

Modèle Collisionnel Radiatif

Jean Bretagne

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas

UMR 8578 Université Paris-Sud - CNRS

*Atelier Réseau Plasmas Froids – Fonction de Distribution en Energie des
Electrons et des Ions*

Présentation

- Pourquoi développer un Modèle Collisionnel Radiatif.
- Elaboration d'un modèle collisionnel Radiatif.
Objectifs, ingrédients, stratégies
- Deux exemples:
 - Sources d'ions négatifs H⁻/D⁻
 - Modélisation des décharges magnétrons

Pourquoi développer un Modèle Collisionnel Radiatif.

Etude de situations de non-équilibre thermodynamique caractéristiques des plasmas froids liées

- au faible taux d'ionisation du milieu (décharges luminescentes, plasmas à haute pression, PECVD, plasmas de PVD, plasmas de gravure et de traitement de surfaces, ...)
- au caractère instationnaire de certaines décharges: constantes de temps d'évolution très différentes pour les électrons, les ions et les états excités, le transport des espèces

Interprétation des résultats expérimentaux et la compréhension globale des cinétiques des espèces (électrons, ions, métastables...),

- source et évolution des densités d'espèces,
- analyse de mécanismes de transferts et identification des processus dominants
- réduction de modèles pour les approches de simulation

Optimisation des conditions de décharges :

- Paramètres électriques,
- Composition et débits de gaz permettant d'optimiser un procédé plasma particulier:
Ex sources d'oxygène ou d'azote atomique, laser à gaz, source d'ions négatifs, ...



Elaboration d'un modèle collisionnel Radiatif. Espèces et processus

Les espèces à considérer, suivant les problèmes posés :

- Atomes et molécules excités dans des états métastables ou à courte durée de vie: états électroniques pour les gaz atomiques, états vibrationnels pour les gaz moléculaires, ions positifs et/ou négatifs (H^- , O^- , Cl^- , F^- , ...)
- Espèces radicalaires pour les gaz moléculaires (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , SF_6 , HCl , ...)
- Ions positifs et/ou négatifs (H^- , O^- , Cl^- , F^- , ...)
- Espèces transitoires telles que les molécules excitées 'exotiques' ,telles que les molécules ou radicaux excimères (Ar_2^* , ArF^* , KrF^* , $XeCl^*$, Xe_2Cl , ...)

Limitation: un Modèle Collisionnel Radiatif est généralement a-dimensionnel (OD)



le milieu doit être homogène ou à faibles gradients

Elaboration d'un Modèle Collisionnel Radiatif. Les processus en volume

- Collisions électroniques (excitation, ionisation, ...) qui supposent la connaissance ou le calcul de la **Fonction de Distribution en Energie des Electrons (fdee)**:

*L'hypothèse d'une fdee **maxwellienne** est souvent faite mais souvent discutable:*

Quelle source d'énergie pour la création du plasma:

- *décharge électrique continue, alternative (RF, μ -ondes, ...), laser, rayonnement énergétique, particules énergétiques (e^- , ions, ...)*

- Processus radiatifs (émission/absorption de photons, émission stimulée pour les milieux laser) qui sont un **facteur essentiel du non-équilibre des populations**;

- Collisions entre particules lourdes: transferts d'excitation, d'ionisation, ionisation Penning, échanges vibrationnels et rotationnels impliquant les espèces moléculaires

Les conditions de pression sont très importantes : Ex des gaz rares à des pressions intermédiaires (qq 10 à qq 10² millibars) où des molécules excimères peuvent se former

- Processus de recombinaison électron-ion (diélectronique, radiative, dissociative pour les ions moléculaires, ...)

Elaboration d'un Modèle Collisionnel Radiatif. Les processus de surface

Interactions des espèces excitées de la phase gazeuse :

- désactivation d'espèces excitées métastables (libèrent une énergie importante)
- recombinaison moléculaire de radicaux qui peuvent conduire à des espèces moléculaires vibrationnellement excitées (ex H recombinaison sur une surface pour donner $H_2(X,v)$ ($v>0$))
- collage d'espèces réactives (O et O_2 , N, F, ...) sur une surface ou une paroi de décharge
- ...

Impact d'ions sur une surface conduisant à

- la pulvérisation de matériau de cathode
- l'implantation d'espèces dans la sub-surface (cas de la pulvérisation réactive)
- l'émission d'électrons secondaires,
- ...



Elaboration d'un Modèle Collisionnel Radiatif. Choix des états à considérer

- privilégier les états/espèces qui jouent un rôle clé dans les cinétiques :
 - états radiatifs permettant la comparaison modèle/expérience : tenir compte de l'éventuelle auto-absorption des émissions (états résonnants ou aboutissant à des états métastables)
 - états métastables, états d'arrivée de recombinaison (ex de H^* dans les décharges en H_2 ...)
 - radicaux conduisant à des espèces plus stables (ex H recombinant sur une surface pour donner $H_2(X,v)$ ($v>0$))

- ❖ un état qui est peu peuplé ne signifie pas qu'il joue un rôle mineur dans la cinétique



Elaboration d'un Modèle Collisionnel Radiatif. aspects numériques

Importance du Couplage électrons - espèces 'lourdes'

- les espèces excitées ou ioniques (- ou +) sont généralement produites par des électrons (décharges en champ électrique, excitation par particules énergétiques)
- il est recommandé de 'suivre' simultanément les électrons libres (fdee) de la décharge et les espèces lourdes (états excités, ions positifs et négatifs, radicaux)
- dans ce cas utiliser une équation cinétique (Boltzmann par ex.) pour les électrons (existence de solvers)

Mais les temps d'évolution

- des électrons (fdee) et des espèces lourdes
- des états radiatifs et des états métastables

peuvent être très différents

➔ Utiliser un solveur d'équations 'stiff' (à variations raides)

Elaboration d'un Modèle Collisionnel Radiatif. Les données

La recherche de données.

- rassembler les données constitue un élément important et consommateur de temps pour la mise au point des modèles
- ces données doivent avoir été ou être expertisées: **il ne suffit d'aller sur le WEB**
- dans de nombreux cas on ne trouve pas ce que l'on cherche et on est réduit à faire des analogies entre éléments chimiques ou processus
- privilégier les bases de données internationalement reconnues

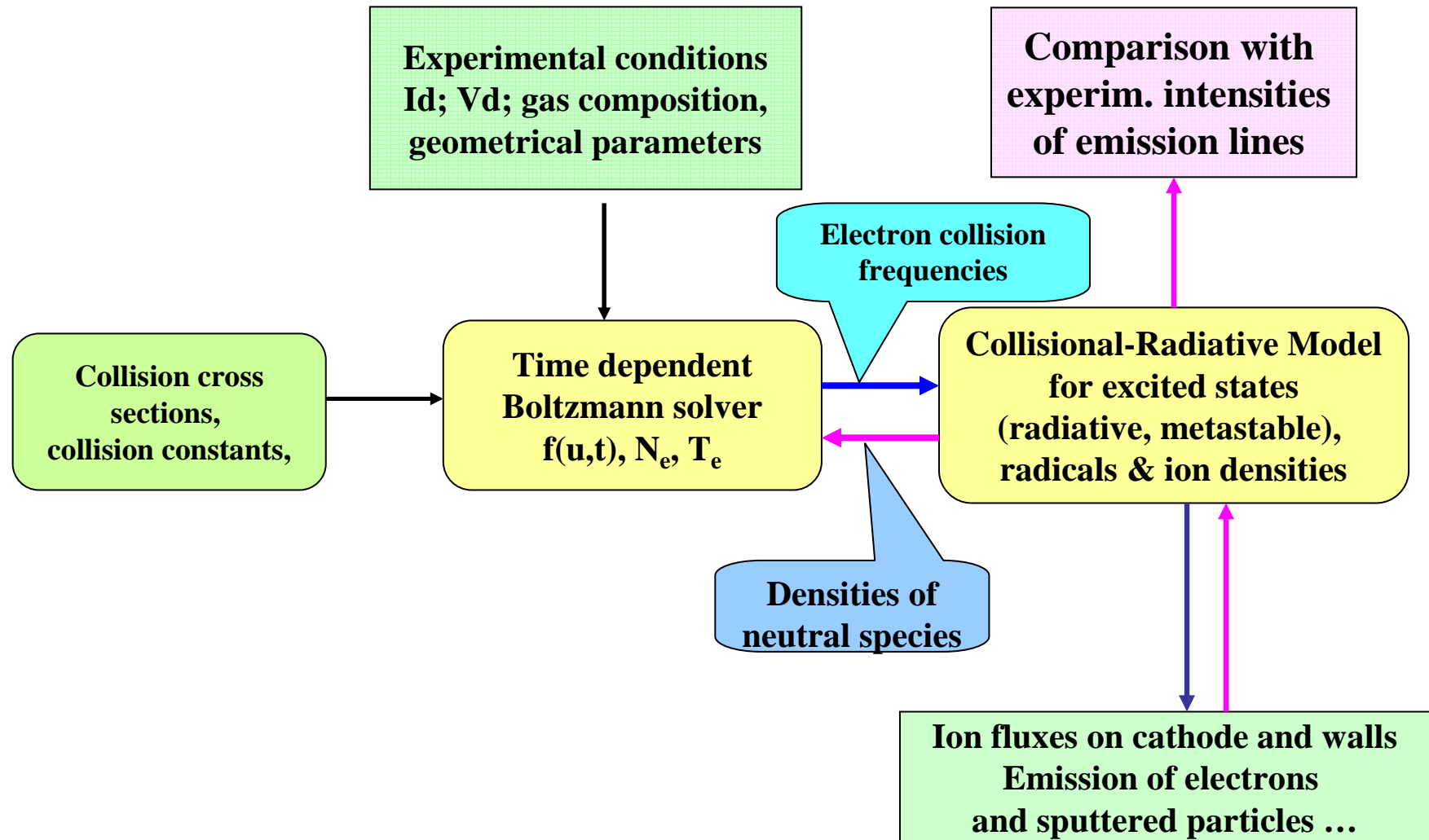
La base de données GAPHYOR (références bibliographiques) <http://gaphyor.lpgp.u-psud.fr/> fonctionne toujours mais n'est plus mise à jour.

Elle permet d'accéder aux principales bases internationales de données pour la physique atomique et moléculaire des plasmas, notamment :

- AIEA Vienne: <http://www-amdis.iaea.org/>
- NIST Gaithersburg : <http://www.nist.gov/pml/index.cfm>
- NIFS Nagoya: <http://amdata.nifs.ac.jp/>

Nombreuses données dans *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (publié depuis 1973)

Collisional Radiative Model for plasma species



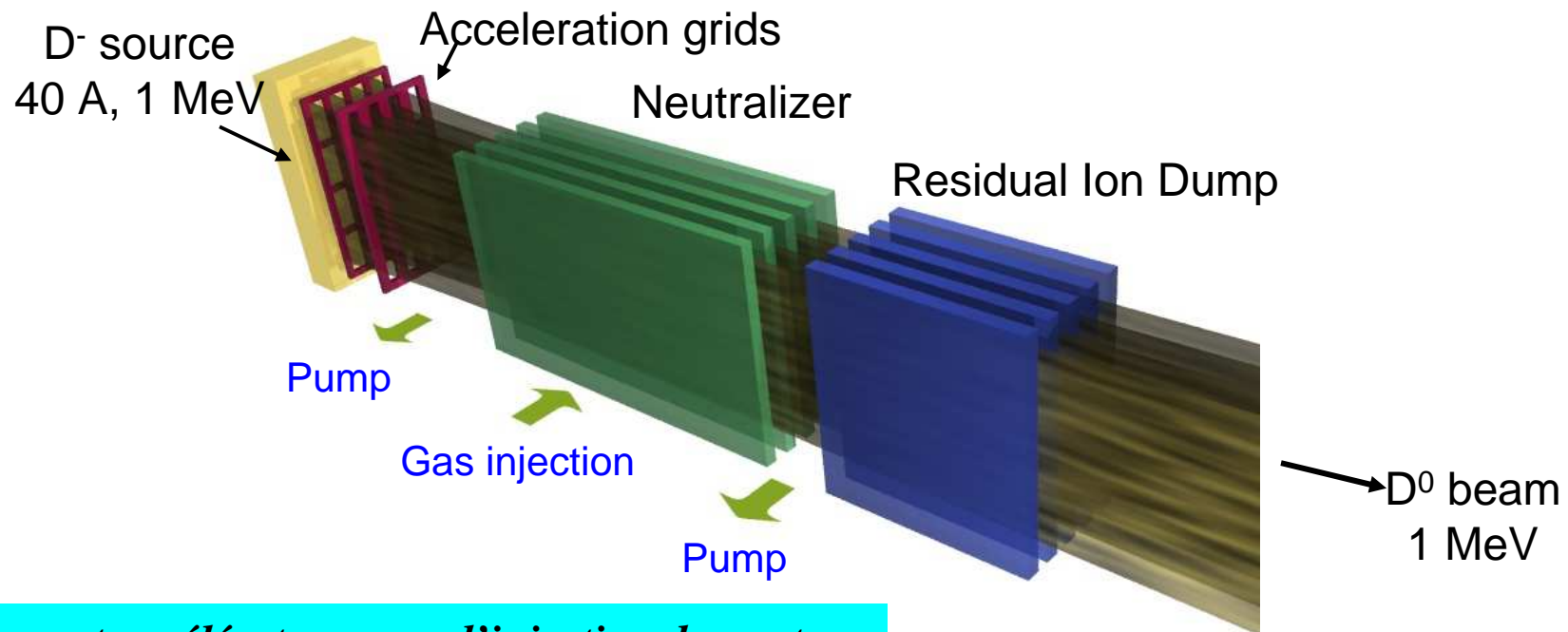
Deux Exemples

I. Etude des sources d'ions négatifs H^-/D^-

II. Modélisation des décharges magnétrons

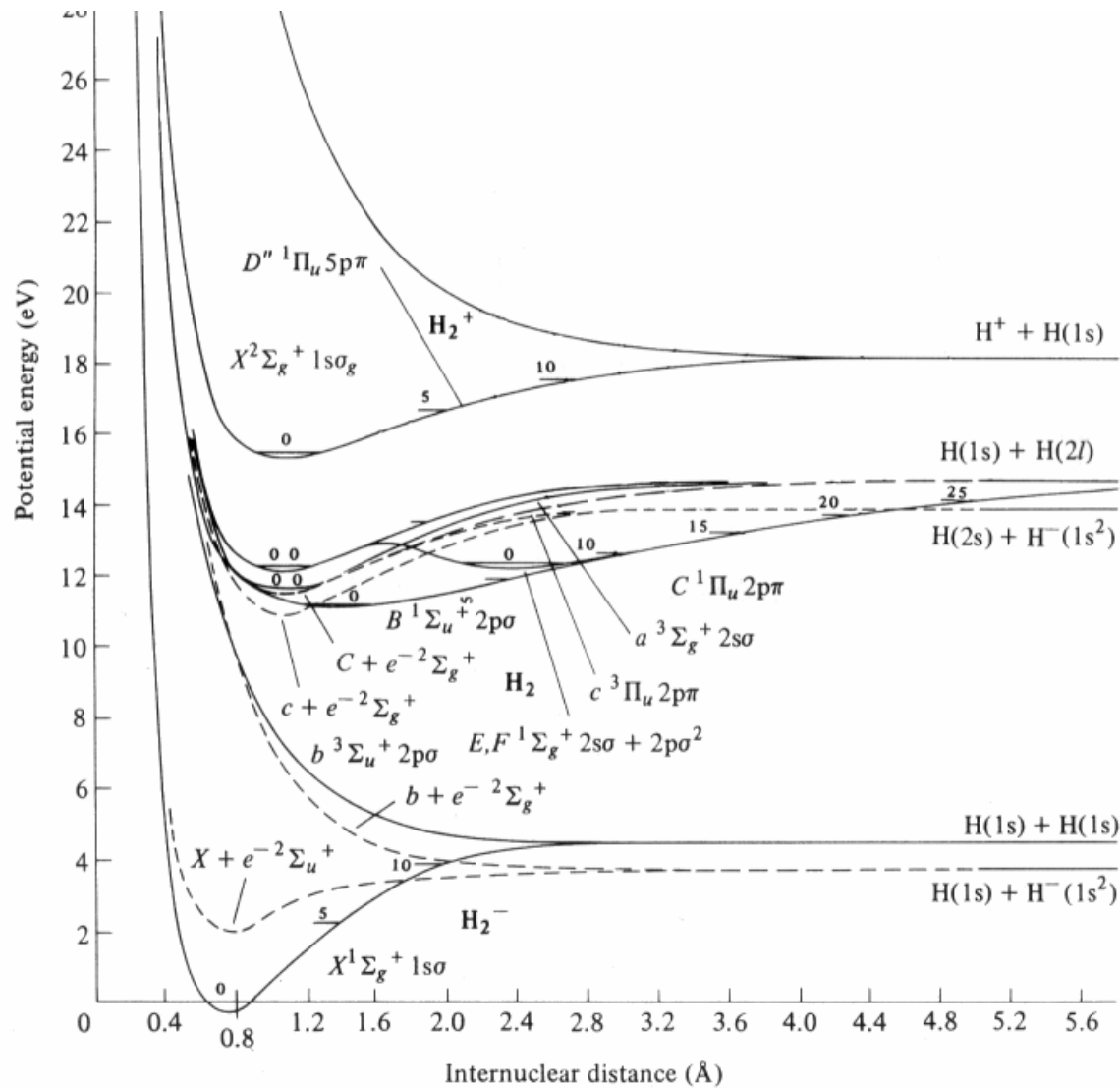
I. Etude des sources d'ions négatifs H⁻/D⁻

Les sources intenses d'ions négatifs H⁻/D⁻ sont développées pour l'obtention de faisceaux intenses d'ions négatifs pour la fusion thermonucléaire et l'injection, après neutralisation, de faisceaux énergétiques d'atomes neutres H/D dans les tokamaks pour le chauffage. Elles sont étudiées depuis la fin des années 70.

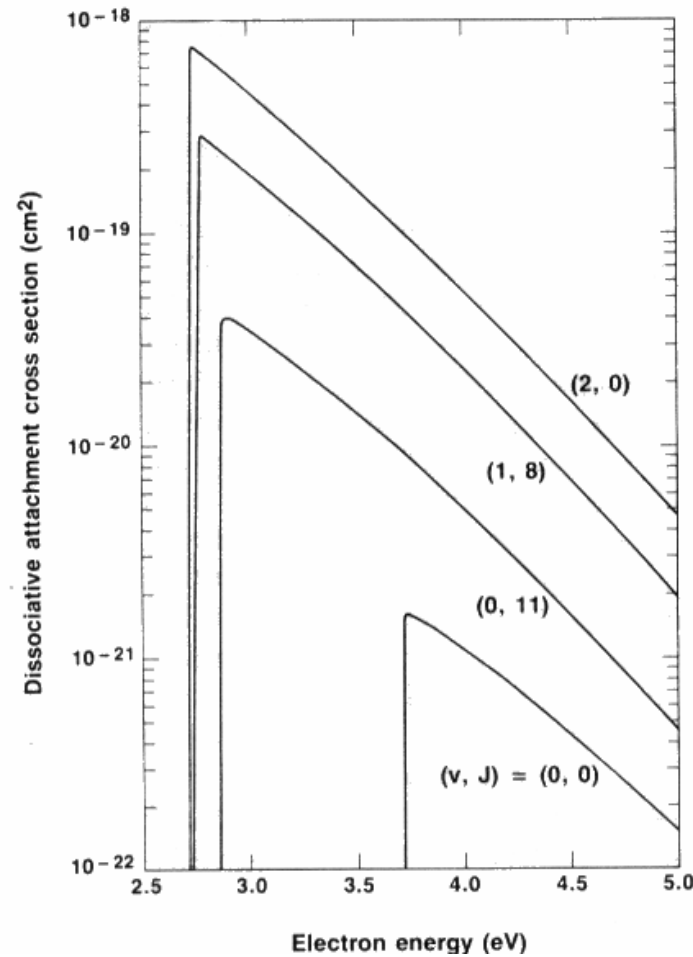


Source et accélérateur pour l'injection de neutres énergétiques dans ITER

Diagramme d'énergie de H_2 , et H_2^+ et H_2^-



Excitation vibrationnelle et formation d'ions négatifs en H_2/D_2

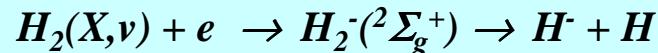


Sections efficaces d'attachement dissociatif

Un exemple: source d'ions négatifs H^- pour la fusion

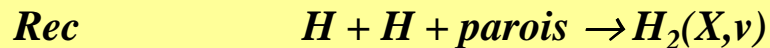
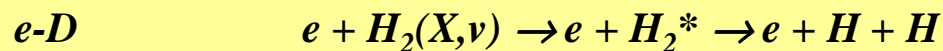
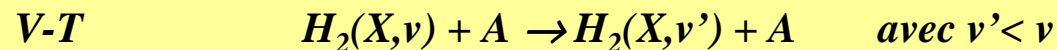
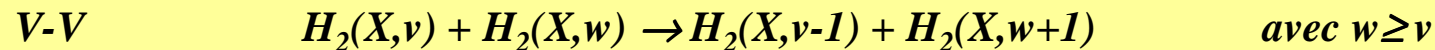
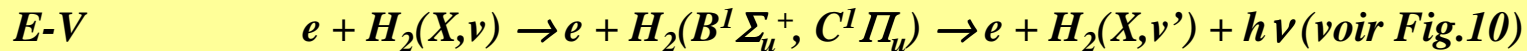
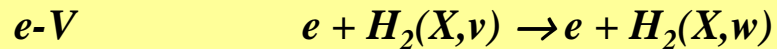
La formation de l'ion négatif H^- résulte d'un processus en deux étapes :

- l'**attachement** d'un électron sur la molécule H_2 forme l'ion moléculaire $H_2^-(^2\Sigma_g^+)$ suivi de la dissociation de $H_2^-(^2\Sigma_g^+)$ en $H^- + H$



Typiquement, ce sont les niveaux $v \geq 5$ qui sont les plus favorables à l'attachement (facteur de l'ordre de 10^5 entre $v=0$ et $v=5$)

Principaux processus pris en compte dans le modèle



Écriture des équations maîtresses

On écrit alors formellement un ensemble d'équations différentielles cinétiques (appelées encore *équations maîtresses*) régissant l'évolution des densités d'états N_ν pour chaque quantum vibrationnel ν de la molécule $H_2(X, \nu)$.

$$\left(\frac{dN_\nu}{dt}\right) = \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{e-\nu} + \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{E-\nu} + \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{\nu-\nu} + \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{\nu-T} \\ + \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{e-AD} + \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{e-D} + \left(\frac{dN_\nu}{dt}\right)_{Rec}$$

avec, par ex.

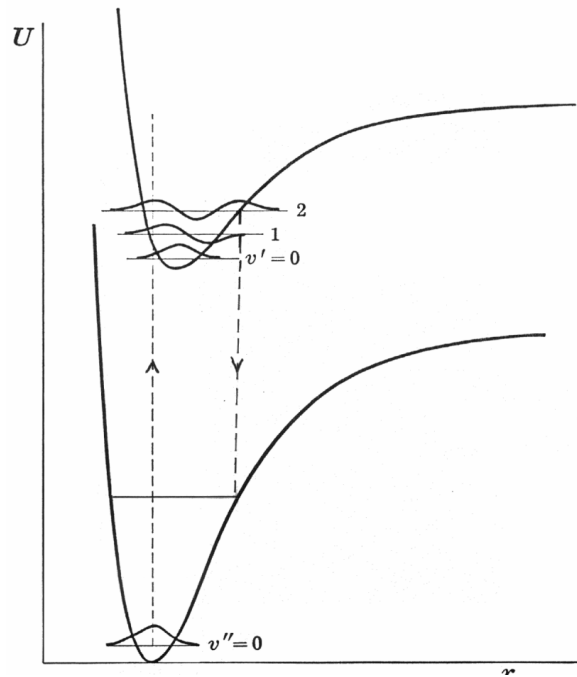
$$\frac{dN_\nu}{dt} = -N_\nu \sum_{w>\nu} (k_{w,\nu} N_w) + \sum_{w<\nu} k_{w,\nu} N_w N_{\nu-1}$$

Les coefficients correspondant aux collisions entre particules lourdes sont connus ou calculés d'après des formules empiriques.

Pour les transferts entre états vibrationnels on se limite souvent aux processus $\nu-\nu' \rightarrow (\nu-1)-(\nu'+1)$

Les coefficients des réactions faisant intervenir les électrons mettent en jeu la fonction de distribution électronique et, donc, les conditions de décharge.

Un exemple: source d'ions négatifs H⁻ pour la fusion



Excitation vibrationnelle en deux étapes (via des états électroniques intermédiaires)

Processus E-V en deux étapes conduisant à l'excitation vibrationnelle de l'état électronique fondamental H₂(X,v).

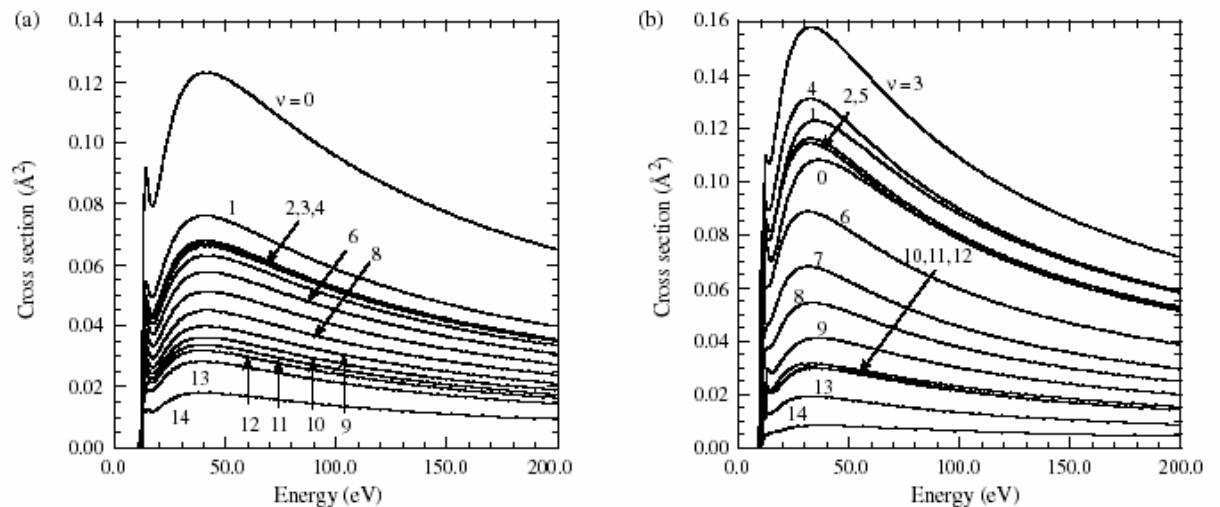
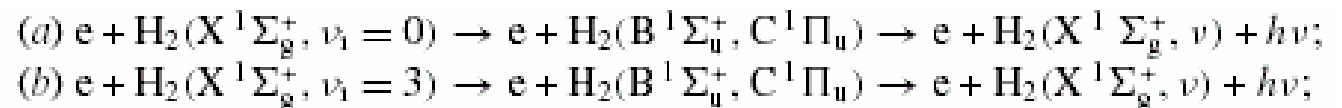


Figure 7. Sections efficaces d'excitation vibrationnelle E-V en deux étapes



Un exemple: source d'ions négatifs H^- pour la fusion

Electron energy distribution functions in electron-beam-sustained discharges: application to magnetic multicusp hydrogen discharges

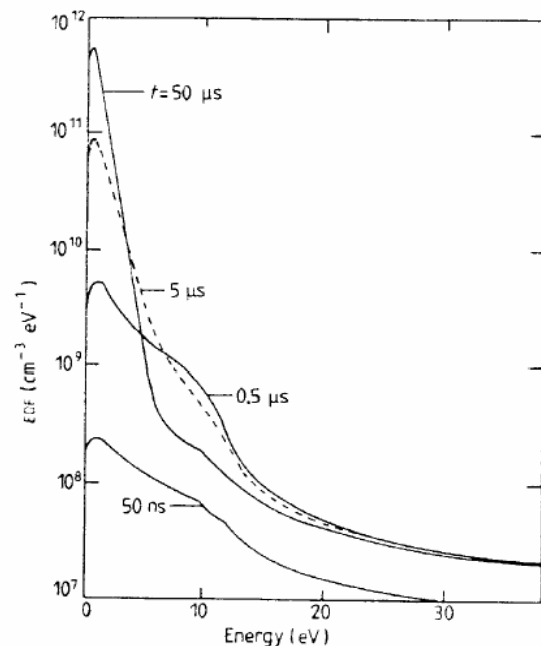


Figure 3. As figure 2, with e-e collisions.

J Bretagne[†], G Delouya[†], C Gorse[‡], M Capitelli^{§||} and M Bacal[§]

[†] Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Laboratoire Associé no 73 du CNRS, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

[‡] Centro di Studio per la Chimica dei Plasmi del CNR, Dipartimento di Chimica, Università di Bari, Bari, Italy

[§] Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés, Groupe de Recherche No 29 du CNRS, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

Received 21 May 1984, in final form 2 October 1984

Abstract. Electron energy distribution functions (EDF) in magnetic multicusp H_2 discharges have been calculated by numerically solving the Boltzmann equation. Results for a 90 V, 1–10 A discharge at 40 mTorr are presented and discussed in connection with the importance of e-e Coulomb collisions, of wall losses and of the degree of dissociation affecting the EDF. Scaling laws with the discharge current, the pressure and the applied discharge voltage are presented. A satisfactory agreement is found between the calculated electron temperatures of low energy electrons ($\epsilon < 5$ eV) and the corresponding experimental values obtained by probe techniques.

J. Phys. D: Appl. Phys. 18 (1985) 811–825. Printed in Great Britain



VIBRATIONAL EXCITATION AND NEGATIVE-ION PRODUCTION IN MAGNETIC MULTICUSP HYDROGEN DISCHARGES

C. GORSE, M. CAPITELLI

Centro di Studio per la Chimica dei Plasmi del C.N.R., Dipartimento di Chimica, Università di Bari, 70126 Bari, Italy

J. BRETAGNE

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Laboratoire Associé no. 73 du C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay Cedex, France

and

M. BACAL

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés, Groupe de Recherche no. 29 du C.N.R.S., Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

Received 29 June 1984

A self-consistent approach based on the simultaneous solution of the vibrational master equation, the Boltzmann equation and the plasma chemistry describing the dissociation process has been used to obtain: (a) vibrational distributions, (b) electron energy distribution functions, (c) electron number densities (n_e) and electron temperatures (T_e), (d) degree of dissociation, and (e) the concentration of negative ions (N_{H^-}) in magnetic multicusp H_2 plasmas. The approach is an extension of a model presented earlier. The main differences come from the insertion of a source term (an electron beam) instead of the electric field in the Boltzmann equation and from the inclusion of new important processes in the vibrational master equation. The results, which are in satisfactory agreement with the experimental vibrational distributions obtained by CARS spectroscopy, with the n_e , T_e values obtained by probe techniques and with the production of negative ions obtained by a photodetachment technique, show the importance of hydrogen atoms and of wall deactivation in affecting the properties of multicusp H_2 plasmas.

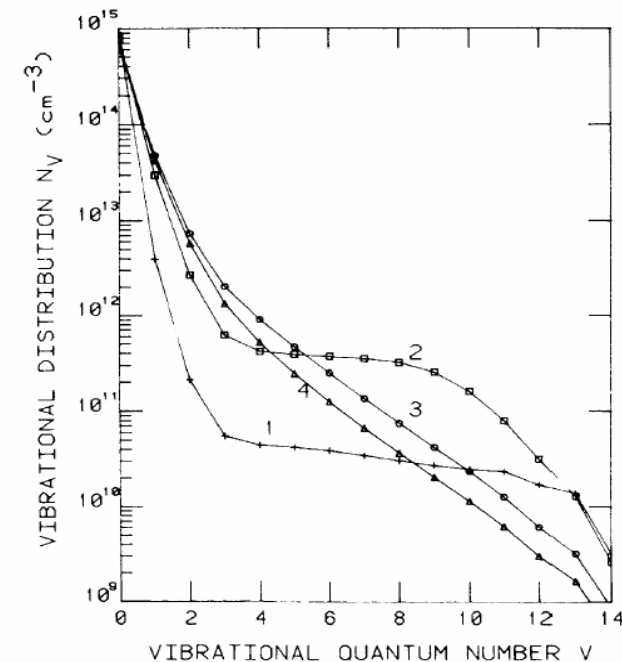
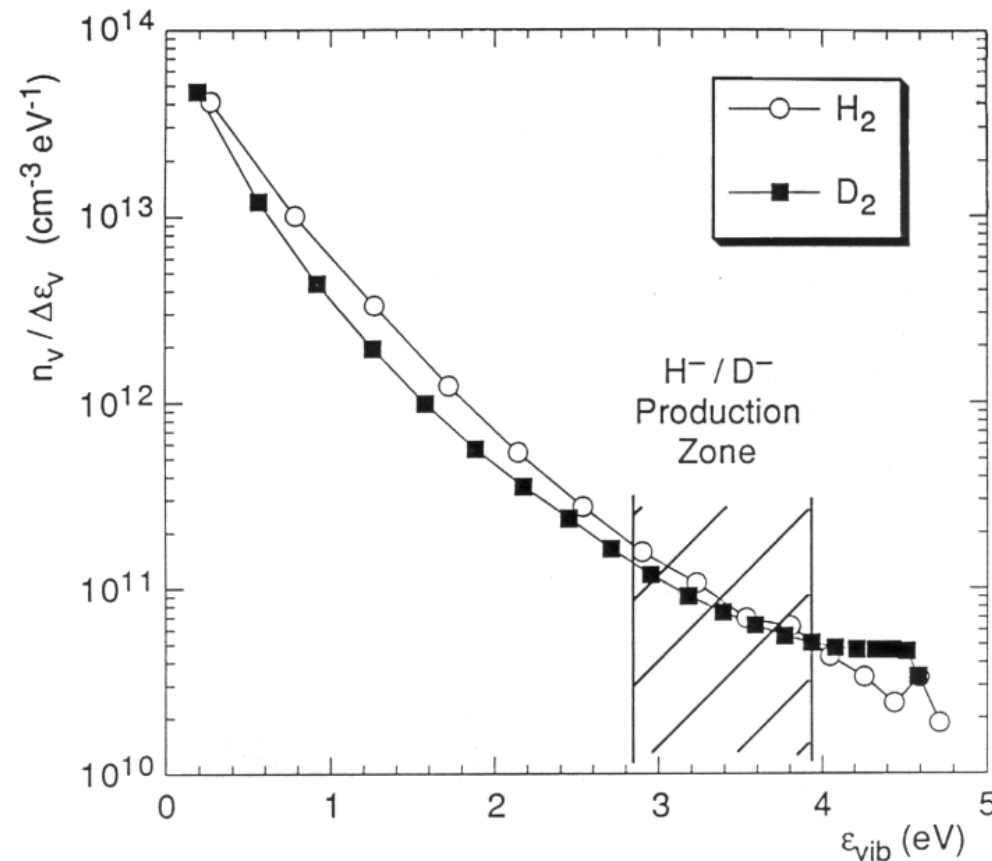


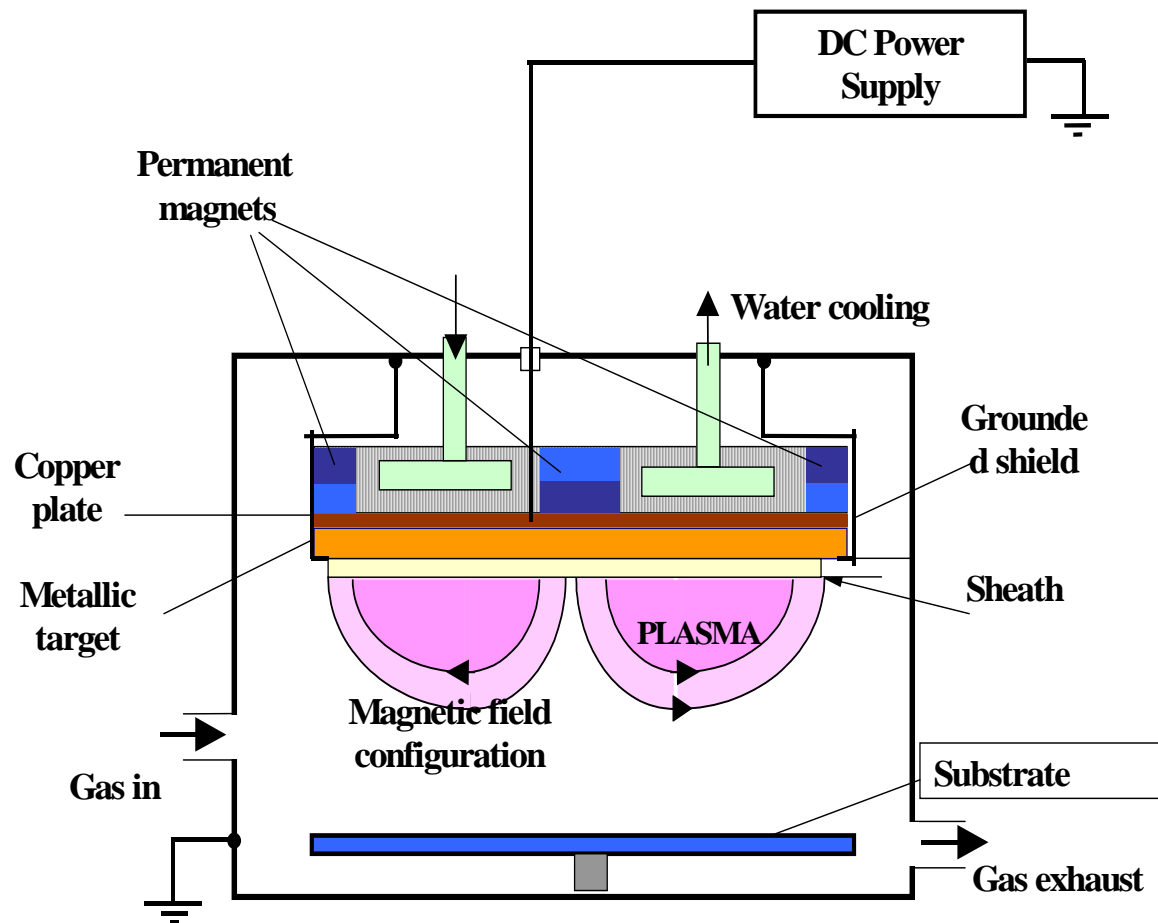
Fig. 8. Vibrational distributions at different times for $I = 10$ A (complete calculation, case (a)). (1) $t = 10 \mu s$; (2) $t = 100 \mu s$; (3) $t = 1$ ms; (4) stationary condition.

Distribution vibrationnelle de H₂(X,v) dans une décharge multipolaire



D A Skinner, A M Bruneteau, P Berlemont, C Courteille, R Leroy, M Bacal, *Phys. Rev. E*, 48, 2112 (1993)

II. Collisional Radiative Model of a magnetron Plasma plasma



CR Model for the magnetized glow

The stationary regime for electrons in the magnetized region is obtained as the asymptotic solution of the time-dependent Boltzmann equation [10, 12]:

$$\frac{\delta n(\epsilon, t)}{\delta t} = \frac{\delta J_{e-n}(\epsilon)}{\delta \epsilon} + \frac{\delta J_{e-e}(\epsilon)}{\delta \epsilon} + K_{ion} + K_{exc} + L(\epsilon) + S(\epsilon).$$

Source of electrons correspond to secondaries coming from the cathode and accelerated at the full energy (nearly eV_d)

$$S(\epsilon) = \frac{J_s}{e} \frac{G(\epsilon)}{V_p}$$

Loss term for electrons defined as the sum of a recombination term and a diffusion one similar to Bohm diffusion ($\propto 1/B$)

$$L(\epsilon) = L_R(\epsilon) + L_D(\epsilon)$$

Kinetic equations for excited states

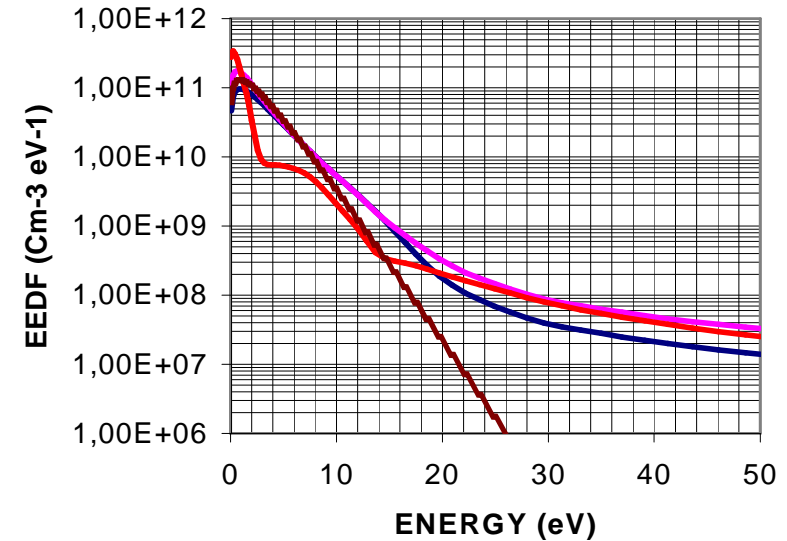
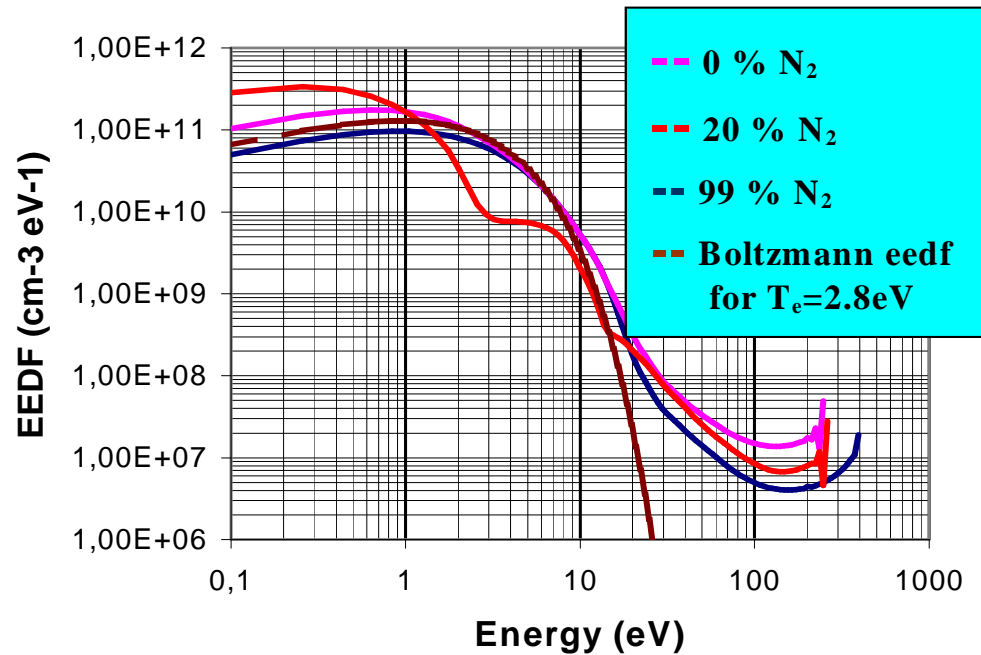
Collisional-radiative model

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j \neq i} n_e n_j C_{ji}^e + \sum_{j > i} n_j A_{ji} - n_i \left[n_e \sum_{j \neq i} C_{ij}^e + n_e C_i^e + \sum_{j < i} A_{ji} + k_p \sum_j n_j + \frac{D_i}{\Lambda^2} \right]$$

Comparison with Optical Emission spectroscopic results :

- Analysis of buffer gas and sputtered vapour lines
- specific case of reactive sputtered & analysis of lines emitted by the reactive gas (oxygen, nitrogen,...)

EEDF for Ar/N₂ discharge.



EEDF for the glow of a magnetron discharge in Ar/N₂ mixture for various N₂ partial pressures. Discharge voltage and current were taken from experiment [Debal et al, PSST 1998].

Note the high energy tail of the EEDF compared with a Maxwell EEDF.

Reactive magnetron discharges

Presence of instabilities & hysteresis effects

- due to interactions of reactive species with electrodes,
- substrate and walls play a major role (low pressure conditions)

The consumption of reactive species on the cathode, the substrate and walls induces changes in :

- the gas phase composition,
- the composition of deposited films
- the sputtering of the target
- the secondary emission coefficient,
- the discharge characteristics and stability



Modelling of reactive magnetron discharges

Berg et al model (S Berg et al, JVSTA 5, 202 (1987); JAP, 63, 887 (1988))

- ✓ Use of **coverage fraction** for cathode, θ_T , and substrate+walls, θ_S [, θ_W]

Main assumptions :

- ✓ Sputtering by **buffer gas ions** hitting the cathode
- ✓ **Sticking** (chemisorption) of sputtered metallic and reactive species on the cathode and substrate+walls

Balance of reactive species in the discharge chamber : inlet gas flowrate, consumption on cathode, substrate & walls, pumping speed.

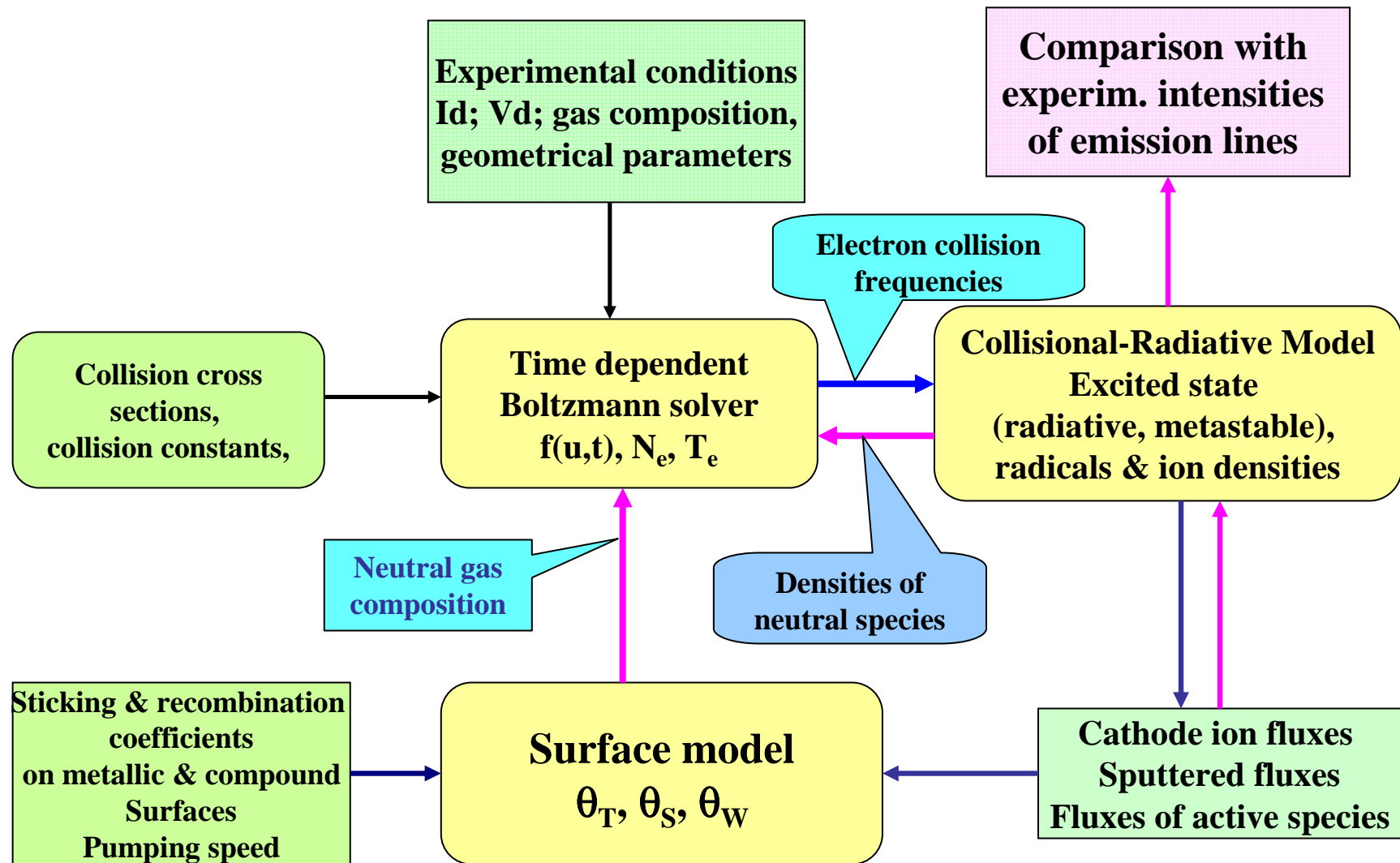
This model permits to explain and fit the hysteresis curves,

but ... it is limited to low partial pressure of the reactive gas :

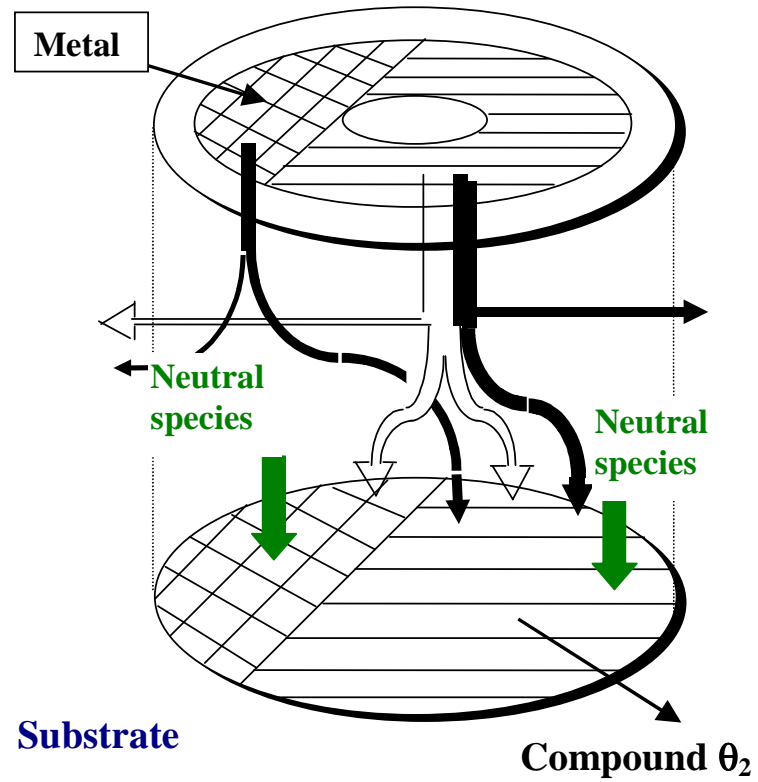
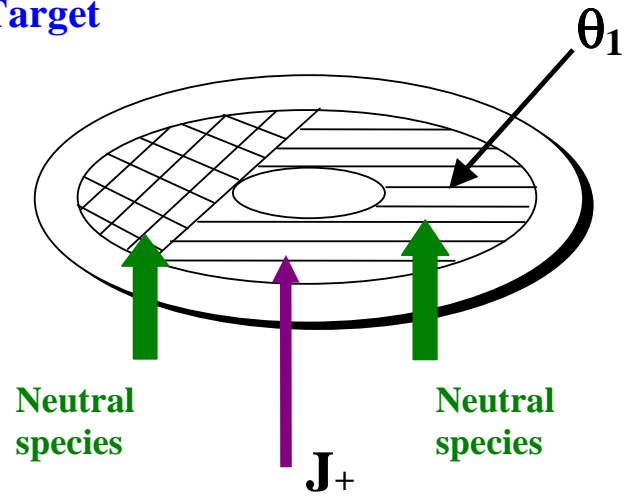
- no influence of reactive ions on the sputtering
- the dissociation is not considered : no difference for sticking between radicals and parent molecules



Collisional Radiative Model for reactive plasma



Target



Basic assumptions & eqs I

The fractional coverage of AlN on the cathode is given by

$$\theta_c = N_c^{AlN} / N_c^{tot}$$

where N_c^{AlN} is the number of AlN sites and N_c^{tot} is the total number of sites on the cathode

Kinetic equation for the number of AlN sites on the cathode

$$\frac{dN_c^{AlN}}{dt} = \left(\sum_i \Phi_i \alpha_i^c \eta_i \right) S_{pul} (1 - \theta_c) - \left(\sum_j \Phi_j^+ \gamma_j^{AlN} \right) S_{pul} \theta_c$$

where Φ_j^+ is the flux of j -ions at the cathode Ar^+ , Ar^{2+} , N_2^+ , N^+ and Al^+

Φ_i is the thermal flux of the reactive neutral species i

α_i^c is the sticking-reaction coefficient

γ_j^{Al} and γ_j^{AlN} are the sputtering yields

See e.g. F Debal et al , PSST **10**, 30-37 2001



Basic assumptions & eqs II

Here, we treat the stationary case, i.e. the left-hand side of the kinetic equation is equal to zero. One then obtains

$$\theta_c = \left[1 + \frac{(\sum_j \Phi_j^+ \gamma_j^{AIN})}{(\sum_i \Phi_i \alpha_i^c \eta_i)} \right]^{-1}. \quad (5)$$

For other surface, substrate and walls :

- **Specific case of nitrogen, the sticking of N₂ on metallic (Al) sites can be considered as low compared to that of N**
- **this assumption is different for O₂ which is highly reactive**

Ion fluxes are inferred from Bohm criterion, for instance

$$\Phi_{Ar^+} = [Ar^+](kT_e/m_i)^{1/2}$$

in which $[Ar^+]$ is the Ar^+ density in the plasma deduced from the collisional–radiative model, m_i is the Ar^+ ion mass and is T_e the electron temperature deduced from the low-energy part of the EEDF which is calculated through the Boltzmann equation.

Basic assumptions & eqs. III

Sputtering of Al and AlN by ions, ex. for Ar⁺

$$\left. \frac{d[\text{Al}]}{dt} \right|_{\text{Al Sput}} = \Phi_{\text{Ar}^+} (1 - \theta_c) \gamma_{\text{Ar}^+}^{\text{Al}} \frac{S_{\text{pul}}}{V_p}$$

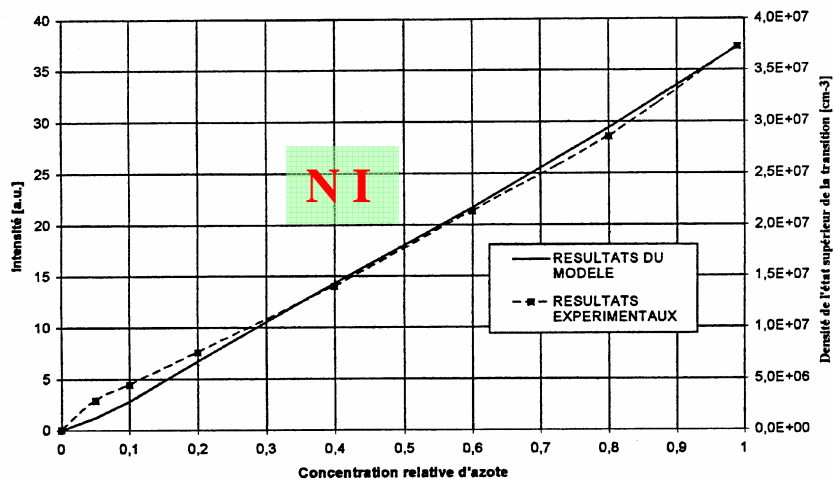
$$\left. \frac{d[\text{Al}]}{dt} \right|_{\text{AlN Sput}} = \left. \frac{d[\text{N}]}{dt} \right|_{\text{AlN Sput}} = \Phi_{\text{Ar}^+} \theta_c \gamma_{\text{Ar}^+}^{\text{AlN}} \frac{S_{\text{pul}}}{V_p}$$

$$\frac{d[\text{Ar}]}{dt} = - \frac{d[\text{Ar}^+]}{dt} = \Phi_{\text{Ar}^+} \frac{S_{\text{pul}}}{V_p}$$

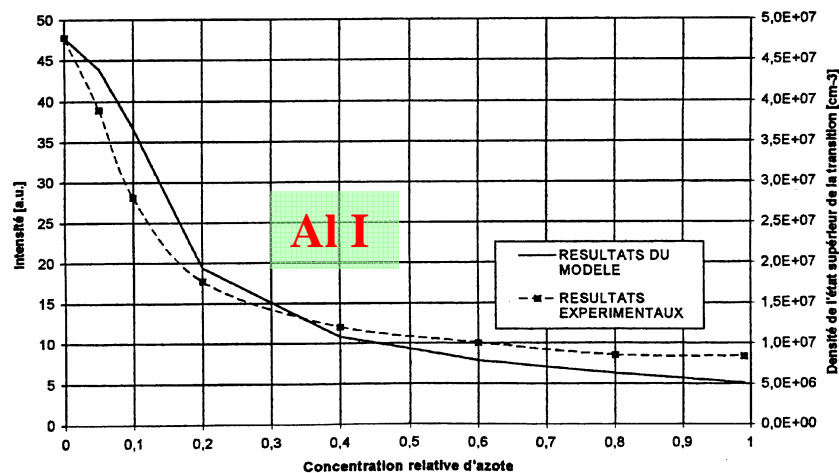
Balance of neutral reactive species in the plasma

$$\begin{aligned} \frac{d[N_i]}{dt} &= - \frac{P_i}{(2\pi m_i k T_g)^{1/2}} (1 - \theta_c) \alpha_i^c \frac{S_{\text{pul}}}{V_p} \\ &= - \frac{(P_{\text{tot}} [N_i] / [N_{\text{tot}}])}{(2\pi m_i k T_g)^{1/2}} (1 - \theta_c) \alpha_i^c \frac{S_{\text{pul}}}{V_p} \end{aligned}$$

Emission de N en fonction de concentration relative d'azote



Emission de Al en fonction de concentration relative d'azote



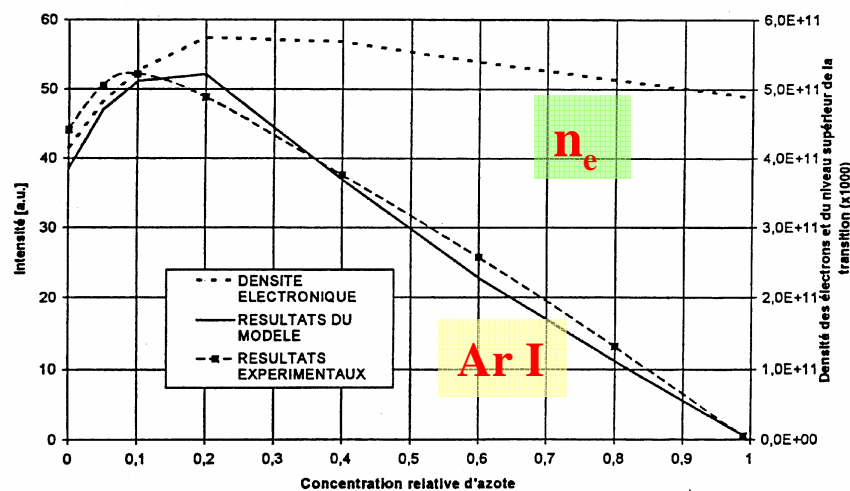
Magnetron discharge in Ar/N₂ with Aluminum target

Influence of N₂ partial pressure.

Comparison between model and OES experimental results

F Debal et al PSST (1998) et PSST (2001)

Emission de Ar en fonction de la concentration relative d'azote



Conclusions

Le développement d'un modèle collisionnel radiatif pour les plasmas non thermiques n'est pas immédiat

Un MCR peut fortement contribuer à la compréhension des mécanismes qui interviennent dans les décharges, à l'interprétation des résultats expérimentaux et la validation d'hypothèses et en rejeter d'autres

Il peut constituer une base essentielle pour l'optimisation des procédés plasmas