entre des sphères dures bien supérieurs à ceux déterminés dans le travail de Santos et al. [3]. Pour les particules chargées, nous avons trouvé que le potentiel électrostatique IPA, établi dans Santos et al. [2] semble en accord avec nos calculs quantiques et permet de ce fait de décrire l'interaction entre particules chargées.

Dans le chapitre 3 nous avons modélisé la chimie d'un plasma d'argon-silane afin de déterminer l'évolution de la densité des différentes espèces dans le temps ainsi que le taux de nucléation. Nous avons ensuite modélisé la dynamique des aérosols, utilisant les résultats obtenus dans le chapitre 2 afin d'étudier l'influence des interactions sur la croissance des particules solides.

Nos résultats montrent que les corrections que nous avons prises en compte augmentent grandement la coagulation et ont une influence sur la dynamique globale de croissance des particules.



# Bibliographie

- [1] Benjamin Santos. *The Effects of Interparticle Potentials on Nanoparticle Coagulation in Low-Temperature Plasma*. PhD thesis, Université du Québec - Institut national de la recherche scientifique (Centre Énergie Matériaux Télécommunications), 2020.
- [2] Benjamin Santos *et al.* Electrostatic enhancement factor for the coagulation of silicon nanoparticles in low-temperature plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28**(4) :045002, 2019.
- [3] Benjamin Santos and François Vidal. Influence of multipolar electrostatic and van der Waals forces on the coagulation of silicon nanoparticles in low-temperature argon-silane plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **29**(11) :115004, 2020.
- [4] José M Soler *et al.* The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. : Condens. Matter*, **14**(28) :2745–2779, 2002.
- [5] F. Verheest. *Waves in Dusty Space Plasmas*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- [6] Irving Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **14**(8) :627–637, 1928.
- [7] Nasa Earth Observatory. Aurora australis. <https://earthobservatory.nasa.gov/images/1346/aurora-australis>.
- [8] Nasa. Nasa gives solar ionic propulsion a monster boost. <https://www.nasa.gov/feature/nasa-gives-solar-ionic-propulsion-a-monster-boost>.
- [9] CERN. Dark matter. <https://home.cern/fr/science/physics/dark-matter>.
- [10] Alexandre Piel. *Plasma Physics : An Introduction to Laboratory, Space, and Fusions Plasmas*. Springer, 2010.
- [11] Allan J. Lichtenberg Michael A. Lieberman. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (Second edition)*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [12] Mathieu Maury. *Simulation numérique de la fragmentation d'un précurseur de dopage au sein d'un réacteur d'implantation ionique par immersion plasma*. PhD thesis, Université Paris 13, 2015.
- [13] Vladimir E Fortov *et al.* Dusty plasmas. *Phys.-Usp*, **47**, 2004.
- [14] P.K. Shukla and B. Eliasson. Colloquium : Fundamentals of dust-plasma interactions. *Reviews of Modern Physics*, **81**(1) :25–44, 2009.
- [15] D. Ogawa *et al.* The direct injection of liquid droplets into low pressure plasmas. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **27**(2) :342, 2009.

- [16] A Bouchoule and L Boufendi. Particulate formation and dusty plasma behaviour in argon-silane RF discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2**(3) :204–213, 1993.
- [17] Sheldon Kay Friedlander. *Smoke, dust and haze : Fundamentals and behavior.* , New York, 1977.
- [18] A. Melzer. *Physics of Dusty Plasmas : An Introduction (1st edition)*. Springer International Publishing, 2019.
- [19] A.A. Howling *et al.* From molecules to particles in silane plasmas. *Pure and Appl. Chem.*, **68**(5) :1017–1022, 1996.
- [20] Hidy G.M. et Brock J.R. *The Dynamics of Aerocolloidal Systems*. Pergamon, Elmsford, New York, 1970.
- [21] J.E. Allen. Probe theory - the orbital motion approach. *Phys. Scr.*, **45**(5) :497–503, 1992.
- [22] U. Kortshagen et U. Bhandarkar. Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas. *PHYSICAL REVIEW E*, **60**(1) :887–898, 1999.
- [23] S. Khrapak and G. Morfill. Basic Processes in Complex (Dusty) Plasmas : Charging, Interactions, and Ion Drag Force. *Contrib. Plasma Phys.*, **49**(3) :148–168, 2009.
- [24] T Matsoukas and M Russell. Particle charging in low pressure plasmas. *J. Appl. Phys.*, **77**(9) :4285, 1995.
- [25] B.T.Draine and Brian Sutin. Collisional Charging of Interstellar Grains. *EPL*, **320** :803–817, 1987.
- [26] Romain Le Picard and Steven L Girshick. The effect of single-particle charge limits on charge distributions in dusty plasmas. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **49**(9) :095201, 2016.
- [27] Alan Gallagher. Model of particle growth in silane discharges. *PHYSICAL REVIEW E*, **62**(2) :2690–2706, 2000.
- [28] Sakiyama Y Mamunuru M, Le Picard R and Girshick S L. The Existence of Non-negatively Charged Dust Particles in Nonthermal Plasmas. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **37**(3) :701–715, 2017.
- [29] van de Wetering F M J H Heijmans L C J and Nijdam S. Comment on The effect of single-particle charge limits on charge distributions in dusty plasmas. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **49**(38) :388001, 2016.
- [30] T Matsoukas and M Russell. Fokker–Planck description of particle charging in ionized gases. *Physical Review E*, **55**(1) :991–994, 1997.
- [31] T. Aslaksen F. Melandsa and O. Havnes. A new damping effect for the dust-acoustic wave. *Planet. Space Sci.*, **41**(4) :321–325, 1993.
- [32] R.W. Schefer L. Talbot, R.K .Cheng and D.R. Willis. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer. *J. Fluid Mech.*, **101**(4) :737, 1980.
- [33] D.J. Rader M.A. Gallis and J.R. Torczyns. Thermophoresis in Rarefied Gas Flows. *Aerosol Science and Technology*, **36** :1099–1117, 2002.

- [34] Kathleen De Bleecker and Annemie Bogaerts. Role of the thermophoretic force on the transport of nanoparticles in dusty silane plasmas. *PHYSICAL REVIEW E*, **71**(6) :066405, 2005.
- [35] Michael S. Barnes *et al.* Transport of Dust Particles in Glow-Discharge Plasmas. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **68**(3) :313–316, 1992.
- [36] D. Samsonov and J. Goree. Instabilities in a dusty plasma with ion drag and ionization. *PHYSICAL REVIEW E*, **59**(1) :1047–1058, 1999.
- [37] I H Hutchinson. Collisionless ion drag force on a spherical grain. *Plasma Phys. Control. Fusion*, **48**(2) :185–202, 2006.
- [38] Elena Bichoutskaia *et al.* Electrostatic analysis of the interactions between charged particles of dielectric materials. *J. Chem. Phys.*, **133**(2) :024105, 2010.
- [39] Johannes Diderik van der Waals. *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistof-toestand (on the continuity of the gas and liquid state)*. PhD thesis, ., 1873.
- [40] Kellar Autumn *et al.* Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **99**(19) :12252–12256, 2002.
- [41] W.H. Keesom. . *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, **15** :240, 1912.
- [42] P. Debye. . *Physik. Z.*, **21** :178, 1920.
- [43] F. London. The general theory of molecular forces. ., **33**(0) :8–0, 1936.
- [44] Julien Beutier (Culture SciencesChimie). Les forces de van der waals et le gecko. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-du-vivant/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>.
- [45] H.C Hamaker. The London–Van Der Waals Attraction between Spherical Particles. *Physica IV*, **4**(10) :1058–1072, 1937.
- [46] E.M. Lifshitz. The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. *Sov. Phys. JETP*, page 329–349, 1956.
- [47] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces (Revised Third Edition)*. ., 2011.
- [48] U.R. Kortshagen Y. Qin and E.S. Aydil. Laser light scattering from silicon particles generated in an argon diluted silane plasma. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **49**(8) :085203, 2016.
- [49] Pulkit Agarwal and Steven L. Girshick. Numerical Modeling of an RF Argon–Silane Plasma with Dust Particle Nucleation and Growth. *Plasma Chem Plasma Process*, **34**(3) :489–503, 2014.
- [50] The Nobel Prize. Walter kohn - interview. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/interview/>.
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, **136**(3) :864–871, 1964.
- [52] Kieron Burke and Lucas O. Wagner. DFT in a Nutshell. *Quantum Chemistry*, **113** :96–101, 2013.

- [53] Kristian Berland *et al.* van der Waals forces in density functional theory : a review of the vdW-DF method. *Rep. Prog. Phys.*, **78**(6) :066501, 2015.
- [54] Alberto García *et al.* Siesta : Recent developments and applications. *J. Chem. Phys.*, **152**(20) :204108, 2020.
- [55] Digital Research Alliance of Canada (The Alliance). Niagara. <https://docs.alliancecan.ca/wiki/Niagara>.
- [56] Digital Research Alliance of Canada (The Alliance). Béluga. <https://docs.alliancecan.ca/wiki/B%C3%A9luga/en>.
- [57] Digital Research Alliance of Canada (The Alliance). Cedar. <https://docs.alliancecan.ca/wiki/Cedar>.
- [58] Digital Research Alliance of Canada (The Alliance). Graham. <https://docs.alliancecan.ca/wiki/Graham>.
- [59] Digital Research Alliance of Canada (The Alliance). Narval. <https://docs.alliancecan.ca/wiki/Narval/en>.
- [60] Javier Junquera (Universidad de Cantabria Inicio). Practical sessions using siesta. [https://personales.unican.es/junqueraj/JavierJunquera\\_files/Metodos/Hands-on-session.html](https://personales.unican.es/junqueraj/JavierJunquera_files/Metodos/Hands-on-session.html).
- [61] Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Gga pseudopotential database. [https://departments.icmab.es/leem/SIESTA\\_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-gga-abinit.html](https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodictable-gga-abinit.html).
- [62] K.Berland et P.Hyldgaard. Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional. *Phys. Rev. B*, **89**(3) :035412, 2014.
- [63] F. D. Murnaghan. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **30**(9) :244–247, 1944.
- [64] The SciPy community. `scipy.optimize.curve_fit`. [https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve\\_fit.html](https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html).
- [65] T. C. Dinadayalane and Jerzy Leszczynski. Remarkable diversity of carbon–carbon bonds : structures and properties of fullerenes, carbon nanotubes, and graphene. *Struct Chem*, **21**(6) :1155–1169, 2010.
- [66] University of Cambridge. The cambridge cluster database - si clusters. <https://www-wales.ch.cam.ac.uk/~wales/CCD/Si.html>.
- [67] S. Yoo and X.C. Zeng. Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. IV. Motif-based low-lying clusters Si<sub>21</sub>–Si<sub>30</sub>. *J. Chem. Phys.*, **124** :054304, 2006.
- [68] R.L. Zhou et B.C. Pan. Structural features of silicon clusters Sin (n= 40–57, 60). *Phys. Lett. A*, **368**(5) :396–401, 2007.
- [69] Y. Zhang and W. Yang. . *Phys. Rev. Lett.*, **80**(890), 1998.
- [70] G. Román-Pérez and J.M. Soler. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional : Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev.Lett.*, **103**(9) :096102, 2009.

- [71] O.A.Vydrov and T.Van Voorhis. Nonlocal van der Waals density functional : The simpler the better. *J. Chem. Phys.*, **133**(24) :244103, 2010.
- [72] Mohamed Cherif *et al.* Towards Predicting the Sequential Appearance of Zeolitic Imidazolate Frameworks Synthesized by Mechanochemistry. *Molecules*, **27**(6), 2022.
- [73] Wikipedia. Coefficient of determination. [https://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient\\_of\\_determination](https://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient_of_determination).
- [74] Lucas Wagner (Quantum Simulations Laboratory). Model of atomic structure of silicon nanocrystal. [https://www.nsf.gov/news/mmg/mmg\\_disp.jsp?med\\_id=51989](https://www.nsf.gov/news/mmg/mmg_disp.jsp?med_id=51989).
- [75] Réseau Plasmas froids. *Plasmas Froids - Cinétiques, transports et transferts*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.
- [76] S. Arrhenius. On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids. *Selected Readings in Chemical Kinetics*, page 31–35, 1967.
- [77] Jong-Hun Lee. Basic Governing Equations for the flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles. *NASA*, 1984.
- [78] P.D. Neufeld A.R. Janzen and R.A. Aziz. Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals for the LennardJones Potential. *J. Chem. Phys.*, **57** :1100–1102, 1972.
- [79] O. Leroy J. Perrin and M. C. Borda. Cross-Sections, Rate Constants and Transport Coefficients in Silane Plasma Chemistry. *Contrib. Plasma Phys.*, **36**(1) :3–49, 1996.
- [80] Guillaume Lombardi. *Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> utilisés pour le dépôt de diamant*. PhD thesis, Université Paris 13, 2003.
- [81] Kathleen De Bleecker *et al.* Numerical investigation of particle formation mechanisms in silane discharges. *PHYSICAL REVIEW E*, **69**(5) :056409, 2004.
- [82] U V Bhandarkar *et al.* Modelling of silicon hydride clustering in a low-pressure silane plasma. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **33**(21) :2731–2746, 2000.
- [83] U V Bhandarkar *et al.* Numerical study of the effect of gas temperature on the time for onset of particle nucleation in argon–silane low-pressure plasmas. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **36**(12) :1399–1408, 2003.
- [84] The LXCat team. Lxcat scattering cross sections database. [https://us.lxcat.net/data/set\\_type.php](https://us.lxcat.net/data/set_type.php).
- [85] Mark T. Swihart. Electron Affinities of Selected Hydrogenated Silicon Clusters (Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, x ) 1-7, y ) 0-15) from Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A*, **104**(25) :6083–6087, 2000.
- [86] Ellen Meeks *et al.* Modeling of SiO<sub>2</sub> deposition in high density plasma reactors and comparisons of model predictions with experimental measurements. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **16**(2) :544, 1998.
- [87] Mark J. Kushner. A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, **63**(8) :2532, 1988.

- [88] P. Agarwal and S. L. Girshick. Sectional modeling of nanoparticle size and charge distributions in dusty plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **21**(5) :055023, 2012.
- [89] Y. Tambour F. Gelbard and J.H. Seinfeld. Sectional Representations for Simulating Aerosol Dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, **76**(2) :541–556, 1980.
- [90] Armelle Michau. *Modélisation numérique d'une décharge DC poussiéreuse : couplage entre équilibre de la décharge, croissance moléculaire et dynamique d'aérosol*. PhD thesis, Université Paris 13, 2012.
- [91] Wikipedia. Smoluchowski coagulation equation. [https://en.wikipedia.org/wiki/Smoluchowski\\_coagulation\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Smoluchowski_coagulation_equation).
- [92] Shiratani M. Watanabe Y. and Koga K. Nucleation and subsequent growth of clusters in reactive plasma. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11**, 2002.