



HAL
open science

Etude des plasmas micro-ondes pulsés CH₄-H₂ en vue de l'optimisation de la croissance de films de diamant : Application à la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface

Tarek Lamara

► **To cite this version:**

Tarek Lamara. Etude des plasmas micro-ondes pulsés CH₄-H₂ en vue de l'optimisation de la croissance de films de diamant : Application à la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2004. Français. NNT : 2004NAN10187 . tel-01746736

HAL Id: tel-01746736

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746736>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Faculté des Sciences & Techniques

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale EMMA
Département de Formation Doctorale POEM

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

Spécialité : PLASMA-OPTIQUE-ELECTRONIQUE & MICROSYSTEMES

par **Tarek LAMARA**

**Etude des plasmas micro-ondes pulsés $\text{CH}_4\text{-H}_2$ en vue de
l'optimisation de la croissance de films de diamant.
Application à la réalisation de dispositifs à ondes
acoustiques de surface**

Soutenue publiquement le 21 juin 2004 devant la commission d'examen :

Président :	M. M. MOISAN	Professeur Titulaire à l'Université de Montréal (Canada)
Rapporteurs :	M ^{me} C. BOISSE-LAPORTE	Chargée de Recherche au CNRS, Université Paris XI. Orsay
	M. M. A. DJOUADI	Professeur à l'Université de Nantes
Examineurs :	M. M. REMY	Directeur de Recherche au CNRS, U.H.P. Nancy I (Directeur de thèse)
	M. J. BOUGDIRA	Professeur à l'U.H.P. Nancy I
	M. D. DUDAY	Senior Scientist au CRPGL (Luxembourg)
Invités :	M. M. BELMAHI	Maître de Conférences à l'U.H.P. Nancy I
	M. P. ALNOT	Professeur à l'U.H.P. Nancy I

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

A mes parents

Mes frères et sœurs

A mes meilleurs amis

Remerciements

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisée au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) à l'université Henri Poincaré NANCY I.

J'exprime ma profonde reconnaissance, tout d'abord, à Messieurs les Professeurs **Michel REMY** et **Jamal BOUGDIRA** ainsi qu'à Monsieur **Mohammed BELMAHI** qui ont su encadrer et diriger mes travaux de recherche depuis le DEA jusqu'à la fin de la thèse. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée en m'accordant une grande autonomie.

Je tiens à remercier Messieurs les Professeurs, **Michel FABRY** et **Bernard WEBER** respectivement ancien et directeur actuel du LPMIA, pour m'avoir successivement accueilli au sein du laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements également aux rapporteurs Madame **Caroline BOISSE-LAPORTE** et Monsieur le Professeur **Mohamed Abdou DJOUADI** qui ont accepté avec enthousiasme de juger ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

J'exprime ma plus profonde gratitude à Messieurs le Professeur **Michel MOISAN** qui m'a fait l'honneur de présider la commission d'examen et **David DUDAY** qui a bien voulu examiner ce travail et pour sa participation à mon jury. Bien entendu, je n'oublie pas Monsieur le Professeur **Patrick ALNOT** qui malgré ses contraintes de disponibilité a accepté de faire partie du jury ainsi que pour ses encouragements pendant toute la période de la thèse.

Je remercie tout particulièrement Messieurs **Robert HUGON** et le Professeur **Omar ELMAZRIA** qui ont toujours su me consacrer un peu de leur temps, me guider et me conseiller dans ma rédaction, j'ai bénéficié de leur soutien à travers nos discussions très enrichissantes.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur **Gérard HENRION** pour l'aide qu'il m'a apportée sur le plan technique et scientifique et particulièrement sur les réglages délicats du laser.

J'ai apprécié l'aide que m'ont apporté Messieurs **Jean-Luc BRIANÇON** et **Jean-François PAUTEX** lors de leurs interventions efficaces sur des problèmes informatiques et électroniques. Je les remercie aussi pour le soutien et la sympathie qu'ils m'ont manifestée.

Que messieurs **Laurent LEBRIZOUAL** et **Laurent BOUVOT** trouvent également mes sincères remerciements et reconnaissances pour leur forte contribution grâce à leur savoir-faire pour la réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW.

Je remercie bien sûr mes collègues de l'atelier Messieurs **Dominique MULOT**, **Jean-George MUSSOT** (LPM) et **Philippe MARTINEZ** pour leur aide précieuse dans la fabrication et la réparation des pièces indispensables à mes expériences. Je les remercie infiniment pour leur aide logistique et leur disponibilité nos secrétaires Mesdames **Nathalie TURKI** et **Sophie KLEIN**.

Je n'oublie pas l'importance des travaux de caractérisation de mes échantillons de diamant grâce à des collaborations respectives de Messieurs le professeur **Patrice BOURSON** du LMOPS Supelec-Metz et **Fabien BENEDIC** du LIMHP Paris-13 par la spectroscopie Raman, Monsieur **Alain KOHLER** et Madame **Jacqueline JOFFRAIN** du service commun d'analyse par sonde électronique de l'UHP par la Microscopie Electronique à Balayage MEB, et Madame **Nabila MALOUFI** par la Microscopie à Force Atomique AFM, sans oublier Monsieur **Pierre RENARD** pour les caractérisations électriques.

Tous les collègues qui, par leur disponibilité et leur bonne humeur, leurs conseils et leur richesse scientifique, m'ont apporté beaucoup, en particulier : **Brice VINCENT**, **Thomas EASWARAKHANTAN**, **Badreddine ASSOUAR** et **Frédéric SARRY** merci à tous.

Tout le long de mon travail de thèse, j'ai bénéficié de leur soutien à travers des discussions, des travaux en commun, de lecture, mais aussi à travers des conditions de travail favorables qu'ils ont créés au sein du laboratoire, je remercie l'ensemble des **personnels** et des **doctorants** du laboratoire ainsi que mes meilleurs amis en particulier **Khaled CHETEHOUNA**, **Mohamed HABOUSSI** et **Kader AKHENAK**.

Enfin, je remercie très chaleureusement mes frères **Faudil** et **Hassen** pour leur soutien inconditionnel de toujours.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex



Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Bibliographie	6
Chapitre I Le diamant CVD : propriétés et méthodes de croissance	7
I.1. Structures cristallines du carbone	9
I.1.1. Graphite	9
I.1.2. Diamant	10
I.1.3. Fullerènes	10
I.1.4. Nanotubes de carbone	11
I.2. Le diamant du point de vue thermodynamique	12
I.2.1. Diagramme de phase du carbone	12
I.2.2. Diagramme de phase ternaire C-H-O	14
I.3. Propriétés du diamant	15
I.4. Applications potentielles du diamant	19
I.5. Synthèse du Diamant	22
I.5.1. Introduction	22
I.5.2. Méthodes de nucléation	25
I.5.2.1. Abrasion ultrasonique	25
I.5.2.2. Polissage mécanique	26
I.5.2.3. Chimique (gravure humide)	26
I.5.2.4. Nucléation assistée par polarisation	26
I.5.2.5. Discussion	27

I.5.3. Procédés de croissance des films de diamant -----	28
I.5.3.1. Décharge DC -----	29
I.5.3.2. Filament chaud (HFCVD) -----	29
I.5.3.3. Plasma micro-onde MPACVD -----	30
I.5.3.3.1. Guide d'onde résonant -----	30
I.5.3.3.2. Cavité résonante -----	31
I.5.3.3.3. Onde de surface -----	32
I.5.3.3.4. Réacteur ECR -----	33
I.5.3.4. Ablation Laser du Graphite -----	34
I.6. Bilan de savoir-faire du LPMIA -----	35
I.6.1. Préparation de substrat du silicium -----	36
I.6.2. Mélanges gazeux -----	37
I.6.3. Plasmas pulsés -----	39
I.6.4. Espèces clés à diagnostiquer -----	40
I.6.5. Applications développées au LPMIA -----	41
I.6.5.1. Dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) -----	42
I.6.5.2. Dispositifs à onde acoustique de surface à base de diamant -----	42
I.7. Conclusion -----	44
Bibliographie I -----	45
<i>Chapitre II Dispositif expérimental et contrôle du procédé -----</i>	49
II.1. Introduction -----	51
II.2. Le réacteur et son environnement -----	52
II.2.1. Nouveau générateur micro-onde pulsé -----	55
II.2.2. Antenne refroidie -----	55
II.2.3. Porte-échantillon refroidi -----	56
II.3. Contrôle du procédé -----	57
II.3.1. Mesure de la température du substrat par pyrométrie différentielle -----	57
II.3.2. Contrôle de la température du substrat -----	60
II.3.3. Contrôle d'étanchéité et du temps de résidence du gaz -----	62
II.3.4. Zone de stabilité du plasma -----	63

II.3. Moyens de diagnostic du plasma	65
II.3.1. Spectroscopie optique d'émission OES	65
II.3.2. Spectroscopie optique résolue dans le temps TROES	67
II.3.3. Technique du double pulse TDP	69
II.3.3.1. Principe de la technique TDP	69
II.3.3.2. Mise au point de la technique TDP	70
II.3.3.3. Problèmes techniques de la méthode TDP	72
II.3.3.3.1. Choix de la durée de la post-décharge	72
II.3.3.3.2. Choix de la durée du pulse de diagnostic	74
II.3.3.3.3. Détermination de la valeur mesurée	75
II.3.4. Fluorescence induite par laser LIF	75
II.3.4.1. Fluorescence Induite par Laser à deux photons	76
II.3.4.2. Montage expérimental	77
II.4. Méthodes de caractérisation du diamant	78
II.4.1. Spectroscopie Raman	78
II.4.3. Microscopie électronique à balayage MEB	82
II.4.4. Microscopie à force atomique AFM	83
II.4.5. Profilométrie	85
II.4.6. Caractérisation électrique	85
II.5. Conclusion	86
Bibliographie II	87

Chapitre III Diagnostic des plasmas micro-ondes CH_4-H_2 en régimes continu et pulsé

89

III.1. Introduction	91
III.1.1. Rappel des conditions expérimentales	91
III.1.2. Mesure de température par élargissement Doppler	92
III.1.2.1. Profil des Raies spectrales (Elargissement)	92
III.1.2.2. Elargissement Doppler	92
III.1.2.3. Mesure de température par élargissement Doppler de H_α	94
III.1.2.4. Mesure de température par effet Doppler de H_α étalonné avec D_α (deutérium)	96

III.2. Etude spectroscopique du plasma en régime continu -----	99
III.2.1 Mesure de densité de puissance -----	99
III.2.2. Etude de la distribution spatiale de l'émissivité du plasma-----	101
III.2.3. Variations de densité d'hydrogène atomique-----	105
III.2.4. Variations de la température du gaz en plasma continu-----	108
III.3. Etudes spectroscopiques du plasma en régime pulsé -----	109
III.3.1. Etude théorique -----	110
III.3.1.1. Rappels de la cinétique-----	110
III.3.1.2. Mécanismes de perte de l'hydrogène atomique dans la post-décharge -----	111
III.3.1.2.1. Pertes en volume -----	111
III.3.1.2.2. Pertes sur la paroi -----	112
III.3.1.2.3. La densité critique-----	113
III.3.1.3. Mécanismes de création et de perte de H-atomique dans la décharge -----	115
III.3.2. Etude expérimentale -----	117
III.3.2.1. Influence de la fréquence -----	118
III.3.2.2. Influence du rapport cyclique -----	119
III.3.2.2.1. Résultats TROES du rapport cyclique-----	120
III.3.2.2.2. Résultats LIF du rapport cyclique sur H-atomique -----	124
III.3.2.3. Influence de la durée de post-décharge -----	126
III.3.2.3.1. Etude par la technique TROES-----	127
III.3.2.3.1. Etude par LIF sur l'hydrogène atomique-----	130
III.3.2.4. Etude des longues post-décharges -----	131
III.3.2.4.1. Etude par la technique de double pulse TDP -----	132
III.3.2.4.1.1. Limitation de la technique -----	132
III.3.2.4.1.2. Evolution des espèces dans la post-décharge par TDP-----	133
III.3.2.4.2. Etude des longues post-décharges par TROES -----	135
III.3.2.4.2.1. Evolution des espèces dans la décharge-----	135
III.3.2.4.2.2. Evolution des espèces dans la post-décharge-----	136
III.3.2.4.3. Etude de H-atomique dans les longues post-décharges -----	137
III.3.2.4.4. Evolution de la température de gaz dans la post-décharge -----	139
III.3.2.4.5. Analyse et discussion -----	140
III.4. Conclusion -----	145
Bibliographie III -----	147

<i>Chapitre IV</i>	<i>Optimisation du procédé de croissance du diamant en plasmas</i>	
	<i>continu et pulsé</i>	<i>-----149</i>
IV.1.	Introduction	----- 151
IV.2.	Meilleurs résultats obtenus en plasma continu	----- 152
IV.2.1.	Avantages de travailler à forte puissance	-----152
IV.2.2.	Effet du méthane	-----153
IV.2.3.	Effet de l'azote	-----158
IV.3.	Ouverture sur les plasmas pulsés	----- 163
IV.3.1.	Comparaison continu-pulsé	-----164
IV.3.2.	Stratégie d'optimisation des paramètres temporels	-----165
IV.3.3.	Etude de l'effet des paramètres temporels	-----166
IV.3.3.1.	Effet de la fréquence (taux de répétition)	-----167
IV.3.3.2.	Effet du rapport cyclique	-----170
IV.3.3.3.	Effet de la durée de la post-décharge	-----173
IV.4.	Corrélations entre les caractéristiques des films et les paramètres de dépôt	----- 175
IV.4.1.	Corrélation avec la densité de l'hydrogène atomique	-----176
IV.4.2.	Interprétation des résultats obtenus par la technique TDP	-----176
IV.4.3.	Définition des paramètres d'optimisation	-----178
IV.5.	Conclusion	----- 180
	Bibliographie IV	----- 181
<i>Chapitre V</i>	<i>Réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface à base</i>	
	<i>de diamant</i>	<i>-----183</i>
V.1.	Introduction	----- 185
V.1.1.	Principe	-----185
V.1.2.	Structures multicouches d'un SAW	-----186
V.2.	Dispositif SAW à base de diamant	----- 186
V.2.1.	Structures multicouches « ZnO/Diamant »	-----187

V.2.2. Caractéristiques recherchées -----	188
V.2.2.1. Problème de résistivité-----	189
V.2.2.2. Problème de rugosité-----	190
V.3. Des solutions pour réduire la rugosité-----	191
V.4. Planarisation -----	192
V.4.1. Procédé de planarisation -----	192
V.4.1.1. Dépôt de Carbone amorphe-----	192
V.4.1.2. Gravure des dépôts-----	193
V.4.4. Analyses par AFM et MEB -----	193
V.4.5. Conclusion -----	196
V.5. Dépôt et polissage du film piézoélectrique -----	196
V.5.1 Dépôt et polissage d'une couche de ZnO-----	196
V.5.2. Analyse AFM et MEB -----	197
V.5.3. Elaboration d'un dispositif SAW d'une structure multicouches « ZnO / Diamant / Si » -----	197
V.5.4. Caractérisation du dispositif SAW -----	199
V.5.5. Conclusion -----	199
V.6. Réalisation de couches de diamant autosupportées -----	199
V.6.1. Motivations -----	200
V.6.2. Méthode originale d'élaboration -----	200
V.6.3. Problème technologique -----	202
V.6.4. Analyse par AFM -----	203
V.6.3. Réalisation du dispositif SAW sur la face de nucléation -----	204
V.6.5. Caractérisation du dispositif ZnO/IDT/Diamant autosupporté-----	207
V.6.6. Conclusion -----	209
V.7. Conclusion et perspectives -----	209
Bibliographie V-----	211
Conclusion Générale -----	213

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Introduction
générale

Le diamant est un matériau qui fascinait depuis longtemps les scientifiques et les industriels. Il est doté d'une combinaison unique de propriétés physico-chimiques exceptionnelles : une extrême dureté mécanique, une large bande de transparence optique [Field 1992], un isolement électrique parfait tout en possédant la meilleure conductivité thermique et enfin, il présente une résistance inégalée aux attaques chimiques et au rayonnement [Spears 1994]. Sa rareté dans la nature et son coût prohibitif, ont incité les scientifiques à la recherche de nouveaux moyens permettant l'élaboration de diamant synthétique.

Les premières tentatives de synthèse de diamant remontent au milieu des années 50 quand les principales idées sont développées, en particulier par *Bundy* [Bundy 1955]. Mise au point par des américains à la même époque, la production de diamant synthétique a été réussie par un procédé de cristallisation à partir de solvants métalliques du carbone dans les conditions de stabilité thermodynamique du diamant, opérant à haute température-haute pression (HT/HP). L'émergence des technologies de dépôt de diamant synthétique par procédés CVD (Chemical Vapour Deposition) fonctionnant à basse pression-basse température a permis une véritable révolution en ouvrant de multiples champs d'applications utiles réalisables, elles ont été mises au point par les soviétiques regroupés depuis 1956 autour de *Deryaguin* et *Spitsyn* de l'Institut de Chimie-Physique de Moscou. Vers les années 70, ils ont pu obtenir du diamant sous forme pure grâce à l'emploi d'hydrogène atomique en tant que « solvant » du graphite résiduel [Deryaguin 1974-1975-1976]. Leurs résultats excitaient la curiosité de chercheurs japonais, notamment *S. Matsumoto* et *Y. Sato* du NIRIM [Matsumoto 1982], qui proposaient l'utilisation de réacteurs à plasma pour produire l'hydrogène atomique, dès 1982. Ils ont démontré la faisabilité du procédé de dépôt de diamant dans des conditions dites « métastables » à des vitesses suffisantes de dépôt pour entrevoir un transfert industriel. Depuis plus de vingt ans, le diamant a fait son apparition sous forme de couches minces. En effet, la force du procédé de dépôt chimique en phase vapeur « CVD » réside dans la souplesse et la possibilité de déposer des films de diamant sur des substrats de grande taille et des surfaces de diverses formes, ce qui constitue un énorme avantage sur le diamant naturel.

Parmi les meilleurs procédés (CVD) de synthèse de diamant on trouve celui assisté par plasma micro-onde (MPACVD) qui présente les avantages de la stabilité, de la reproductibilité et de son homogénéité. Cependant, le dépôt des couches minces par ces méthodes demeure un procédé lent avec des vitesses de dépôt qui ne dépassent pas quelques microns par heure. Les recherches, destinées à optimiser particulièrement les techniques MPACVD, ont porté sur l'amélioration de la pureté chimique des films de diamant et sur la vitesse de croissance, suscitant en conséquence un grand intérêt

auprès de la communauté industrielle. Des réacteurs utilisant l'excitation micro-onde ont alors été développés, parmi eux, deux ont été retenus pour la fabrication industrielle: le réacteur ASTeX [Bachmann 1988] et le réacteur ellipsoïdal proposé par Koidl [Füner 1999]. L'optimisation du procédé de croissance des couches minces de diamant ne peut se faire qu'après une compréhension des mécanismes de base qui gouvernent la cinétique des espèces responsables du dépôt et de la gravure des couches de carbone sur divers types de substrats.

La majorité des travaux d'optimisation ont été effectués en plasmas permanents. Depuis 1994, quelques équipes de chercheurs ont déposé des couches de diamant en plasmas pulsés. Dans ce mode de fonctionnement, la puissance est appliquée périodiquement en commandant le générateur micro-onde avec un signal en forme de créneaux. La plus part de ces équipes ont montré que l'utilisation de plasmas pulsés permettait d'augmenter la vitesse de croissance ou d'améliorer la qualité chimique des films par rapport aux plasmas continus [Noda 1994], [Ring 1994], [Hatta 1996], [Mankelevich 1996], [Chatei 1997], [Khacahn 1999], [Duten 2000] & [DePoucques 2000].

L'utilisation des plasmas en mode pulsé s'avère plus compliquée, par rapport au mode continu, compte tenu des variations temporelles de la densité d'espèces et de la température du gaz. Ce travail se situe dans la continuité des études menées précédemment au laboratoire, effectuées à faible puissance utilisant un plasma pulsé et un mélange gazeux H_2-CH_4 dans un petit réacteur tubulaire [Chatei 1997] & [Depoucques 2000] et utilisant un plasma continu H_2-CH_4 dans un grand réacteur métallique d'une configuration proche de type ASTeX [Bénédic 2000]. L'axe du travail de cette thèse concerne l'étude des plasmas micro-ondes par divers moyens de diagnostic, par spectroscopie d'émission résolue et non résolue dans le temps et par la technique de « double pulse » et la fluorescence induite par Laser (LIF) dans un réacteur de dépôt de diamant par plasma micro-onde moyenne pression, forte puissance, fonctionnant en régime continu ou pulsé.

L'exposé des travaux se répartit en cinq chapitres dans lesquels nous allons détailler notre étude comme suit :

Dans un premier chapitre, nous rappelons l'historique, les propriétés et les applications potentielles du diamant CVD. En ce qui concerne le procédé CVD, nous décrivons brièvement les méthodes de nucléation et de croissance les plus couramment utilisées. Ensuite, nous présentons un bilan de savoir-faire du LPMIA concernant l'optimisation de la croissance et les applications qui en découlent.

Le chapitre suivant présente le réacteur de dépôt et son environnement et quelques opérations permettant le contrôle du procédé. Nous détaillons également les différentes méthodes employées pour la caractérisation des plasmas, tels que la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps, la fluorescence induite par laser, la technique du double pulse et les principes, les difficultés et les modes d'exploitation de chaque technique. Ensuite, nous présentons les moyens utilisés pour l'analyse des couches de diamant déposées, à savoir la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la profilométrie, la spectroscopie Raman et les caractérisations électriques.

Le troisième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude théorique et expérimentale des plasmas micro-ondes à haute puissance en régimes continu et pulsé dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Une attention particulière est portée sur les processus de création et de perte des espèces actives pour le dépôt dans différentes phases de la décharge, les mécanismes de diffusion des espèces et le rôle du refroidissement du gaz au cours de la post-décharge, l'évolution de la concentration relative des espèces actives pour le dépôt (H, CH et C_2). Nous comparons les techniques de caractérisation les plus couramment utilisées afin de vérifier leur validité en plasma micro-onde pulsé. En particulier, nous observons en longue post-décharge les évolutions temporelles de l'espèce responsable de la gravure (H), de celles représentatives des radicaux responsables de la formation du graphite (C_2) et du diamant (CH).

Le quatrième chapitre va être consacré dans un premier temps à l'optimisation des paramètres expérimentaux de dépôt particulièrement la composition gazeuse en plasma continu $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$. Deuxièmement, nous étudierons l'influence des paramètres temporels prépondérants dans le procédé de synthèse du diamant en plasma micro-onde pulsé : la fréquence, le rapport cyclique et la durée de post-décharge, sur les propriétés des couches de diamant (qualité et épaisseur). En couplant ces résultats avec ceux du chapitre précédent, nous utilisons les mesures réalisées en longues post-décharges pour valider et justifier celles effectuées dans les conditions de dépôt. Nous en déduisons par la suite les conditions expérimentales optimales et les corrélations entre les caractéristiques du plasma et celles du dépôt. L'objectif final de cette étude est de mettre en évidence les effets bénéfiques du mode pulsé sur la synthèse des couches de diamant.

Dans le dernier chapitre, nous allons aborder quelques aspects technologiques des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) réalisés au laboratoire, qui sont basés sur la grande vitesse de propagation du son dans le diamant. Ces études vont amener finalement à la réalisation originale d'un dispositif SAW à base de « ZnO/Diamant » de bonnes performances.

Dans la conclusion, nous évaluerons les perspectives ouvertes par ces résultats, tant sur les études de diagnostic que sur l'élaboration de diamant de bonne qualité et les applications qui en découlent.

Bibliographie

- [Bachmann 1988] P. K. Bachmann, W. Drawel, D. Knight, R. Weimer and R. Messier, *Diamond & Diamond-Like Materials Synthesis, Extended Abstracts, Pittsburgh, (1988).*
- [Bénédic 2000] F. Bénédic, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).*
- [Bundy 1955] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.J. Wentorf, *Nature*, 176 (1955) 51.
- [Chatei 1997] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, *Surf. & Coat. Technol.* 98 (1997) 1013.
- [DePoucques 2000] L. De Poucques, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).*
- [Deryagin 1974] B.V. Deryagin and D. V. Fedosayev, *Sov. Phys. Dokl.* 18 (1974) 771.
- [Deryagin 1975] B.V. Deryagin and D. V. Fedosayev, *Sci. Amer.* 233 (1975) 102.
- [Deryagin 1976] B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Kleshkov, A. E. Gorodetskii, et al. *Sov. Phys. Dokl.* 21 (1976) 676.
- [Duten 2000] X. Duten, *Thèse de l'Université Paris XI Orsay (2000).*
- [Field 1992] J. E. Field, "The properties of natural and synthetic diamond" Academic press, Harcourt Brace Jovanovich, publisher 1992.
- [Füner 1999] M. Füner, C. Wild, P. Koidl, *Surf. & Coat. Technol.* 116-119 (1999) 853.
- [Hatta 1996] A. H. Suzuki, K. Kadota, H. Makita, T. Ito, A. Hiraki, *Plas. Sour. Sci. Tech.*, 5 (1996) 235.
- [Khachan 1999] J. Khachan, D. Gardner, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6576.
- [Mankelevich 1996] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin and S. V. Kostyuk, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 964.
- [Matsumoto 1982] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 3106.
- [Noda 1994] M. Noda, H. Kusakabe, K. Taniguchi, S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 4400.
- [Ring 1994] Z. Ring, T. D. Mantei, S. Tlali and H. E. Jackson, *J. Vac. Sci. Tech* 13 (1994) 1617.
- [Spears 1994] K. E. Spears and J. P. Dismukes, "Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology", Wiley-Interscience Publication, 1994.

CHAPITRE I

Le diamant CVD : propriétés et méthodes de croissance

I.1. Structures cristallines du carbone

On connaît depuis longtemps deux structures cristallines du carbone : le diamant et le graphite, récemment d'autres structures ont été découvertes telles que les fullerènes et les nanotubes du carbone, donnant au carbone une source riche de diverses structures. Les structures les plus connues sont représentées dans la figure I-1.

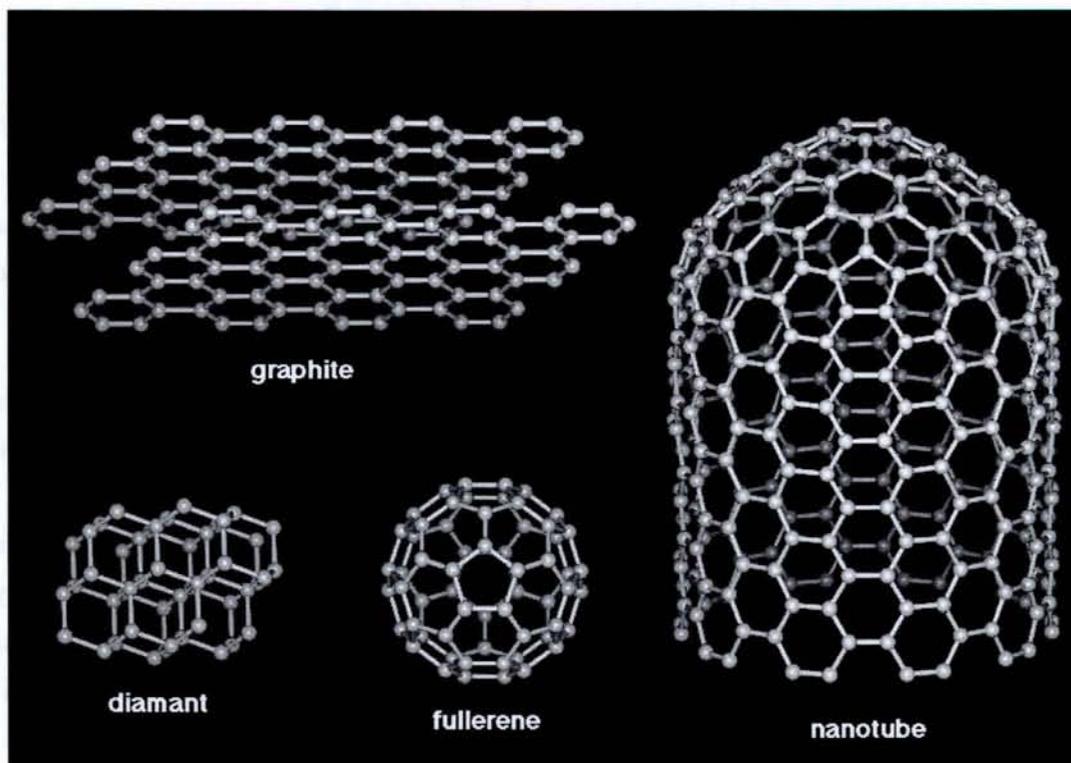


Figure I-1 : Quelques formes allotropes du carbones regroupées selon leurs structures cristallines [Smalley 2003]

I.1.1. Graphite

Le graphite dans son état naturel est un minéral noir friable utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de Chine, crayon à mine). L'utilisation la plus répandue du graphite (carbone noir) et d'un grand intérêt est celle de combustible. La réaction de combustion transforme le carbone graphite en dioxyde de carbone grâce à l'oxygène de l'air, avec un fort dégagement d'énergie. La phase de carbone graphite est thermodynamiquement prédominante à des pressions inférieures à 20000 atm (2 GPa).

Un plan de graphite isolé constitué d'hexagones s'appelle graphène, chaque atome de carbone est lié à trois atomes voisins par des liaisons triples faisant entre elles des angles de 120° [Figure I-1] (orbitales hybridées sp^2) qui sont contenues dans le même plan. Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de 1,42 Å.

Les atomes sont au contraire faiblement reliés aux atomes des plans voisins, et la distance entre plans d'hexagones (réseau hexagonal de paramètres $a = 2,46 \text{ \AA}$ et $c = 6,70 \text{ \AA}$) est de $3,4 \text{ \AA}$. On sait que le graphite est un solide très anisotrope quasi-bidimensionnel car les plans faiblement reliés glissent facilement les uns par rapport aux autres. La grande délocalisation des électrons dans le réseau implique une absorption totale de la lumière, d'où la couleur noire du graphite.

I.1.2. Diamant

Le diamant naturel est un minéral transparent, le plus dur qui soit et c'est seulement à la fin du 18^{ème} siècle qu'il a été identifié comme une forme cristalline du carbone par *Antoine Lavoisier* (1743-1794) et *Smithson Tennant* (1761-1814). La phase de carbone diamant est thermodynamiquement prédominante à des pressions supérieures à 50000 atm (5 GPa).

Dans le cas du diamant, les atomes de carbone sont organisés dans une structure de type cfc (cubique face centrée de paramètre $a = 3,57 \text{ \AA}$) avec la moitié des sites tétraédriques occupés par des atomes de carbone [Figure I-1], leur symétrie signe un solide dense et anisotrope. Chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes voisins disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier par des liaisons chimiques de type σ réparties dans les trois dimensions spatiales (orbitales hybridées sp^3). C'est une structure d'un réseau caractérisé par des liaisons fortes d'une distance entre atomes de $1,36 \text{ \AA}$. Cette structure a une densité d'un tiers plus forte que celle du graphite. Le diamant est un matériau isolant, ou semi-conducteur quand il est dopé, avec une grande bande interdite (5,5 eV).

I.1.3. Fullerènes

Découverte en 1985 par *Smalley*, *Curl* et *Kroto* (Prix Nobel de chimie 1996), la famille des fullerènes (en l'honneur à l'architecte américain *Buckminster Fuller*) représente la troisième forme allotrope du carbone après le graphite et le diamant.

Différente du diamant et du graphite, cette nouvelle phase a été mise en évidence à cette date, conséquence de recherches menées par des théoriciens dans les années 60-70, notamment par *David Jones*. De telles molécules avaient déjà été imaginées en 1966 dans la revue *New Scientist*, sous forme de molécule creuse formée d'un feuillet de graphite incurvé. D'autres avaient prévu la stabilité de la molécule C_{60} (notamment des chercheurs soviétiques avaient publié en 1973 la structure électronique du C_{60} , certains avaient essayé de la synthétiser), mais *Kroto* et *Smalley* apparemment avaient été les

premiers à découvrir dans des expériences qu'elle se formait spontanément lorsque de la vapeur de carbone se condense. Il s'agit de la famille des fullerènes, molécules constituées uniquement de carbone et qui ont la propriété remarquable de former des cages fermées. La plus connue est sans conteste le C_{60} dont l'aspect extérieur est bien illustré par un ballon rond de football [Figure I-1].

Géométriquement, cette molécule correspond à un icosaèdre tronqué, chaque atome de carbone étant situé à l'un des 60 sommets du polyèdre inscrit dans une sphère. Les 90 arêtes représentent les liaisons entre les atomes de carbone dont 30 sont doubles et 60 simples. Une des caractéristiques essentielles du C_{60} est l'existence de 12 pentagones qui n'ont jamais un coté commun entre eux.

I.1.4. Nanotubes de carbone

Bien d'autres molécules carbonées en forme de cage existent, comme le C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} ... toutes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone. Elles n'ont plus une forme de sphère mais obéissent toutes à la règle des 12 pentagones. Si l'on continue à faire grossir ces objets, on conçoit que la forme quasi-sphérique ne soit plus mécaniquement stable. Il faut alors introduire la notion de **tubes de carbone**.

Découverts en 1991 par le microscopiste japonais Sumio Iijima [Iijima 1991], les nanotubes de carbone sont constitués par une partie quasi-cylindrique formée par un plan de graphite enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par deux demi-fullerènes possédant chacun six pentagones [Figure I-1]. Les nanotubes ont un diamètre allant de 1 à 50 nm selon leur type, et une longueur de l'ordre du micromètre. La structure du nanotube de carbone est définie par un vecteur chiral qui s'exprime dans une base du feuillet de graphite (graphène), on peut donc aussi la définir par le diamètre du tube et son angle de chiralité. Cet angle détermine l'hélicité du nanotube [Guillard 2000]. Les propriétés physiques et électroniques des nanotubes de carbone de nos jours font l'objet d'un axe de recherche prioritaire.

Tous les fullerènes et les nanotubes de carbone sans défauts vérifient la règle des 12 pentagones. Cette règle est bien connue des mathématiciens sous le nom de théorème d'Euler, (démontré avant lui par Descartes). En effet, Euler avait démontré que des polyèdres se referment s'ils comportent exactement 12 pentagones et un nombre quelconque d'hexagones. La molécule C_{60} par exemple en forme de ballon de football comporte 20 hexagones et la molécule C_{70} qui semble en avoir 25, aurait la forme d'un ballon de rugby.

I.2. Le diamant du point de vue thermodynamique

I.2.1. Diagramme de phase du carbone

Le diagramme de phase du carbone présenté sur la figure I-2 établi par Bundy en 1955 [Bundy 1955], indique les domaines de stabilités en température et en pression des différentes phases du carbone. La stabilité thermodynamique d'une phase par rapport à une autre est liée directement à la notion d'énergie libre minimale. Certains domaines de stabilité thermodynamique correspondent à la formation de phases métastables au sein d'une phase stable (délimités par des lignes en pointillées). On en tire comme conclusion, notamment la possibilité de synthétiser du diamant métastable dans le domaine de stabilité du graphite.

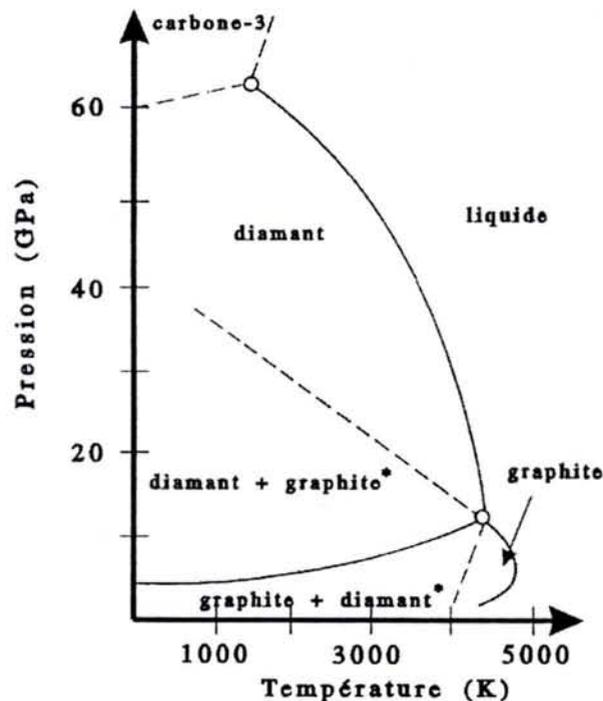


Figure I-2: Diagramme de stabilité thermodynamique des phases Pression-Température du carbone (*) phases métastables [Fedosayev 1989]

Les premières tentatives de production de diamant synthétique avec succès remontent aux années 50 par les américains [Bundy 1955]. En fait, ce procédé revient à reproduire en laboratoire les conditions qui prévalaient il y a deux milliards d'années, lors de la formation du diamant dans les profondeurs du manteau terrestre supérieur (200 à 300 km de profondeur), caractérisées par des fortes pressions et des hautes températures. Il fallut en fait attendre 1954, pour que la synthèse de diamant voit réellement le jour. Le procédé d'élaboration dans les conditions de stabilité

thermodynamique du diamant consiste dans la cristallisation du carbone à partir de solvants métalliques (catalyseurs) tels que le fer ou le nickel, opérant à haute pression statique (>15 GPa) et haute température (>1500°C), technique appelée ainsi HPHT. La primauté de ce succès sera revendiquée par une équipe suédoise de la firme ASEA qui avait produit, sans l'annoncer publiquement, des petits diamants, par une méthode identique dont le principe repose sur les différences de solubilité du graphite et du diamant au sein d'un flux métallique. En 1961, un procédé de transformation quasi-instantanée graphite-diamant de taille micronique via l'onde de choc créée par l'explosion d'une charge fut testée par les américains *De Carli* et *Jamieson*.

La difficulté de mise en œuvre et de contrôle du procédé ne permet de synthétiser que des cristaux comportant de grandes quantités d'impuretés, de forme aléatoire et de taille réduite, d'où des applications limitées à la production de poudres abrasives. Le bon choix des catalyseurs et le contrôle précis des champs de pression et de température ainsi que la géométrie de compression, peuvent affiner le procédé pour réaliser des cristaux de taille macroscopique avec moins d'impuretés. Cependant, cela ne permet pas d'élaborer des couches de diamant indispensables dans les applications en optique et en électronique.

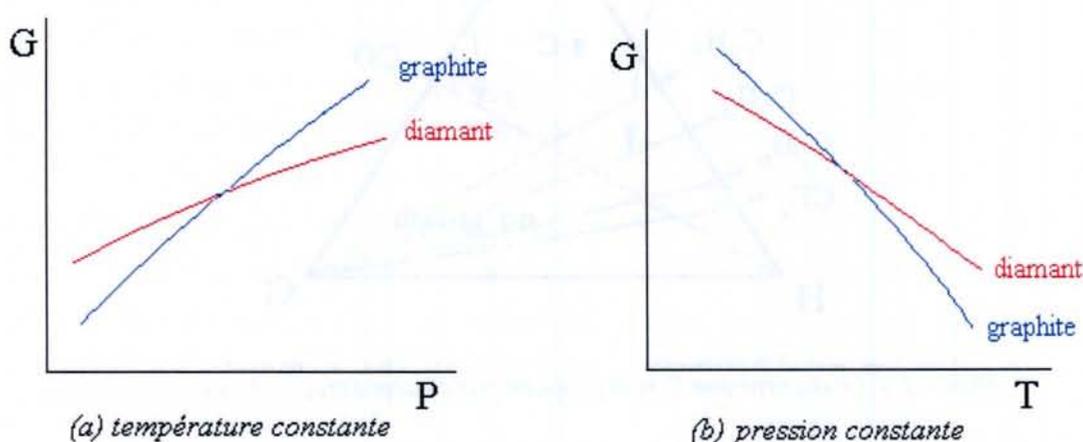


Figure I-3 : Diagramme de stabilité thermodynamique des phases carbone.
(a) à température constante. (b) à Pression constante. [Charlet 1999]

À une température constante donnée, la phase solide *diamant* du carbone est stable à haute pression, tandis que c'est la phase solide *graphite* qui est stable à basse pression. Sachant que l'état stable est celui correspondant à une énergie libre G minimale et que la variation de G avec la pression est le volume molaire de la phase (PdV). Le diagramme indique que le volume molaire du diamant est plus petit que celui du graphite, c'est-à-dire que le diamant est plus dense, plus compact que le graphite [Figure I-3-a].

À une pression constante donnée, c'est le diamant qui est stable à basse température. La variation de G avec la température est l'entropie molaire de la phase ($-TdS$), le diagramme indique que l'entropie du diamant est plus petite que celle du graphite, c'est-à-dire que le diamant est plus ordonné que le graphite [Figure I.3.b].

1.2.2. Diagramme de phase ternaire C-H-O

P. W. Bachmann [Bachmann 1991] a observé que pour toutes les expériences ayant pour objectif le dépôt des films de diamant, les rapports du carbone à l'hydrogène et à l'oxygène sont réduits à une région étroite (indiquée en rouge) du diagramme de phase ternaire [Figure I-4]. Il a même démontré le concept en prouvant que la croissance de diamant se produit sur la même gamme des rapports élémentaires, même lorsqu'on utilise deux mélanges de gaz chimiquement différents (éthylène + oxygène et acétone + oxygène) par différentes techniques de croissance (torche atmosphérique ou plasma micro-onde).

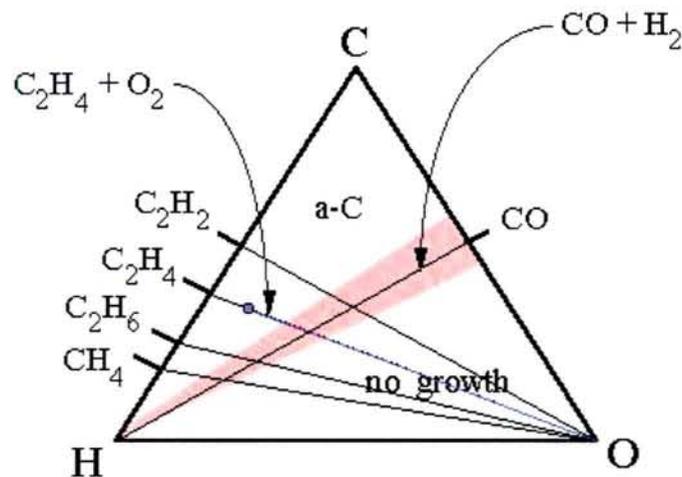


Figure I-4: Le diagramme C-H-O proposé par Bachmann [Bachmann 1991]

Sur la figure I-4, la zone où le dépôt du diamant peut apparaître est indiquée en rouge. Le point bleu représente l'acétone, tandis que la ligne bleue peut être décrite par les mélanges éthylène ou acétone et oxygène. Il n'y a pas de croissance de diamant en dessous de la zone étroite rouge, en raison d'une forte contribution de la gravure, tandis qu'au dessus de cette bande, la croissance des phases non-diamant devient très probable.

L'émergence des technologies de dépôt de diamant synthétique par procédés CVD (Chemical Vapour Deposition) fonctionnant à basse pression-basse température a permis une véritable révolution en ouvrant de multiples champs d'applications utiles réalisables. Mis au point par les soviétiques dans les années 70 [Deryagin 1974-1975-1976], avec plus de réussite et moins de souci de rentabilité, les chercheurs soviétiques de l'Institut

de Physico-chimie de Moscou ont pu obtenir du diamant sous forme pure grâce à l'emploi d'hydrogène atomique en tant que « solvant » du graphite résiduel. Leurs résultats excitaient la curiosité de chercheurs japonais, notamment *S. Matsumoto* et *Y. Sato* du NIRIM [Matsumoto 1982], qui proposaient l'utilisation de réacteurs à plasma pour produire l'hydrogène atomique, dès 1982. Ils ont démontré la faisabilité du procédé de dépôt de diamant métastable à des vitesses suffisantes pour envisager un transfert industriel.

Depuis 1987, une recherche intensive est menée au Japon, aux Etats-unis et en Europe dans le but de comprendre les mécanismes élémentaires de formation de ce matériau dont les applications potentielles industrielles et militaires sont multiples. En effet, le diamant « CVD », produit dans des conditions dites "métastables", peut être obtenu sous forme de films, fibres, rubans ou poudres, ce qui constitue un énorme avantage sur le diamant naturel. L'avantage du diamant CVD réside donc dans la souplesse d'élaboration sous différentes formes selon la nature de l'application désirée. Il est indispensable de faire le bon choix du mélange gazeux avec bien entendu les conditions d'élaboration nécessaires à la croissance. Ces conditions varient selon le type de réacteur de plasma et le processus de dissociation utilisé, et bien évidemment, la nature du substrat et sa préparation préalable à la croissance (Voir le paragraphe I.5.2).

1.3. Propriétés du diamant

Le diamant CVD possède une combinaison de propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Nous les découvrirons dans les points suivants :

- **Mécanique** : Le diamant possède non seulement des bonnes propriétés tribologiques, mais il est connu également pour sa dureté mécanique extrême. Il présente une résistance substantielle à l'usure et un très faible coefficient de frottement (friction).
- **Electrique** : Contrairement au graphite (semi-conducteur), le diamant CVD est un isolant électrique parfait, lorsqu'il est parfaitement pur. Il présente une affinité électronique très faible voir négative pour les faces (111). Cette propriété représente la grande facilité d'extraire, sous vide, un électron à partir d'une surface, sous l'effet d'un faible champ électrique. Cette propriété est davantage prononcée avec du diamant dopé au bore [Himpsel 1979]. Comme le nitrure de gallium (GaN : 3,44 eV) et d'autres semi-conducteurs intéressants pour l'industrie électronique, le diamant possède une large bande interdite (5,5 eV) il est rendu

semi-conducteur par dopage avec des atomes accepteurs (Bore...) ou donneurs d'électrons (Azote, Phosphore...).

- **Optique** : Dans son état le plus pur, le diamant est transparent sur une grande gamme de longueurs d'onde couvrant l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge, excepté une zone d'absorption mineure dans la bande 2,5 – 6 μm , résultant de l'absorption de deux phonons. Par conséquent le diamant est un matériau idéal pour des applications optiques multi-spectrales.

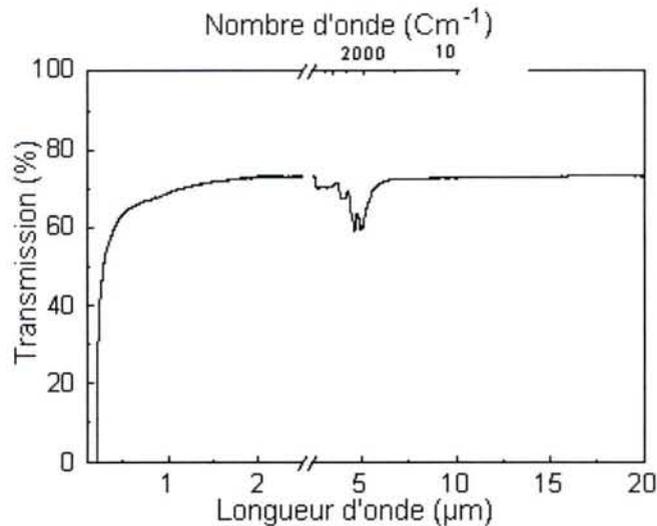


Figure I-5 : Spectre de transmission optique de diamant CVD [Fraunhofer 2002]

- **Acoustique** : Le diamant est un milieu très favorable à la propagation des ondes acoustiques. La vitesse du son est maximale, elle peut atteindre 17500 m.s^{-1} en volume, tandis que la vitesse de propagation de l'onde de surface dans le diamant CVD est estimée à 10^3 m.s^{-1} .
- **Diélectrique** : Le diamant CVD présente des propriétés diélectriques remarquables comprenant une faible constante diélectrique de 5,7, un angle de perte en-dessous de $\text{tg}\delta = 5.10^{-5}$ à 145 GHz et une rigidité diélectrique très élevée de l'ordre de 10^6 V.cm^{-1} .
- **Chimique et nucléaire** : Le diamant possède une grande inertie chimique vis-à-vis de tous les acides, bases ou solvants (oxydation pour des températures supérieures à $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Il est extrêmement résistant aux attaques chimiques particulièrement corrosives, à la chaleur et aux radiations nucléaires ionisantes tels que les rayons X, alpha ou gamma et ainsi qu'aux rayonnements cosmiques.
- **Thermique** : Une des propriétés les plus remarquables du diamant est sa conductivité thermique incontestable. Contrairement aux métaux, où les électrons de conduction sont responsables de la conductivité thermique élevée, dans le cas des isolants

électriques, la chaleur est propagée par des vibrations de réseau. Avec une vitesse de son de 17500 m.s^{-1} , le diamant possède la température de Debye* la plus élevée (2220 K), excédant en cela la plupart des autres matériaux isolants, menant à la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux à la température ambiante ($20 - 25 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [Wörner 1996], cinq fois plus élevée que celle du cuivre [Figure I-6].

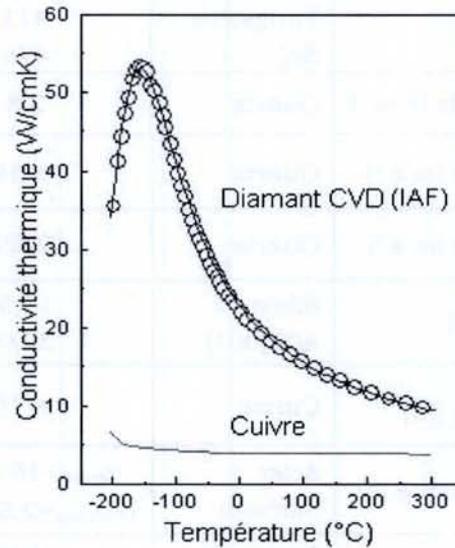


Figure I-6 : Conductivité thermique de diamant CVD en fonction de la température. En comparaison avec le cuivre [Fraunhofer 2002]

Ces propriétés uniques lui permettent d'être un candidat potentiel pour diverses applications en mécanique, en optique et en microélectronique que nous verrons par la suite. Dans le tableau suivant nous pouvons distinguer l'intérêt technologique et la position stratégique de ce matériau en comparaison avec d'autres matériaux reconnus comme matériaux de référence :

* La température de Debye θ_D est la température du mode vibrationnel le plus élevé d'un cristal : $\theta_D = \frac{h \nu_m}{k}$ où h et k sont les constantes de Planck et de Boltzmann respectivement, ν_m étant la fréquence de Debye.

Tableau I-1 : Propriétés physiques du diamant en comparaison avec d'autres matériaux.

Propriétés	Matériau de référence		Diamant
Dureté mécanique (kg.mm ⁻²)	Tungstène SiC	2570 2800	10000
Module Young (GPa)	Tungstène SiC	411 476	1140
Constante diélectrique à 1MHz (F.m ⁻¹)	Quartz	3,8	5,7
Vitesse acoustique de surface (m.s ⁻¹)	Quartz	3 × 10 ³	≈ 10 ⁴
Vitesse acoustique de volume (m.s ⁻¹)	Quartz	5969	17500
Impédance acoustique (Mrayl)	Silice AlN [001]	13,5 39,9	63,4
Conductivité thermique à température ambiante (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Cuivre	4 × 10 ²	2 × 10 ³ × 5 du cuivre
Coefficient d'expansion thermique (K)	Acier Silicium	$\alpha_{\text{Acier}} = 16 \times 10^{-6}$ $\alpha_{\text{Silicium}} = 2,5 \times 10^{-6}$	$\alpha_{\text{diamant}} \sim 8 \times 10^{-7}$
Température de fusion (°C)	Tungstène Silicium	3422 1410	3527
Transmission optique	Quartz	UV → IR Proche	UV → IR lointaine
Indice de réfraction	Quartz	1,54 - 1,55	2,41
Résistivité électrique (Ω.m)	Graphite Silice	7 × 10 ⁻⁵ 6 × 10 ¹⁰	>10 ¹⁴
Bande interdite (eV)	Silicium GaN	1,4 3,4	5,5
Mobilité des électrons (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Silicium	<1500	>2200
coefficient d'émission secondaire γ	MgO (111)	0,5	0,5
Résistivité au rayonnement (Mrad)	Silicium	0,5	500 × 1000 du Si
Densité (g.cm ⁻³)	Graphite	2,26	3,52
Paramètre réseau (Å)	Silicium SiC	5,42 4,36	3,57

I.4. Applications potentielles du diamant

Les applications industrielles du carbone diamant découlent essentiellement des propriétés extrêmes de ce matériau. Quel que soit le domaine de la physique envisagé le carbone diamant possède toujours une ou plusieurs propriétés exceptionnelles par rapport à tous les autres matériaux connus (voir tableau I-1).

A chacune de ces propriétés correspond au moins une application technologique. Grâce à cette rare combinaison de propriétés, le diamant reçoit un intérêt particulier auprès de la communauté scientifique et chez les industriels. Le développement de nombreuses applications englobant les différents domaines de la science et de la technologie ne cesse de s'élargir. On peut avancer avec certitude, en s'appuyant sur le tableau précédent, que ces applications ne cessent de se développer, dans un domaine scientifique ou dans un autre. Le diamant en films minces sera le matériau du 21^{ème} siècle, car il représente, grâce à ses propriétés uniques, le matériau ultime, très sollicité pour diverses applications, nous citons quelques exemples qui peuvent évidemment être plus nombreux :

- **Mécanique** : Ses propriétés mécaniques souveraines le qualifient pour être le choix idéal pour des applications fortement exigeantes. Parallèlement aux films de DLC (diamond-like carbon), les films de diamant CVD sont utilisés comme revêtements durs sur des objets à forte valeur ajoutée. Les outils de coupe et de forage et les couteaux chirurgicaux devant fonctionner dans des conditions sévères et répétitives. Le champ d'application du diamant polycristallin s'étend également à l'usinage des matériaux non ferreux et des matériaux composites [Trava 1998], et dans le domaine de l'automobile, pour les boîtes de vitesse et les moteurs afin de minimiser les frottements et augmenter la durée de vie des pièces [Seal 1992].
- **Optique** : Les excellentes propriétés optiques du diamant sont connues depuis longtemps. Cependant, les applications optiques exigent des géométries particulières; telles que la forme de hublot qui nécessite une structure en couches minces non obtenues par les cristaux naturels de diamant. La grande dureté des films et leur transparence dans le visible et l'infrarouge permettent de réaliser des guides d'onde optique et des revêtements sur des fenêtres infrarouge et ultra-violet utilisées conjointement avec les lasers à CO₂ émettant à 10,6 μm, longueur d'onde située dans des fenêtres de fréquence exploitées à des fins civiles et militaires.

➤ **Microélectronique :** “Diamonds could be soon microelectronics' best friend”

PHILIP BALL 2001

Le diamant CVD présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'être adaptées à des applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique et également en électronique de puissance grâce à sa bande interdite élevée, telles que les diodes laser et les transistors de puissance.

Pour minimiser la tension d'allumage des écrans plats à effet de champ PDP (plasma display panel), l'excellente performance des couches de diamant CVD hydrogéné rivalise celle de MgO (111) mono-cristallin (le matériau standard pour cette application). Pour des décharges de Ne, *Bachmann et al* [Bachmann 2001] ont montré les grands avantages du diamant CVD par la simple comparaison de la reproductibilité du coefficient d'émission secondaire (γ) de MgO et du diamant. La technologie exige des électrodes d'un matériau présentant un coefficient d'émission secondaire élevé, ce qui est possible grâce à l'affinité électronique négative du diamant CVD hydrogéné. La tension appliquée pour extraire les électrons est réduite en remplaçant les pointes métalliques micrométriques (source d'électrons) par du diamant CVD [Figure I-7] [Rzepka 2001].

Dans la technologie des semi-conducteurs, la perspective de construire une électronique active conventionnelle à base de jonctions p-n, nécessite la réalisation de films de diamant semi-conducteur de type n (type n si la conduction électrique est véhiculée majoritairement par les électrons). L'azote pourrait être un dopant de ce type, mais le niveau actif est trop profond pour développer cette caractéristique de la température ambiante vers les hautes températures. Récemment, des chercheurs japonais ont réussi à réaliser de tels dopages avec des proportions variées et contrôlées de phosphore [Koizumi 2000] ou de soufre [Nishitami 2000-2001] dans les films de diamant CVD. Les applications concernent principalement l'électronique haute température à base de diamant (transistors, diodes...) qui sera nécessaire dans le futur dans le domaine spatial, le domaine de l'automobile, ainsi que dans les secteurs des télécommunications et de la distribution de l'énergie.

Le domaine du diamant semi-conducteur est actuellement en voie d'être contrôlé, par les chercheurs et les industriels, en particulier les japonais. *Horiuchi et al* viennent de réussir à faire émettre une diode en diamant à 235 nm en appliquant une faible tension [Horiuchi 2001]. La partie de type p de la diode est constituée d'un diamant CVD dopé au bore et la partie de type n est réalisée avec un film de diamant CVD dopé au soufre. La diode présente une bonne efficacité d'émission quantique, ce qui signifie

que le diamant CVD est prêt pour développer des émetteurs de lumière UV à base de semi-conducteurs.

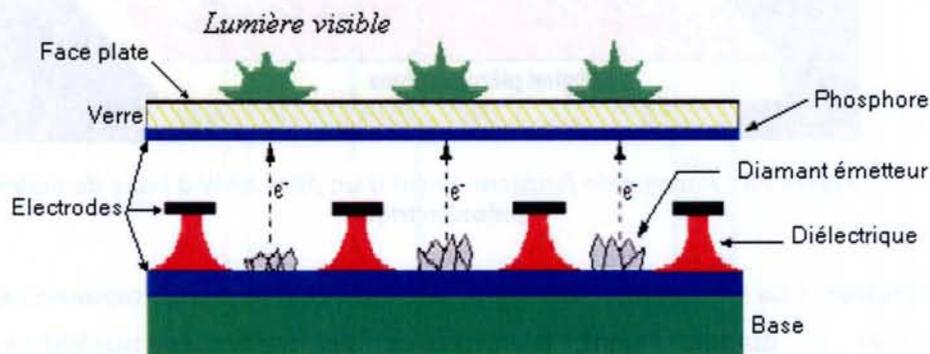


Figure I-7 : Schéma de principe d'un écran plat à émission de champ utilisant du diamant CVD. La distance entre 2 "pointes" émettrices en diamant est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ [May 1995]

A la suite de ce fantastique succès d'une diode émettrice dans le proche UV par simple application d'une faible tension, on peut imaginer la réalisation dans un avenir proche de lasers UV émettant au voisinage de la "bande interdite" du diamant.

- **Thermique** : La conductivité thermique du diamant est plus de cinq fois supérieure à celle du cuivre, considéré comme l'un des meilleurs conducteurs métalliques. Les films de diamant polycristallin sont utilisés comme dissipateur thermique sur des composants électroniques et optoélectroniques à forte valeur ajoutée comme les diodes lasers et certains transistors de puissance. Le temps moyen d'utilisation de ces composants avant rupture dans des conditions nominales est multiplié par 10 par rapport au cuivre.
- **Diélectriques** : En combinaison avec sa conductivité thermique extrêmement élevée, le faible coefficient de dilatation thermique et la haute résistance mécanique, le diamant CVD est un matériau idéal pour les fenêtres diélectriques. En particulier pour les tubes micro-ondes de haute puissance (Gyrotron) avec des niveaux de puissance excédant le Mégawatt [Muto 1991], [Garcia 1997] & [Ye 2000].
- **Acoustique** : En profitant de ses propriétés acoustiques, avec une plus grande vitesse acoustique ($\sim 10000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en surface), le diamant sert de base à des dispositifs à onde acoustique de surface SAW (pour Surface Acoustic Wave). Les filtres SAW sont employés en tant que résonateurs, filtres passe-bande, capteurs de température, de gaz et de pression fonctionnant dans des conditions sévères. Dans le domaine de la téléphonie mobile et des télécommunications par satellite, on a besoin de filtres fonctionnant dans les hautes fréquences allant jusqu'à 5 GHz.

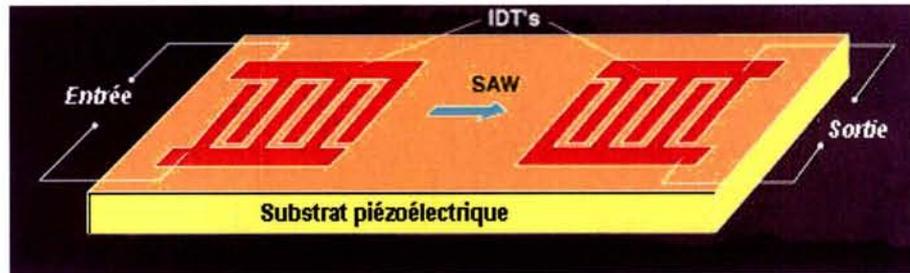


Figure I-8 : Principe de fonctionnement d'un filtre SAW à base de matériau piézoélectrique

- **Nucléaires** : La très bonne tenue physique du diamant aux rayonnements permet d'utiliser le diamant pour la détection de particules nucléaires dans les environnements très hostiles [Bergonzo 2000-2002]. De plus, la grande mobilité des porteurs et la faible constante diélectrique permettent une collection rapide du signal. De tels détecteurs sont utilisés actuellement dans l'industrie nucléaire [Bergonzo 2000] et en projet pour certains accélérateurs de particules. Dans le domaine de l'aérospatiale, les détecteurs standards de silicium à cause de leur faible résistance aux rayonnements ne peuvent pas survivre longtemps, le diamant CVD en revanche surmonte cette difficulté. Désormais le diamant CVD est le matériau alternatif potentiel du silicium pour développer des détecteurs de particules extrêmement rapides et ultra-résistants aux radiations cosmiques [Adam 2001].

1.5. Synthèse du Diamant

1.5.1. Introduction

La rareté du diamant naturel et son coût prohibitif ont incité les chercheurs à développer des méthodes permettant d'obtenir du diamant synthétique. De nombreuses techniques de synthèse du diamant ont été développées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), respectant la reproductibilité, l'efficacité et la facilité de mise en œuvre [Matsumoto 1982] & [Kamo 1983].

A cause de sa structure exceptionnelle et de ses propriétés uniques, ce matériau fascine de plus en plus les scientifiques. On vient de voir qu'on lui connaît en effet de nombreuses propriétés et applications. Les études fondamentales sur ce matériau pendant ces dernières années sont d'ailleurs prometteuses. Si la recherche sur le carbone diamant CVD est devenue un des champs les plus importants de la physique, de la chimie de la matière condensée et de la microélectronique, la production à grande échelle de ces couches reste cependant aujourd'hui un problème crucial . . .

Le problème fondamental de la synthèse du diamant réside dans la nature allotrope du carbone. Sous des conditions ordinaires, le graphite, pas le diamant, est thermodynamiquement la phase cristalline du carbone la plus stable. Par conséquent, l'astuce principale des techniques CVD pour le dépôt du diamant, consiste à déposer du carbone de toute sorte et à supprimer simultanément les phases graphitiques sp^2 . Ceci peut être réalisé en établissant des concentrations élevées des espèces de gravure du carbone non-diamant telles que l'hydrogène atomique ou l'oxygène. Habituellement, ces conditions sont réalisées par l'injection de grandes quantités d'hydrogène dans le gaz source de dépôt carbonique (hydrocarbure) en activant le mélange gazeux thermiquement ou par un champ électrique ou électromagnétique. La figure I-9 présente schématiquement le processus d'activation du mélange CH_4-H_2 par énergie micro-onde, ainsi que les espèces produites majoritairement, une petite proportion de celles-ci étant par ailleurs dans un état excité.

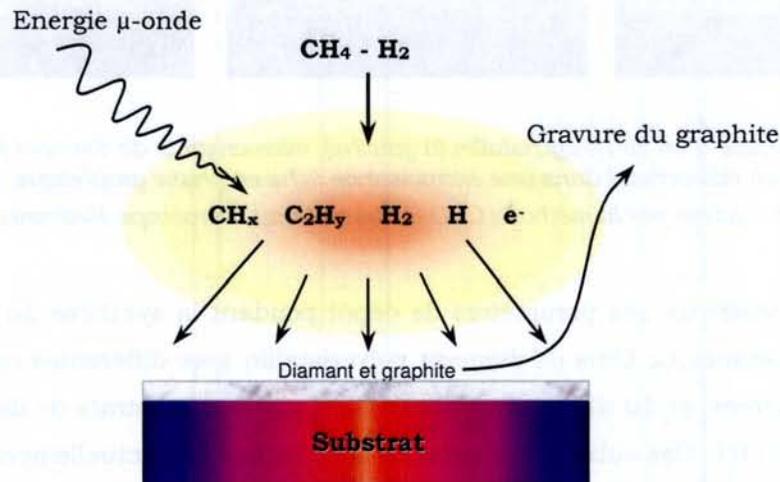


Figure I-9 : Principe de dépôt du diamant à partir de la phase gazeuse

Depuis une vingtaine d'années, la synthèse par dépôt chimique en phase vapeur, dite CVD, permet de réaliser, à basse température, des films minces de diamant polycristallin [Figure I-10] par la décomposition des hydrocarbures gazeux sur une vaste variété de substrats généralement du silicium, ou d'autres matériaux à condition d'assurer une bonne adhésion, tenant compte du paramètre de réseau du matériau par rapport au diamant et de son coefficient d'expansion thermique, car le diamant CVD est obtenu généralement à des températures voisines de $900^\circ C$. A titre d'exemple de matériaux susceptibles d'être utilisés comme substrats et qui ne risque pas de contaminer le film en croissance ni de provoquer un effet catalytique conduisant à la formation du carbone diamant nous citons : le carbure de silicium SiC , l'iridium [Hormann 2001], le cuivre [Constant 1997], le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure de

silicium [Silva 1999], le carbure de tungstène (CW) [Campillo 2001] et le verre (boro-silicate) [Bachmann 2001], l'acier [Sato 1998], [Fan 1998] et [Peng 1997], le molybdène [Wang 2000] et le titane [DeBarros 2000], ce dernier pour les systèmes aérospatiaux et le domaine biomédical. Cependant, le silicium reste le substrat le plus utilisé pour réaliser des couches hétéroépitaxiales de diamant, malgré la différence des coefficients de dilatation thermique et l'écart du paramètre de maille, grâce à la formation d'une couche intermédiaire du carbure de Silicium (SiC).

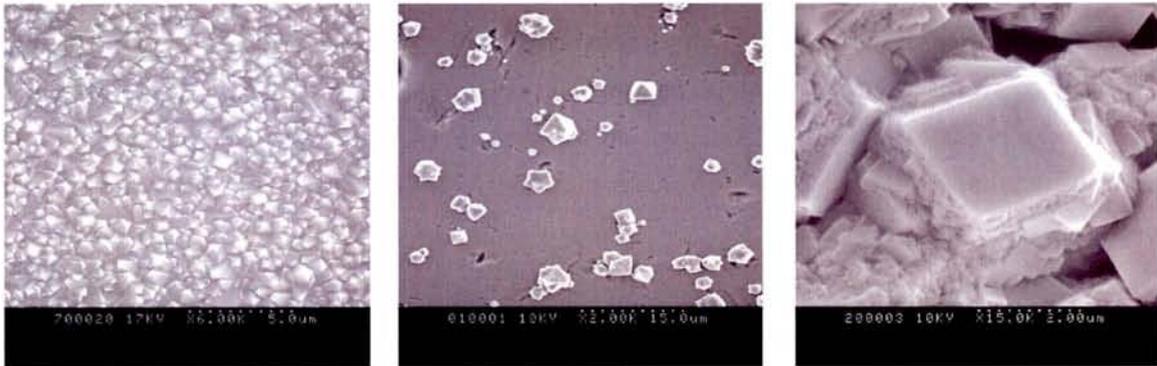


Figure I-10 : Surface d'un film polycristallin (à gauche), microcristaux de diamant (au milieu) et face (100) d'un microcristal dans une excroissance riche en phase graphitique (à droite). Ces films ont été réalisés par la méthode CVD et observés au microscope électronique à balayage

Le contrôle soigneux des paramètres de dépôt pendant la synthèse du diamant CVD conduit à la croissance de films de diamant polycristallin avec différentes morphologies et orientations préférées, et du diamant monocristallin sur des substrats de diamant naturel ou synthétique HPHT. Des substrats alternatifs sont recherchés actuellement pour réaliser une épitaxie à moindre coût.

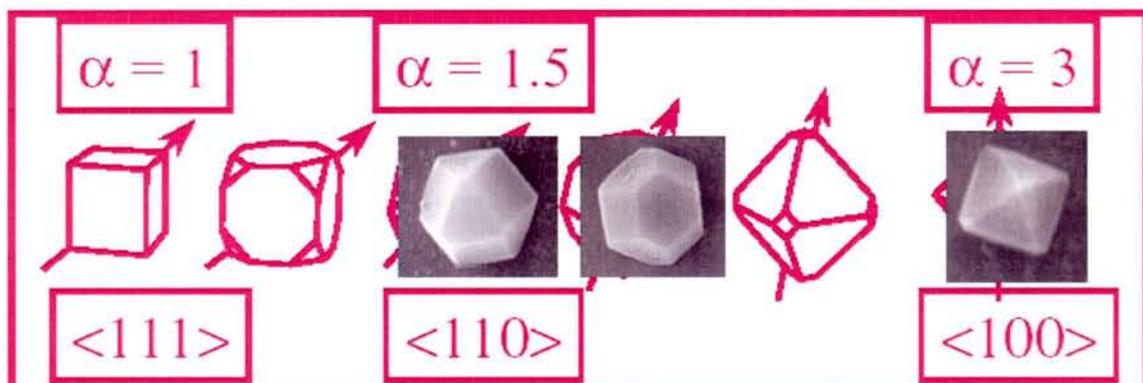


Figure I-11 : Variation de la forme des cristaux en fonction du paramètre α [Wild 1993] & [Gicquel 2001]

Les caractéristiques globales des films telles que la pureté de la phase diamant, la taille des grains, l'épaisseur du film, la morphologie de la surface, la présence d'une

texture ou la direction d'un axe de croissance privilégiée [Figure I-11], la rugosité de la surface, les contraintes intrinsèques, etc... dépendent fortement des conditions de croissance et conditionnent au plus haut point les propriétés d'usage des films.

La forme du cristal évolue en fonction de la direction du déplacement de cette interface, dans les conditions usuelles des dépôts chimiques en phase vapeur, les monocristaux ne présentent que des faces (100) et (111), mais ont des géométries différentes suivant les vitesses de déplacement des plans correspondant à ces faces. Pour quantifier la forme des monocristaux, on fait appel au paramètre de croissance

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}}$$

et qui traduit le rapport des vitesses de croissance V_{100} et V_{111} des faces (100) et (111), il est actuellement couramment utilisé sous le nom de facteur de Koidl.

1.5.2. Méthodes de nucléation

L'étape de la préparation ex-situ ou in-situ du substrat est jugée indispensable pour créer une forte densité de nucléation préalable à la croissance. Cependant, la croissance de films continus de diamant a été réussie d'après *Tang et al* pour la première fois sur des substrats-miroir de silicium poli (100) sans aucun pré-traitement ex-situ ou in-situ de nucléation, à l'aide d'un réacteur plasma CVD micro-onde de 5 kW. Des films de diamant relativement épais et de bonne qualité, aléatoirement orientés ou texturés <111>, ont été obtenus à partir de plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ en maintenant d'autres paramètres inchangés [Tang 2003].

1.5.2.1. Abrasion ultrasonique

La plupart des chercheurs utilisent cette méthode grâce à sa simplicité. Car il a été démontré expérimentalement que l'on pouvait augmenter la densité de nucléation de plusieurs ordres de grandeur en rendant rugueuse la surface du substrat par l'agitation ultrasonique dans une poudre abrasive en suspension dans une solution organique généralement d'éthanol. La surface ainsi traitée présente une forte densité de nucléation sous forme des légers défauts cristallins (micro-rayures, trous) créés par l'abrasif. En effet, ces défauts de toutes sortes, constituent des sites de nucléation privilégiés. Elle met en jeu un certain nombre de paramètres, comme la nature de la poudre, la taille des grains, la durée de l'abrasion dans le bain à ultrasons, qui ont une influence plus ou moins facile à contrôler sur la qualité de la couche de diamant. Cette abrasion est précédée généralement par un traitement chimique de dégraissage, et suivie par une étape de nettoyage chimique et de désoxydation.

Une autre méthode proposée par *Schelz et al* [Schelz 1997] est constituée de la succession de deux étapes dont la première est l'abrasion ultrasonique du substrat de silicium avec la poudre du diamant en suspension dans le méthanol, la deuxième étape est un traitement de gravure par l'acide fluorhydrique (HF) suivi de rinçage à l'eau désionisée. La densité de nucléation est trouvée 30 % plus élevée comparée au traitement sans succession du traitement (HF). Ils ont trouvé que la surface du silicium terminée par des atomes H ou F après la gravure (HF) est une configuration favorable thermodynamiquement pour lancer le processus de nucléation.

1.5.2.2. Polissage mécanique

Ce traitement consiste à rayer la surface du substrat à l'aide d'un disque abrasif incrusté de poudre (généralement du diamant) de faible granulométrie (de l'ordre de $1\mu\text{m}$). Cette méthode de polissage avec la pâte de diamant permet de générer une topographie de surface bénéfique à la germination du diamant. Cependant les défauts cristallins et les rayures à la surface sont énormes ce qui influence d'une manière défavorable la morphologie, l'homogénéité et l'orientation des films très minces.

1.5.2.3. Chimique (gravure humide)

La nucléation du diamant par éraflure du substrat sous l'agitation ultrasonique dans une solution d'éthanol contenant la poudre de diamant (abrasion), est remplacée par des substrats cannelés de silicium préparés par la technique conventionnelle de lithographie et la gravure humide anisotrope en utilisant une solution KOH. Le contrôle du processus n'est pas compliqué, il concerne la concentration de la base KOH dans la solution, la température de ce dernier et la durée du traitement. En utilisant cette méthode simple, on peut obtenir d'après certains auteurs [Yamamoto 2002] des films de diamant de bonne qualité avec une surface lisse.

1.5.2.4. Nucléation assistée par polarisation

Les films obtenus par des méthodes conventionnelles décrites précédemment ne sont pas texturés et présentent une rugosité importante, ce qui est défavorable pour la majorité des applications dans les domaines de l'optique et de l'électronique. Depuis peu de temps, se sont développées des techniques in-situ, qui consistent à traiter l'échantillon dans un plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, avant l'étape de dépôt, avec un fort pourcentage de méthane, tout en polarisant négativement le substrat. Ces méthodes permettent de favoriser la nucléation et d'obtenir des films homogènes et hautement orientés [Yugo 1991], [Wolter 1996] & [Saada 2000].

1.5.2.5. Discussion

La croissance du diamant est caractérisée par la croissance latérale rapide et la coalescence des germes adjacents, menant à la formation d'un film continu de diamant. Les cristallites non-diamant se formant à l'interface diamant/Si sont, vraisemblablement, des espèces a-SiC contenant probablement de l'hydrogène.

Nous appelons carburation l'étape consistant à injecter dans le mélange gazeux, un excès de méthane (2 à 10 %) par rapport au pourcentage utilisé habituellement (0,5 à 2 %) lors du dépôt, le but de ce procédé étant de former une couche intermédiaire de carbure de silicium. Une relation épitaxiale entre le diamant et le substrat semble donc assez facile à obtenir via une couche de carbure de silicium. Ceci est dû au paramètre de maille du SiC ($a = 4,36 \text{ \AA}$) dont l'écart avec celui du diamant ($a = 3,57 \text{ \AA}$) n'est que de 20 %. La carburation du substrat de silicium doit donc permettre de former entre le silicium ($a = 5,42 \text{ \AA}$) et le diamant une couche épitaxiale de conversion de a-SiC. Un traitement en deux étapes, par carburation dans un premier temps, puis par polarisation ensuite, est parfois effectué. Il faut donc envisager la carburation comme étant un complément de la polarisation et non pas comme une étape indépendante; d'ailleurs certains auteurs notent qu'une carburation sans polarisation n'augmente pas la densité de nucléation. Les effets attribués à la carburation sont d'une part la formation d'une couche de SiC épitaxiée sur le substrat, bénéfique à la nucléation, car l'accord de maille SiC - diamant est meilleur que celui entre le silicium et le diamant et d'autre part la formation de sites de nucléation constituées de particules sphériques contenant du a-SiC, du diamant et du carbone amorphe.

Les premières étapes de la nucléation du diamant sur Si(111) ont été étudiées par certains auteurs. Dans des conditions typiques de croissance du diamant, il a été montré qu'un pré-traitement à basse température avec un plasma d'hydrogène riche en méthane produit une surface carbone-saturée infiltrée par des germes résiduels sub-microniques riches en carbone amorphe [Komvopoulos 2000]. Les germes résiduels se composent des nanocristallites de diamant aléatoirement distribués dans une structure de phase amorphe (a-C) possédant un contenu relativement élevé de phase sp^3 . *Le Normand et al* ont détecté grâce à une étude par microscopie optique à transmission à haute résolution (HR-TEM), la croissance polycristalline des grains de carbure de silicium avec une orientation pseudoépitaxiale générale SiC(220)/Si(220). Ces grains sont joints par des grains désorientés de SiC. On suppose que cette désorientation mènera aux sites de nucléation favorables pour la croissance du diamant [LeNormand 2001]. Il semblerait de plus que la couche de carbure de silicium formée pendant la carburation réduise le temps de polarisation nécessaire pour obtenir un film hautement orienté.

1.5.3. Procédés de croissance des films de diamant

Le diamant CVD est habituellement produit en activant des mélanges gazeux généralement d'hydrogène et d'hydrocarbures sous l'effet de l'énergie électromagnétique ou de la chaleur dans un réacteur de dépôt. Une zone du gaz ionisé qui est généralement réactif (plasma) conduit à des réactions chimiques complexes en volume et à la surface, ce qui fait développer des couches de carbone de toutes sortes sur les parois intérieur du réacteur. Les aspects particuliers de la chimie assurent que le dépôt carbonique s'établit sur un substrat pertinemment choisi en favorisant la croissance du diamant sur la formation du graphite.

Différentes techniques ont été adaptées à la méthode CVD. La décomposition d'un mélange de méthane (0,5 à 2 %) et d'hydrogène peut être assistée par filament chaud ou par énergie micro-onde. Ces deux procédures sont les principales méthodes utilisées dans les laboratoires et permettent de réaliser, outre des films minces, des microcristaux [Figure I-10]. Cependant, dans ces conditions de basse température, la forme stable du carbone est le graphite ou le carbone amorphe qui peut être plus ou moins hydrogéné. Il est nécessaire de trouver les meilleures conditions de pression et de température pour permettre l'élimination des phases graphitiques par l'hydrogène atomique obtenu dans la phase gazeuse du plasma et privilégier la croissance du diamant au détriment de celle du graphite.

La fabrication d'un peu du diamant CVD à l'état actuel est largement accessible, mais la fabrication du diamant utile à la commercialisation, exige des degrés élevés d'efficacité de processus et d'uniformité. La technologie de dépôt du diamant CVD demeure relativement lente, coûteuse, et inefficace comparée à d'autres matériaux CVD. Des taux de dépôt sont mesurés en microns ou quelques microns par heure. L'obtention d'une couche épaisse autosupportée est une condition pour certaines applications, pour les couches extrêmement minces, le film de diamant est laissé attaché au substrat de croissance, qui fournit l'appui mécanique. Quelques propriétés de diamant CVD peuvent être contrôlées pendant le dépôt. Par exemple, le diamant électriquement conducteur ou semi-conducteur peut être obtenu en ajoutant le bore au mélange gazeux pendant la croissance.

Nous allons rappeler les méthodes de croissance de diamant les plus répandues dans les laboratoires de recherche, certaines de ces méthodes ont déjà trouvé leur place dans l'industrie.

1.5.3.1. Décharge DC

Le réacteur comporte deux électrodes, éventuellement refroidies, alimentées par un générateur de courant continu. Le substrat est placé à l'anode afin d'éviter le bombardement ionique préjudiciable à la formation du diamant. On injecte le mélange gazeux à travers la cathode pourvue à cet effet de petits canaux. La pression dans l'enceinte est comprise entre 1 et 30 Torr. Les caractéristiques de l'alimentation de la décharge sont comprises entre 2 et 10 A.cm⁻² (pour une tension de 1 kV). La vitesse de croissance peut atteindre 20 μm.h⁻¹ lorsque les décharges sont très intenses, mais les gradients de température et de densité d'espèces résultants engendrent généralement une "inhomogénéité" des couches déposées. Cette technique est en fait plutôt utilisée avec des vitesses de croissance de l'ordre de 0,1 μm.h⁻¹ et permet de couvrir des grandes surfaces (quelques dizaines de cm²).

1.5.3.2. Filament chaud (HFCVD)

Cette technique fut introduite par Matsumoto au cours de l'année 1982 [Matsumoto 1982]. Elle consiste à activer et dissocier thermiquement, au moyen d'un filament réfractaire porté à haute température, le mélange gazeux situé dans une enceinte dont la pression est généralement comprise entre 10 et 100 Torr. Cette dissociation est réalisée en chauffant par effet Joule un filament placé à proximité du substrat [Figure I-12].

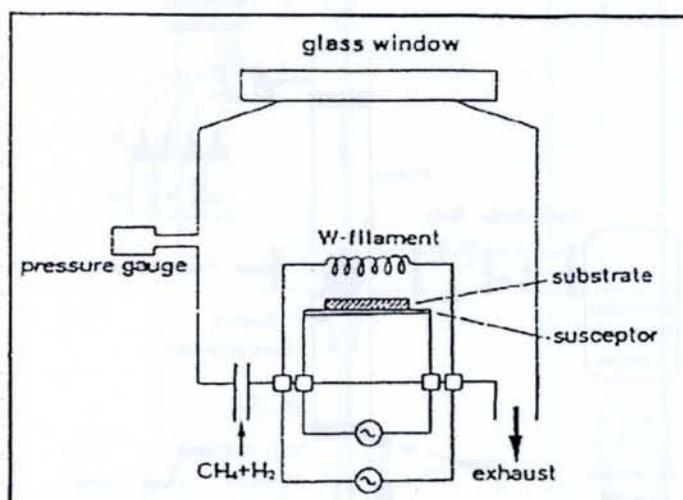


Figure I-12 : Réacteur à filament chaud HFCVD [Matsumoto 1982]

Ce filament situé entre 5 et 15 mm de l'échantillon, est souvent en tungstène mais peut être aussi en tantale, molybdène ou rhénium. Il supporte des températures proches

de 2000 °C, et par conséquent assure le chauffage du substrat à des températures comprises entre 600 et 1000 °C. La vitesse de croissance est de l'ordre de 1 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Deux des principaux problèmes de cette technique sont l'évaporation et l'oxydation du filament qui respectivement engendrent la contamination du film de diamant et modifie le rendement de croissance du diamant.

I.5.3.3. Plasma micro-onde MPACVD

L'étude des décharges de plasma entretenues par un champ haute fréquence dans la gamme des micro-ondes sont largement répandues. Leurs propriétés propres (absence d'électrodes, bonne reproductibilité, couplages importants) font qu'elles trouvent leur place dans de nombreuses applications : elles sont utilisées pour divers traitements de surface (dans le domaine de la micro-électronique ou celui des matériaux). Quatre configurations principales de réacteur sont développées au cours de ces dernières trentaines d'années en vue de la croissance des couches minces de diamant.

I.5.3.3.1. Guide d'onde résonant

Le premier type de réacteur mis au point par le NIRIM [Kamo 1983], se compose d'un guide d'onde rectangulaire traversé par un tube en quartz [Figure I-13].

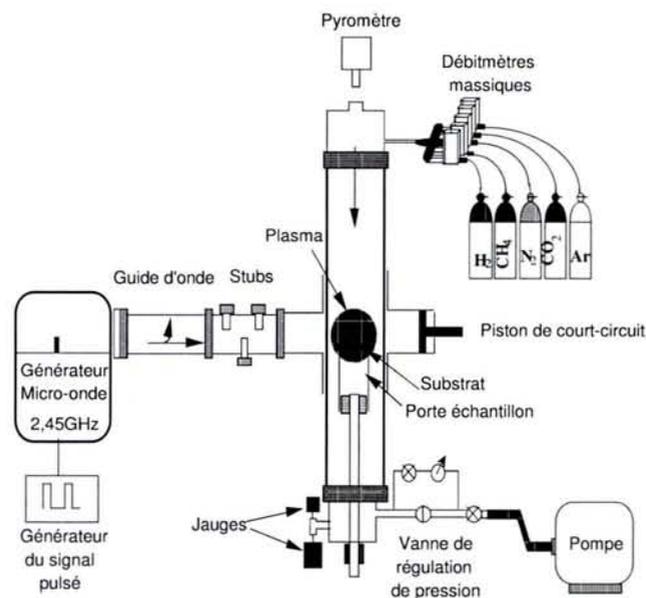


Figure I-13 : Schéma d'un réacteur micro-onde fonctionnant en mode guide d'onde résonant

Ce système, s'il présente l'avantage d'être très simple, est limité géométriquement par le diamètre du tube qui correspond à une demi-longueur d'onde (60 mm pour

2,45 GHz). Il ne permet donc pas de déposer du diamant sur des surfaces importantes (généralement inférieures à 2 cm²).

Il présente également d'autres inconvénients majeurs tels que, l'érosion du tube en quartz par le plasma qui conduit bien souvent à la contamination des films de diamant, l'impossibilité de contrôler la température de l'échantillon qui dépend de la puissance injectée et de la pression totale du gaz dans l'enceinte. De plus, la puissance micro-onde injectée doit être limitée, en raison de la proximité des parois en quartz sensibles à la chaleur.

1.5.3.3.2. Cavité résonante

Les systèmes de type ASTeX (Applied Science and Technology, Inc.) apparus depuis la fin des années 80 permettent de déposer des surfaces beaucoup plus importantes (jusqu'à 2 pouces de diamètre), en couplant des puissances supérieures à 1,5 kW. Le réacteur comprend une cavité réactionnelle métallique de forme cylindrique refroidie par une circulation d'eau. La puissance micro-onde est injectée dans cette cavité réactionnelle, à travers un hublot diélectrique (quartz), grâce à un système de couplage composé le plus souvent d'une antenne assurant la transition guide d'onde rectangulaire-guide d'onde cylindrique. Le mode fondamental TE₁₀ de l'onde se propageant dans le guide d'onde rectangulaire est alors converti en mode cylindrique TM₀₁. Le problème principal qui se pose avec ce système est la localisation du plasma au voisinage du porte échantillon qui doit être stable et reproductible. La solution adoptée dans les réacteurs de type bell-jar développés conjointement par P. K. Bachmann et ASTeX [Bachmann 1988], est la réduction du volume dans lequel le plasma est susceptible de se créer par l'introduction d'une cloche en silice. Ceci peut alors conduire aux mêmes désavantages que pour le réacteur de type tubulaire en raison de la proximité des parois en silice.

A partir de travaux de simulation d'une décharge micro-onde dans une cavité, une équipe de l'institut Fraunhofer de Fribourg en Allemagne, dirigée par P. Koidl, a breveté un réacteur MPACVD prototype d'une configuration particulière. Ce réacteur, dont il existe une version fonctionnant à une fréquence de 915 MHz, présente une enceinte réactionnelle de forme ellipsoïdale avec une cloche en silice. Le positionnement de l'antenne de couplage au niveau du premier foyer de l'ellipsoïde permet d'amorcer une décharge micro-onde au voisinage du porte échantillon localisé au niveau du second foyer [Figure I-14].

Cette géométrie particulière, de même que la localisation de la source d'énergie et du porte échantillon, assure un couplage optimal de l'énergie électromagnétique au plasma

ainsi qu'une grande stabilité de la décharge. Les puissances injectées (6 kW pour un générateur à 2,45 GHz et 60 kW pour un générateur à 915 MHz) permettent de synthétiser des films de diamant de 2 à 6 pouces de diamètre avec des vitesses de dépôt de 1 à 15 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

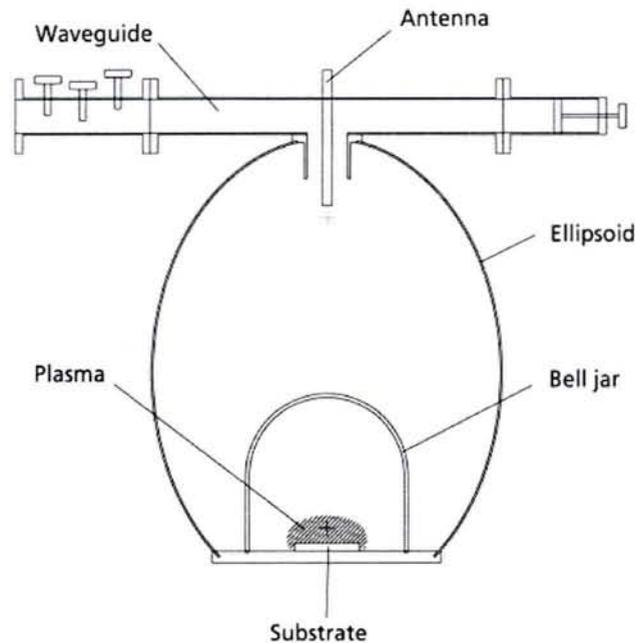


Figure I-14 : Schéma de principe Réacteur MPACVD de type ellipsoïdal [Füner 1999]

L'optimisation des conditions de dépôt a permis la synthèse de films de haute qualité avec une transparence optique parfaite et une grande conductivité thermique [Füner 1999].

1.5.3.3.3. Onde de surface

Le groupe de recherche de physique des plasmas à l'université de Montréal dirigé par le professeur *M. Moisan* en collaboration avec *A. Gicquel*, professeur au LIMHP à Villeteuse, a développé une configuration d'un réacteur fonctionnant en plasma micro-onde à onde de surface. Ces décharges ont été déjà utilisées pour d'autres applications [Moisan 1991]. Leur utilisation dans le procédé de dépôt de diamant était limitée par des problèmes de non-uniformité. Ces décharges utilisées dans une configuration non conventionnelle pour le dépôt de film de diamant donnent au plasma une forme hémisphérique dans une gamme de pression 1-60 Torr. L'absorption de la puissance micro-onde dans cette forme est plus efficace que la boule de plasma rencontrée dans des réacteurs Bell-jar. Le substrat par conséquent est moins chaud et sa température est presque insensible aux variations de la densité de puissance. La température varie entre 435 et 445 °C pour un changement de pression de 10 à 65 Torr. L'avantage de ce nouveau système par rapport aux autres réacteurs micro-onde, est l'uniformité du dépôt sur une

surface plus large. De plus ce système offre une grande flexibilité d'ajustement de la position du plasma hémisphérique. Ce système requiert, par contre, un refroidissement des parois du tube de décharge quand la densité de puissance devient élevée pour éviter la gravure du tube qui entraîne la contamination des films [Borges 1995-1996].

1.5.3.3.4. Réacteur ECR

Comme le montre la figure I-15, ce type de réacteur est généralement composé d'un générateur micro-onde traditionnel et d'un guide d'onde cylindrique. Des bobines électromagnétiques génèrent un champ magnétique divergeant dont l'intensité varie suivant l'axe central du dispositif. Ce champ satisfait à la résonance cyclotronique électronique lorsque la fréquence de rotation des électrons autour des lignes de champ est égale à la fréquence 2,45 GHz, soit une valeur critique ECR de 875 Gauss.

Le but consiste à placer l'échantillon à l'endroit où cette valeur est atteinte. Dans cette région, la résonance permet l'absorption de la majeure partie de la puissance injectée par les électrons du plasma, et par conséquent la réactivité du plasma est maximale. Cette technique permet d'activer un milieu basse pression (typiquement inférieure à 0,1 Torr). Le plasma ainsi créé a pour caractéristiques d'être très étendu, relativement dense si l'on considère que la pression de travail est très faible, et les températures sont relativement faibles à la surface de l'échantillon.

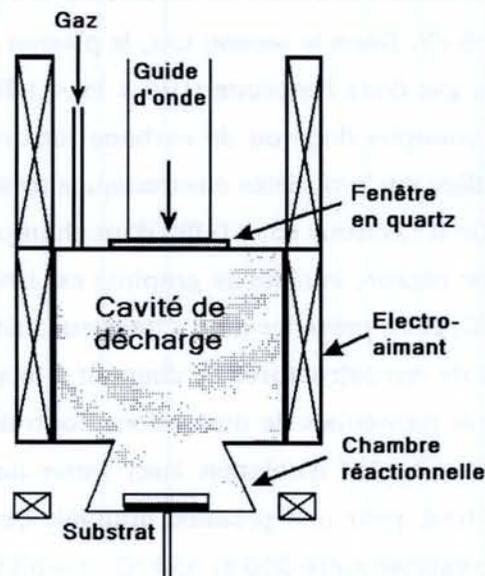


Figure I-15 : Réacteur ECR utilisé pour le dépôt du diamant [Moisan 1992]

Ce procédé ECR permet donc de déposer des couches de diamant sur des surfaces d'environ 1 m². Cependant, les très faibles pressions de travail ne permettent pas d'obtenir des vitesses de croissance supérieures à 0,05 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ [Demuyneck 1995].

I.5.3.4. Ablation Laser du Graphite

L'ablation laser est une technique qui offre de larges possibilités pour l'élaboration des matériaux à base de carbone. Elle consiste à vaporiser, sous vide ou en présence, d'un gaz neutre, une cible d'un matériau donné avec un faisceau laser à impulsion nano – pico – ou femtoseconde [Singh 1998] & [Muller 1998], de très forte intensité (100 à 1000 W.cm⁻²). Le plasma laser est généré perpendiculairement à la surface de la cible, constitué d'espèces (atomes, molécules, agrégats...) partiellement ionisées, que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Les caractéristiques physico-chimiques des dépôts obtenus dépendent des propriétés de la cible irradiée, des conditions d'irradiation (densité d'énergie, longueur d'onde et durée de l'impulsion laser), de la température du substrat et enfin de la nature et de la pression du gaz ambiant. Sous vide, les films obtenus présentent généralement une composition identique ou proche de celle de la cible irradiée. En présence d'un gaz réactif, le plasma peut interagir de manière complexe avec le milieu ambiant et conduire à la formation de couches présentant des propriétés très diversifiées, en termes de composition chimique, de structure cristalline et de morphologie (ablation laser réactive). Suivant le régime d'ablation considéré, il est possible de préparer différents types de matériaux carbonés. On distingue principalement trois régimes:

Sous vide et à température ambiante, on obtient des films de carbone amorphe (DLC) sans hydrogène, hautement contraints et fortement tétraédriques, qui présentent une bande interdite de ~ 2,5 eV. Dans le second cas, le plasma est généré en présence d'azote. Suivant la pression du gaz dans l'enceinte ($10^{-5} < P_r < 1$ Torr), il est possible de préparer des films de carbone amorphe dopé ou de carbone nitruré. L'incorporation d'azote dans ces matériaux leur confère des propriétés électroniques très attractives, en particulier dans le domaine de l'émission d'électrons sous l'effet d'un champ appliqué (émission de champ). Enfin, dans le troisième régime, la cible de graphite est irradiée sous flux de gaz, à haute température ($T > 800$ °C) et en présence d'un catalyseur métallique (Fe, Ni, Co...). Dans ces conditions, la synthèse de nanostructures de diamant à base de carbone peut être réalisée, comme nano-agrégats et nanotubes de dimensions contrôlées. Des films micro-cristallins ont été obtenus par un procédé d'ablation laser pulsé dans l'oxygène ambiant sur des substrat du diamant (100), pour une pression optimale de $5 \cdot 10^{-2}$ Torr à une température de substrat favorable comprise entre 550 et 650 °C [Yoshitake 2002-2003].

I.6. Bilan de savoir-faire du LPMIA

Avant 1993, l'étude des procédés de nitruration par plasma DC pulsé a été l'activité de recherche principale au laboratoire [Bougdira 1991] & [Hugon 1993]. Les travaux de recherche sur la synthèse de diamant par procédé MPACVD ont débuté au LPMIA en 1993. De nombreuses perspectives concernant principalement la croissance de diamant en plasma de mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ou $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, en régime continu ou pulsé, avec ou sans addition d'azote, ont été envisagées. Les premières études ont été réalisées dans un réacteur tubulaire durant les travaux de thèse de *H. Chatei* [Chatei 1997] par l'analyse conjointe du plasma et des films de diamant élaborés. Ces études ont permis d'établir un certain nombre de corrélations entre les propriétés du plasma et la qualité des dépôts pour différentes conditions de croissance. Ensuite, ces résultats ont été prolongés par des travaux effectués durant la thèse de *L. De Poucques* [Depoucques 2000] visant l'étude expérimentale et théorique des plasmas micro-onde pulsés dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Une attention particulière a été portée sur les processus de propagation et d'absorption du mode TE_{10} de l'onde électromagnétique à 2,45 GHz durant la décharge, les mécanismes de diffusion des espèces et le rôle du refroidissement du gaz au cours de la post-décharge, dans l'objectif d'apporter des informations concernant les processus de perte des espèces dans la post-décharge. L'étude a concerné particulièrement, les évolutions temporelles des espèces actives principales observables par des moyens de diagnostics disponibles au laboratoire. Ces études ont mené à l'optimisation des paramètres temporels prépondérants dans le procédé de synthèse du diamant, en plasma micro-onde pulsé dans ce type de réacteur. Et enfin, les conditions expérimentales favorables à la croissance des couches minces du diamant ont été établies.

Parallèlement, le laboratoire s'est doté d'un réacteur prototype de synthèse par MPACVD destiné principalement à l'étude de la croissance du diamant à forte puissance et sur de larges substrats en vue d'applications en électronique et en optique. Cette étude réalisée par *Bénédic* pendant sa thèse [Bénédic 2000] a consisté dans un premier temps à la mise au point et au contrôle du réacteur métallique de conception originale et au développement de techniques d'investigations optiques in-situ du plasma et du matériau en cours de croissance. Dans un deuxième temps, l'étude a porté sur la maîtrise des conditions de croissance, depuis l'étape de la germination jusqu'à l'élaboration des films. Le travail remarquable concerne sans doute l'étude de l'évolution de la température apparente de la surface, mesurée par un pyromètre bichromatique infrarouge sous incidence oblique, et le développement d'un modèle optique permettant un traitement adéquat du signal pyrométrique, en construisant une véritable technique de suivi de la croissance [Bénédic 2001]. Les mécanismes de croissance hétérogène du

diamant dus à la présence d'azote ont été montrés, ainsi que leur influence sur la formation d'une texture <100> et la réduction de la rugosité de la surface.

I.6.1. Préparation de substrat du silicium

Nous procédons à la description du protocole expérimental de préparation ex-situ du substrat de silicium en vue du dépôt de diamant, tel qu'utilisé au laboratoire [Belmahi 1998], constitué d'une préparation chimique, suivie de l'abrasion ultrasonique, à l'aide de poudre de diamant de taille 40 μm , ce choix limite la rugosité du film, conformément aux résultats de *Park et al* [Park 1994].

Dégraissage : dans un bain à ultrasons, les étapes successives sont présentées dans le tableau suivant.

Produit chimique	Temps	pour éliminer
eau	10 min	les impuretés minérales présentes sur le substrat
méthanol	10 min	les impuretés organiques de la surface
trichloréthylène	10 min	idem
méthanol	10 min	les impuretés produites par l'étape précédente

Abrasion : dans un bain à ultrasons.

- 1 g de poudre de diamant d'une taille de grains de 40 μm , en suspension dans 20 ml d'éthanol, pendant 40 min.

Rinçage : dans un bain à ultrasons.

- acétone pendant 4 min, pour éliminer les impuretés contenues dans la poudre de diamant.
- méthanol pendant 4 min, pour supprimer les impuretés introduites.

Stockage : dans le butanol-1, pour empêcher la réoxydation de la surface.

Les plaquettes de silicium utilisées comme substrat sont recouvertes d'une couche de silice due à une oxydation naturelle résultant du contact avec l'atmosphère. Si l'on veut faire une croissance épitaxiale du diamant sur le substrat de silicium, il convient de supprimer cette couche d'oxyde. Pour éviter ce phénomène, il faut passiver la surface après la suppression de l'oxyde (saturer les liaisons pendantes avec de l'hydrogène), toute reconstruction devient alors impossible puisqu'il n'y a plus de liaison disponible. Une solution de HF concentrée peut être utilisée, basée sur la méthode employée par *Hanbücken* pour la préparation de surfaces vicinales du silicium [Hanbücken 1993] & [Röttger 2000].

I.6.2. Mélanges gazeux

Pour les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde MPACVD, le choix approprié de mélanges gazeux est une stratégie de grande importance dans l'élaboration des films microcristallins de diamant. Tout d'abord, on a besoin d'une source d'atomes de carbone, ces atomes vont interagir avec la surface selon un schéma d'adsorption et de réaction de surface complexe pour faire croître un film mince de carbone.

Comme le montre la figure I-17-a, la température de substrat influence énormément la vitesse de dépôt des films. Elles présentent toutes un maximum situé entre 850 et 1000 °C, ce dernier variant selon les conditions expérimentales utilisées. Sur la figure I-17-c, à une température du substrat de 700 K, l'hydrogène atomique a une probabilité d'élimination du graphite de $2 \cdot 10^{-3}$ et de plus de 10^{-1} pour le carbone amorphe, alors qu'elle n'est que de $2 \cdot 10^{-5}$ pour le diamant, soit 100 fois moins efficace par rapport au graphite. Ces résultats s'expliquent par le fait que la compétition entre l'adsorption et la désorption, vraisemblablement de l'hydrogène atomique sur le graphite et le diamant, évolue avec la température du substrat.

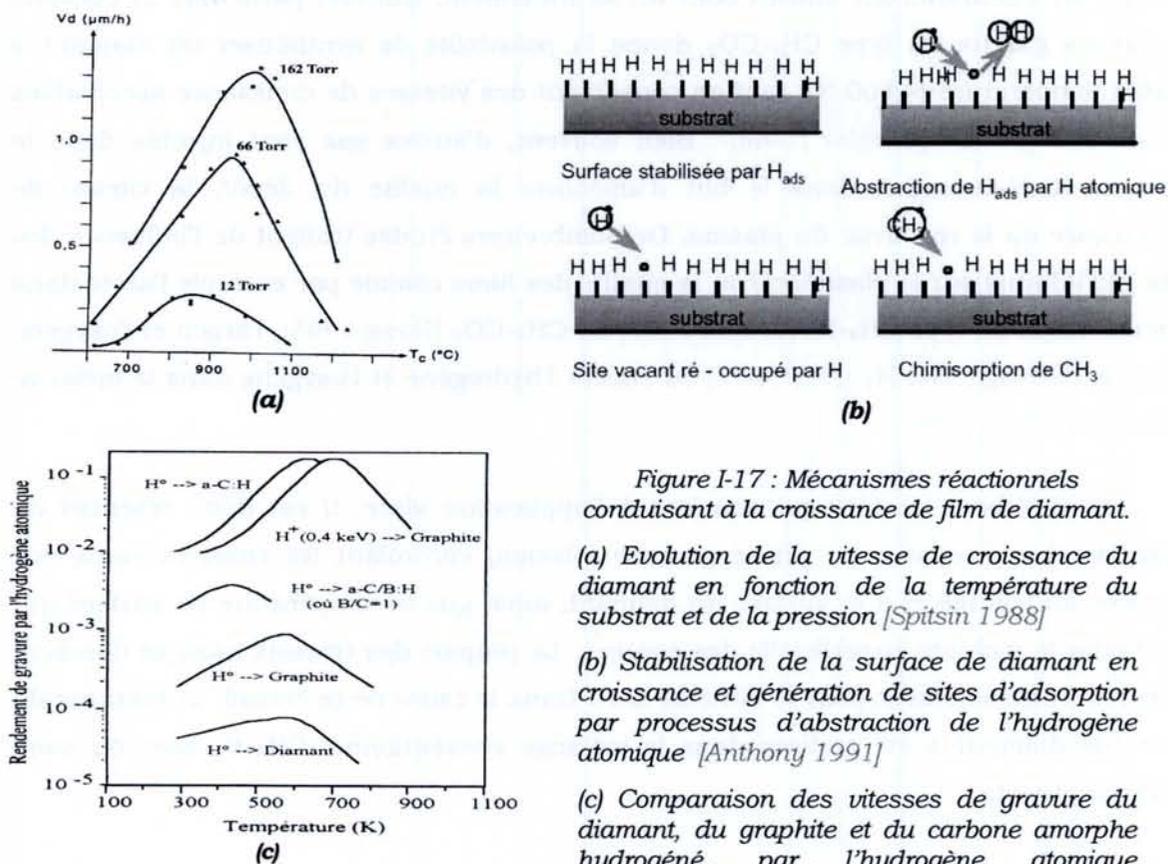


Figure I-17 : Mécanismes réactionnels conduisant à la croissance de film de diamant.

(a) Evolution de la vitesse de croissance du diamant en fonction de la température du substrat et de la pression [Spitsin 1988]

(b) Stabilisation de la surface de diamant en croissance et génération de sites d'adsorption par processus d'abstraction de l'hydrogène atomique [Anthony 1991]

(c) Comparaison des vitesses de gravure du diamant, du graphite et du carbone amorphe hydrogéné, par l'hydrogène atomique [Vietzke 1991]

Les phases du carbone pouvant coexister à la surface sont le graphite, le diamant et le carbone amorphe. On doit supprimer les phases de carbone indésirables par le choix adéquat d'un gaz assurant l'élimination préférentielle du carbone non diamant. Ces espèces carbonées viennent se condenser sur un substrat porté à environ 950°C, tandis que les atomes d'hydrogène jouent leur rôle d'espèces de gravure et de stabilisateur de liaisons de type sp^3 à la surface en croissance et créateur des sites de chimisorption disponibles pour la croissance [Figure I-17-b]. En effet, L'hydrogène atomique stabilise la surface de diamant en saturant ses liaisons pendantes, dans le cas où deux atomes de carbone adjacents se retrouveraient non saturés au même instant, ils pourraient former une double liaison carbone-carbone, de type sp^2 qui donne alors l'avantage à la croissance de phase de type graphitique. Ainsi, la croissance cristalline de diamant fait-elle directement appel à une phase réactive constituée d'atomes d'hydrogène et de radicaux carbonés.

Les combinaisons possibles pour satisfaire ces deux conditions donnent lieu à un mélange de gaz constitué d'une part d'hydrocarbure comme CH_4 ou C_2H_2 ou d'oxydes de carbone comme CO et CO_2 avec CH_4 , et l'hydrogène ou l'oxygène d'autre part. Ce sont les gaz les plus couramment utilisés pour un tel traitement. L'intérêt particulier de certains mélanges gazeux du type CH_4-CO_2 donne la possibilité de synthétiser du diamant à basse température (< 500 °C) tout en conservant des vitesses de croissance acceptables [Chen 1994], & [Stiegler 1996]. Bien souvent, d'autres gaz sont injectés dans le système C-H-O initial, dans le but d'améliorer la qualité du dépôt, la vitesse de croissance ou la réactivité du plasma. De nombreuses études traitent de l'influence des ces gaz additifs sur le plasma et/ou la qualité des films comme par exemple l'azote dans les mélanges du type CH_4-H_2 [Chatei 1997] ou CH_4-CO_2 [Hong 1995], l'argon et l'oxygène dans le mélange CH_4-H_2 [Han 1997] ou encore l'hydrogène et l'oxygène dans le mélange CH_4-CO_2 [Chen 1994].

Afin d'élaborer le film qui convient à l'application visée, il est donc essentiel de maîtriser les processus en phase gazeuse (plasma) contrôlant les concentrations des espèces en volume et à la surface du diamant, ainsi que la température de surface qui gouverne la mobilité superficielle des espèces. La plupart des travaux dans ce domaine penchent distinctement pour le système C-H. Dans le cadre de ce travail, la synthèse de films de diamant a été réalisée dans le mélange conventionnel CH_4-H_2 avec ou sans addition d'azote.

1.6.3. Plasmas pulsés

Les méthodes MPACVD dans différents mélanges gazeux ont été largement utilisées depuis le début des années 80 pour le dépôt de films de diamant. L'utilisation des plasmas pulsés pour la synthèse du diamant a connu ses premières explorations au début des années 90. Elle a été étudiée pour la première fois avec une puissance crête de 750 W et une fréquence jusqu'à 5 kHz par *Laimer et al* [Laimer 1994] qui ont utilisé la spectroscopie optique d'émission OES comme moyen de diagnostic. Ces auteurs ont observé une large augmentation du rapport d'intensités entre H_{α} et la ligne d'argon à 750,5 nm (l'argon a été utilisé comme actinomètre). Cela indique une augmentation dans la production de l'hydrogène atomique sous conditions de décharges pulsées. Cependant, ces auteurs ont avancé que le régime pulsé, comparé avec le régime continu, ne peut pas apporter une amélioration significative en termes de qualité chimique du dépôt.

Les études effectuées par *Noda et al* [Noda 1994] et *Ring et al* [Ring 1994] ont conduit à une conclusion différente. Ces auteurs ont montré que la qualité Raman des films est nettement améliorée en utilisant des décharges pulsées. Tout d'abord, *Noda et al* [Noda 1994] ont montré, en pulsant leur décharge DC (mélange gazeux : CH_4-H_2 et pression : 150 Torr), que la qualité des films déposés est considérablement améliorée par rapport au mode continu. Cette différence entre les deux modes est encore plus marquée à haut pourcentage de méthane (3 %). Ils expliquent cette amélioration par le fait que le plasma pulsé permet de travailler avec une tension de décharge plus élevée sans changer la température du substrat qui est un paramètre clé pour le dépôt de diamant. Ainsi, la densité électronique (n_e) et la température électronique (T_e), mesurées par sonde électrostatique de Langmuir, augmentent. En conséquence, la production d'hydrogène atomique est elle aussi augmentée et permet de graver les phases du carbone non-diamant plus efficacement qu'en plasma continu.

Ensuite, *Hatta et al* [Hatta 1996] se sont servis de la spectroscopie d'absorption infrarouge pour étudier les variations du radical CH_3 dans un réacteur ECR fonctionnant en modes continu et pulsé utilisant pour cela, les mélanges CH_3OH-H_2 et $CH_4-CO_2-H_2$, à des pressions comprises entre 0,04 et 0,15 Torr. Ils ont trouvé qu'à puissance micro-onde moyenne constante, la vitesse de croissance est augmentée d'un facteur 2 à 3 respectivement dans les mélanges CH_3OH-H_2 et $CH_4-CO_2-H_2$, pour une fréquence optimale de 500 Hz (le rapport cyclique étant fixé à 50 %) et la pression de 0,1 Torr. Leur interprétation est proche de celle donnée par *Noda et al*. Le mode pulsé conduit à 30 % d'augmentation de la concentration moyenne des radicaux CH_3 , qui sont supposés être les précurseurs du diamant donc à une augmentation de la vitesse de croissance.

Mankelevich et al [Mankelevich 1996] ont examiné les possibilités de perfectionnement de taux de croissance de diamant dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ en pulsant une décharge DC. Ils ont reporté que le taux de croissance de diamant dans une décharge pulsée peut être multiplié par 1,5 à 3 fois plus que dans une décharge DC continue avec la même puissance moyenne injectée. De même, les travaux de *Chatei et al* [Chatei 1997] réalisés sur le réacteur tubulaire du LPMIA, ont montré que les décharges micro-onde pulsées améliorent la qualité des couches de diamant déposées en augmentant la production d'hydrogène atomique, dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$, à la pression de 60 Torr et une puissance crête de 572 W, à la fréquence de 500 Hz et un rapport cyclique valant 50 %. Depuis, la plupart des études qui ont succédé, ont mis en évidence le fait que le régime pulsé conduit à une nette amélioration du procédé [Khachan 1999], [Grotjohn 2000], [DePouques 2000], [Gorbachev 2001], [Hassouni 2001], [Duten 2002], [Lamara 2003] & [Lombardi 2003]. Il faut remarquer également l'existence d'une certaine divergence dans la détermination des paramètres temporels conduisant à un meilleur dépôt et aussi dans l'interprétation. En effet, ce mode de fonctionnement permet de découpler la puissance micro-onde injectée et la température du substrat, qui est un paramètre clé dans le procédé. De plus, le régime pulsé autorise une puissance crête incidente plus élevée, conduisant ainsi à une augmentation de la concentration des espèces actives mises en jeu dans le processus de dépôt.

La majeure partie des études sur les décharges pulsées dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ est focalisée sur l'investigation des changements qui affectent particulièrement la qualité chimique des films et le taux de croissance. Peu d'études essaient d'expliquer ces changements en termes d'interprétation spectroscopique de la phase gazeuse, et encore moins, se servent de la modélisation et de l'expérimentation pour expliquer les variations temporelles de la température du gaz et des densités d'espèces dans les conditions de croissance de films de diamant en décharges pulsées.

1.6.4. Espèces clés à diagnostiquer

En réalité, toutes les espèces ne participent pas au processus de synthèse du diamant. Il s'avère en effet que l'hydrogène atomique ainsi que les radicaux carbonés du type CH_x et C_2H_y jouent un rôle principal dans l'élaboration du film de diamant. Il a été montré que les radicaux CH_x favorisent la croissance du carbone diamant, les radicaux C_2H_y conduisent principalement au dépôt de graphite et/ou de carbone amorphe et que l'hydrogène atomique permet de graver le carbone amorphe et le graphite avec un meilleur rendement que le diamant [Gicquel 1994]. Les espèces radiatives principales observées par spectroscopie optique d'émission OES dans un tel plasma sont :

- Le radical CH observé à travers l'intensité de la tête de bande centrée à 431,04 nm (2,87 eV) correspondant à la transition ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), supposé être représentatif de l'ensemble des radicaux CH_x (précurseur du diamant).
- Le radical C_2 ainsi observé par l'intensité de la ligne spectrale de la bande Swan C_2 ($A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$) centrée à 516,5 nm (2,39 eV), supposé être représentatif des radicaux C_2H_y possédant des liaisons chimiques C-C. Ils sont soupçonnés d'être les précurseurs du carbone sp^2 et du carbone amorphe.
- Et enfin l'hydrogène atomique qui peut être observé par la trace des transitions électroniques radiatives appartenant à la série de Balmer, telles que la raie H_α ($n=3 \rightarrow n=2$) à 656,3 nm (1,89 eV) et H_β ($n=4 \rightarrow n=2$) à 486,1 nm (2,55 eV) et H_γ ($n=5 \rightarrow n=2$) à 434,5 nm (2,85 eV).
- Dans certains cas, une attention particulière est portée sur les variations de la densité relative de l'argon Ar ($4p'_{1/2} \rightarrow 4s'_{1/2}$) à 750,5 nm, introduit en faibles quantités comme un gaz témoin, vue sa grande inertie chimique, il sert donc à comparer son évolution par rapport aux autres raies spectrales notamment la raie H_α .
- L'observation de l'intensité de la tête de bande du radical CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) à 388,4 nm, est une excellente méthode pour avoir des informations sur la concentration d'azote dans le mélange gazeux. Elle sert également à vérifier l'étanchéité du bâti réactionnel par l'absence ou la présence d'azote atmosphérique dans le plasma CH_4-H_2 .
- Le radical méthyle CH_3 comme le radical CH joue un rôle déterminant dans la croissance du diamant. Il peut être observé par spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR) dans un réacteur DC pulsé, et comparé avec le radical CH.

1.6.5. Applications développées au LPMIA

La diversification des activités de recherche du LPMIA a induit le développement de nouveaux thèmes dans le domaine des microtechnologies et en particulier la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface SAW à base de films de diamant CVD, et les dispositifs SMR (Solidly Mounted resonators). Ce type d'applications requière des propriétés spécifiques des couches déposées. Les améliorations que nous avons obtenues ouvrent des perspectives intéressantes quant aux applications potentielles des films de diamant, notamment dans des filtres à ondes acoustiques de surface.

I.6.5.1. Dispositifs à onde acoustique de surface (SAW)

Le principe de fonctionnement de ces dispositifs est basé sur le pouvoir d'un matériau piézoélectrique de transformer des signaux électriques en vibrations mécaniques et vice-versa, doté d'une structure métallique interdigitale comme le présente la figure. Ils sont utilisés comme résonateurs, filtres passe-bande dans le domaine de télécommunication mobile et capteurs de pression, de gaz et de température.

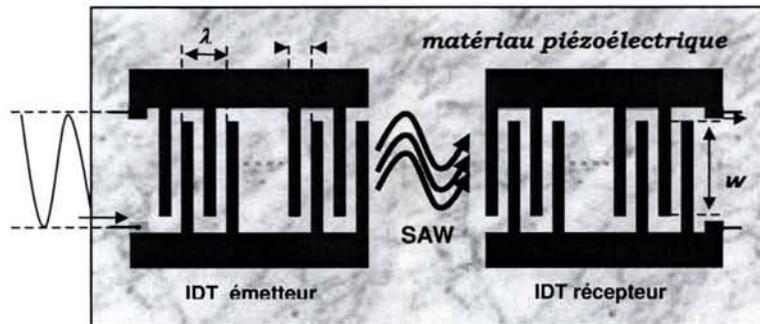


Figure I-18 : Schéma de principe d'un filtre à ondes acoustiques de surface.

Le schéma de principe d'un tel filtre est présenté sur la figure I-18. Le signal électrique d'entrée génère une déformation qui devient une onde progressive dans un matériau piézoélectrique recouvert avec des électrodes interdigitées. Cette onde de déformation se propage à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendre, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence (bande passante). Elle est centrée sur une fréquence moyenne :

$$f_0 = \frac{V_R}{4d} = \frac{V_R}{\lambda} \quad (\text{I-1})$$

où V_R représente la vitesse du son dans le matériau piézoélectrique et λ la périodicité spatiale des électrodes interdigitées, qui est souvent quatre fois la largeur d'un doigt ou la distance entre deux doigts voisins.

I.6.5.2. Dispositifs à onde acoustique de surface à base de diamant

Avec les matériaux conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO_3) ou le tantalate de lithium (LiTaO_3), la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m.s^{-1} . Avec une résolution de lithographie classique de l'ordre du micron, la fréquence centrale f_0 du filtre est de l'ordre de 1 GHz. Pour aller au-delà, les chercheurs ont imaginé de générer

l'onde acoustique de déformation dans un matériau piézoélectrique et de la faire propager dans le diamant qui présente une vitesse de propagation du son deux à trois fois plus élevée que dans les matériaux piézoélectriques conventionnels. La figure I-19. représente un filtre de la nouvelle génération utilisant une couche piézoélectrique déposée sur un film de diamant CVD lui-même déposé sur du silicium. En utilisant du ZnO ou du LiNbO₃ sur du diamant CVD [Higaki 1997], ou également de l'AlN [Chalker 1999] & [Assouar 2001] la vitesse du son équivalente est de l'ordre de 10 km.s⁻¹, soit trois fois plus élevée que celle du quartz. L'énergie transmise dépend fortement de l'état de l'interface ainsi que du couplage entre les deux couches actives.

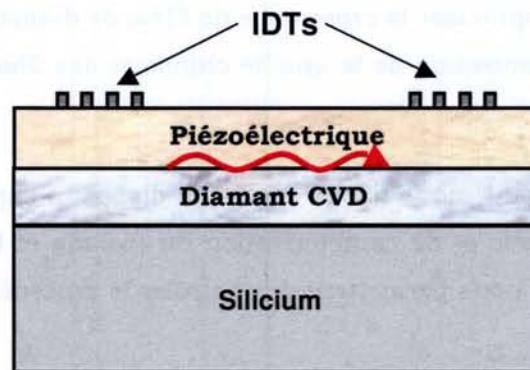


Figure I-19 : Structure d'un filtre SAW à base de multicouche « ZnO/Diamant/Silicium ».

L'aspect expérimental de fabrication du dispositif SAW tel que réalisé au laboratoire afin de le rendre accessible au test et à la caractérisation par un analyseur de réseaux est présenté sur la photographie de la figure I-20 :

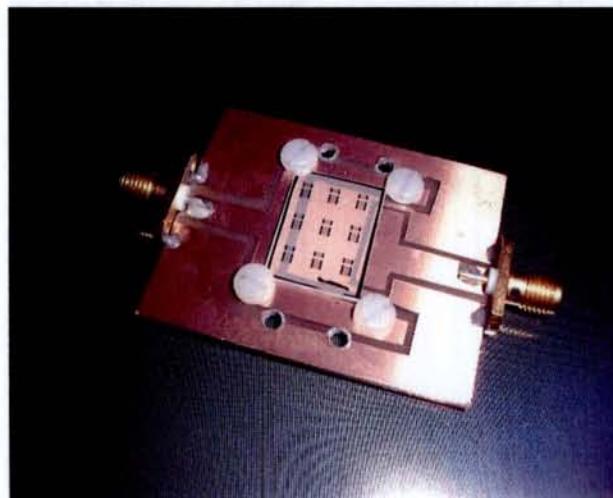


Figure I-20 : Dispositif SAW fabriqué au laboratoire

L'étude détaillée de ces filtres avec notamment les configurations possibles qu'on peut imaginer est discutée dans le chapitre V.

I.7. Conclusion

A partir du savoir faire du LPMIA présenté dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier une décharge micro-onde pulsé à forte puissance dans un grand réacteur métallique de type cavité résonante. Nous allons montrer quelle est l'influence de la géométrie et les dimensions du réacteur et du mode du couplage sur le comportement de la décharge et optimiser les paramètres du plasma, en particulier les paramètres temporels, dans le but d'optimiser la croissance de films de diamant. L'optimisation de la croissance concerne l'optimisation de la qualité chimique des films et/ou leur vitesse de croissance.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire le dispositif expérimental et présenter les techniques de diagnostic et de caractérisation du plasma et les méthodes d'analyse des films du diamant, qui nous permettent de contrôler le procédé de croissance.

Bibliographie I

- [Adam 2001] W. Adam et al. *Nucl. Instrum. Methods A* 465 (2001) 88.
- [Anthony 1991] T. R. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3270.
- [Assouar 2001] M. B. Assouar, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2001).
- [Bachmann 1991] P. K. Bachmann, D. Leers and H. Lydtin, *Diam. & Relat. Mater.* 1 (1991) 1.
- [Bachmann 2001] P.K. Bachmann, V. van Elsbergen, D.U. Wiechert, G. Zhong, J. Robertson, *Diam. & Relat. Mater.* 10 (2001) 809.
- [Belmahi 1998] M. Belmahi, F. Bénédic, J. Bougdira, H.Chatei, M. Rémy and P. Alnot, *Surf. & coat. Technol.* 106 (1998) 53.
- [Bénédic 2000] F. Bénédic, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).
- [Bénédic 2001] F. Bénédic, M. Belmahi, T. Easwarakhanthan and P. Alnot. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 1048.
- [Bergonzo 2000] P. Bergonzo., F. Foulon, A. Brambilla, D. Tromson , C. Jany, S. Haan, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 1003.
- [Bergonzo 2002] P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Tromson, C. Mer, B. Guizard, R. D. Marshall and F. Foulon, *Nucl. Instr. and Meth. A* 476 (2002) 694.
- [Borges 1995] C. F. M. Borges, M. Moisan and A. Gicquel, *Diam. & Relat. Mater.* 4 (1995) 149.
- [Borges 1996] C. F. M. Borges, L. St-Onge, M. Moisan and A. Gicquel, *Thin solid films* 274 (1996) 3.
- [Bougdira 1991] J. Bougdira, G. Henrion, M. Fabry, M. Remy and J. R. Cussenot *Mater. Sci. & Enginee. A*, 139 (1991) 15.
- [Bundy 1955] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.J. Wentorf, *Nature*, 176 (1955) 51.
- [Campillo 2001] C. Campillo, S. Ilias, C. F. M. Borges, M. Moisan, L. Martinu, *New Diam. & frontier Carb. Technol.* 11 (2001) 147.
- [Chalker 1997] P. R. Chalker, T. B. Joyce, C. Johnston, J. A. A. Crossley, J. Huddleston, M. D. Whitfield and R. B. Jackman, *Diam. & Relat. Mater.* 8 (1999) 309.
- [Charlet 1999] Gérard Charlet, Colloque Annuel des Technologies de l'Information pour l'Apprentissage (CATIA 1999), Université Laval, mars (1999).
- [Chatei 1997] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, *Surf. & Coat. Technol.* 98 (1997) 1013.
- [Chen 1994] C. F. Chen, S. H. Chen, T. M. Hong, J. S. Leu, *Thin Solid Films*, 253 (1994) 162.
- [Constant 1997] L. Constant, C. Speisser and F. Le Normand *Surf. Sci.* 387 (1997) 2843.
- [De Barros 2000] M. I. De Barros, L. Vandenbulcke, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 1862.
- [Demuyneck 1995] L. Demuyneck, thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, (1995).
- [DePoucques 2000] L. De Poucques, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).
- [Deryagin 1974] B. V. Deryagin and D. V. Fedosayev, *Sov. Phys. Dokl.* 18 (1974) 771.
- [Deryagin 1975] B. V. Deryagin and D. V. Fedosayev, *Sci. Amer.* 233 (1975) 102.

- [Deryagin 1976] B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Kleshkov, A. E. Gorodetskii, et al. *Sov. Phys. Dokl.* 21 (1976) 676.
- [Duten 2002] X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, K. Hassouni, P. Leprince, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 35 (2002) 1939.
- [Fan 1998] Q. H. Fan, A. Fernandes, J. Gracio, *Diam. & Relat. Mater.* 7 (1998) 603.
- [Fedosayev 1989] D. V. Fedosayev, B. V. Deryagin and I. G. Varasavskaja, *Surf. Coat. Technol.* 38 (1989) 1.
- [Fraunhofer 2002] CVD Diamond <http://www.cvd-diamond.com> © Fraunhofer IAF (2002).
- [Füner 1999] M. Füner, C. Wild, P. Koidl, *Surf. & Coat. Technol.* 116-119 (1999) 853.
- [Garcia 1997] I. Garcia, J. S. Olias, F. A. Rueda, A. J. Vazquez, *Diam. & Relat. Mater.* 6 (1997) 1210.
- [Gicquel 1994] A. Gicquel, E. Anger, S. Farhat, K. Hassouni, Y. Breton, C. O. Scott, M. Lefebvre, M. Pealat, Club "Couches minces Diamant", Arc et Senans France, 1994.
- [Gicquel 2001] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, *Current Appl. Phys.* 1 (2001) 479.
- [Gorbachev 2001] A. M. Gorbachev, V.A. Koldanov, A. L. Vikharev, *Diam & Relat. Mater.* 10 (2001) 342.
- [Grotjohn 2000] T. A. Grotjohn, J. Asmussen, J. Sivagnaname, D. Story, A.L. Vikharev, A. Gorbachev, A. Kolysko, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 322.
- [Guillard 2000] T. Guillard, Thèse de doctorat, Institut de génie des matériaux et procédés. Université de Perpignan, (2000).
- [Han 1997] Y. S. Han, Y. K. Kim, J. Y. Lee, *Thin Solid Films*, 310 (1997) 39.
- [Hanbücken 1993] M. Hanbücken, B. Röttger, R. Kliese, I. Vianey and H. Neddermeyer. *Europhys. Lett.* 23 (1993) 573.
- [Hassouni 2001] K. Hassouni, X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, *Plas. Sour. Sci. Technol.* 10 (2001) 61.
- [Hatta 1996] A. H. Suzuki, K. Kadota, H. Makita, T. Ito, A. Hiraki, *Plas. Sour. Sci. Technol.* 5 (1996) 235.
- [Higaki 1994] K. Higaki., H. Nakahata., H. Kitabayashi, S. Fujii, K. Tanabe, Y. Seki, and S. Shikata, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 44 (1997) 1395.
- [Himpsel 1979] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J.A. van Vechten, D. E. Eastman, *Physical Rev. B* 20 (1979) 624.
- [Hong 1995] T. M. Hong, S. H. Chen, Y. S. Chiou, C. F. Chen, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 148.
- [Horiuchi 2001] K. Horiuchi, A. Kawamura, T. Ide, T. Ishikura, K. Nakamura and S. Yamashita, *Jnp. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 275.
- [Hormann 2001] F. Hormann, M. Schreck, B. Stritzker. *Diam. & Relat. Mater.* 10 (2001) 1617.
- [Hugon 1993] R. Hugon, G. Henrion, M. Fabry, *Surf. & Coat. Technol.* 59 (1993) 82.
- [Iijima 1991] S. Iijima, *Nature*, vol. 354 (1991) 56.

- [Kamo 1983] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, 62 (1983) 642.
- [Khachan 1999] J. Khachan, D. Gardner, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6576.
- [Koizumi 2000] S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 935.
- [Komvopoulos 2000] K. Komvopoulos, T. Xu, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 274.
- [Laimer 1994] J. Laimer, M. Shimokawa, S. Matsumoto, *Diam. & Relat. Mater.* 3 (1994) 231.
- [Lamara 2003] T. Lamara, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Bénédic, G. Henrion, M. Rémy, *Surf. & Coat. Technol.* 174-175 (2003) 784.
- [LeNormand 2001] F. Le Normand, J. C. Arnault, S. Pecoraro, J. Werckmann, *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 298.
- [Lombardi 2003] G. Lombardi, X. Duten, K. Hassouni, A. Rousseau, A. Gicquel, *J. Electro. Soc.* 150 (2003) 311.
- [Mankelevich 1996] Y. A. Mankelevich, A. T. Rakhimov, N. V. Suetin and S. V. Kostyuk, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 964.
- [Matsumoto 1982] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 3106.
- [May 1995] P. W. May, *Endeavour Magazine* 19 - 3 (1995) 101.
- [Moisan 1991] M. Moisan and Z. Zakrzewski, *J. Phys. D.* 24 (1991) 1025.
- [Moisan 1992] M. Moisan, J. Pelletier, "Plasma Technology, Vol. 4 : Microwave Excited Plasmas", Elsevier Science Publishers, (1992).
- [Muller 1998] J. Muller, F. Antoni, E. Fogarassy and F. Le Normand, *Carbon*. 36, 5-6 (1998) 565.
- [Muto 1991] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji, *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 843.
- [Nishitani 2000] M. Nishitani-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, T. Ando, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 941.
- [Nishitani 2001] M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, Y. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, Y. Sato and T. Ando, *Thin Solid Films*, 382 (2001) 113.
- [Noda 1994] M. Noda, H. Kusakabe, K. Taniguchi, S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 4400.
- [Park 1994] Y. S. Park, S. H. Kim, J. W. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 6320.
- [Peng 1997] X. L. Peng and T. W. Clyne, *Thin Solid Films*, 1-2 (1997) 261.
- [Ring 1994] Z. Ring, T. D. Mantei, S. Tlali and H. E. Jackson, *J. Vac. Sci. Tech* 13 (1994) 1617.
- [Röttger 2000] B. Röttger, M. Hanbücken and H. Neddermeyer. *Appl. Surf. Sci.* 162-163 (2000) 595.
- [Rzepka 2001] É. Rzepka, « Le diamant synthétique-Perspectives pour l'électronique », *Bulletin de liaison de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, (2001).
- [Saada 2000] S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse, *Diam. & Relat. Mater.* 9 (2000) 300.

- [Sato 1998] T. Sato, S. Narumi, S. Ito and K. Akashi, *Thin Solid Films*, 316 (1998) 29.
- [Schelz 1997] S. Schelz, C. F. M. Borges, L. Martinu and M. Moisan, *Diam. & Relat. Mater.* 6 (1997) 440.
- [Seal 1992] M. Seal, *Passive electronic applications. Diam. & Relat. Mater.* 1 (1992) 1075.
- [Silva 1999] V. A. Silva, E. J. Corat, C. R. M. Silva, V. J. Trava-airoldi, N. G. Ferreira, *Symposium IV- Diamond Films (1999)* 11.
- [Singh 1998] R. Singh, D. Lowndes, D. Chrisey, J. Narayan, T. Kawai, E. Fogarassy, *Mater. Res. Soc. Proc.* 526, San Francisco, CA (1998).
- [Smalley 2003] R. E. Smalley, "Nanotechnology, Energy and People", MIT Forum River Oaks January Rice University (2003).
- [Spitsin 1988] B. V. Spitsin, L. L. Builov, "The growth of diamond and diamond like films from a gaz phase", presented at *Diamond and diamond-like materials synthesis, Extended abstract*, (1988).
- [Stiegler 1996] J. Stiegler, T. Lang, M. Nygård-Ferguson, Y. von Kaenel, E. Blank, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 226.
- [Tang 2003] C. J. Tang, A. J. Neves, A. J. S. Fernandes, *Diam. & Relat. Mater.* 12 (2003) 251.
- [Trava 1998] V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, V. Baranauskas, *Key Eng. Mater.* 138-140 (1998) 195.
- [Vietzke 1991] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, J. Winter, S. Vepereck, *Preceeding of the 10th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC'10, Bochum (Germany)* (1991) .
- [Wang 2000] W. L. Wang, K. J. Liao and G. C. Gao, *Surf. & Coat. Technol.* 126 (2000) 195.
- [Wild 1993] C. Wild, P. Coidl, W. Müller-Sebert, H. Welcher, R. Kohl, *Diam. & Relat. Mater.* 2 (1993) 158.
- [Wolter 1996] S.D. Wolter, T.H. Borst, A. Vescan, E. Kohn, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3558.
- [Wörner 1996] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher and P. Koidl, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 688.
- [Yamamoto 2002] H. Yamamoto, Y. Naoi, Y. Shintani, *Journal of Crystal Growth* 236 (2002) 176.
- [Ye 2000] H. Ye, C. Q. Sun, P. Hing, *Surf. & coat. Technol.* 132 (2000) 6.
- [Yoshitake 2002] T. Yoshitake, T. Nishiyama, T. Hara, K. Nagayama, *Appl. Surf. Sci.* 8025 (2002) 1.
- [Yoshitake 2003] T. Yoshitake, T. Hara, K. Nagayama, *Diam. & Relat. Mater.* 12 (2003) 306.
- [Yugo 1991] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1036.

CHAPITRE II

Dispositif expérimental et contrôle du procédé

II.1. Introduction

Nous disposons au laboratoire de deux réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD).

Le premier est un réacteur de type "tubulaire" [Figure II-1], fonctionnant en mode guide d'onde résonnant. Le plasma est créé à l'intersection d'un tube cylindrique en quartz et d'un guide d'onde rectangulaire placé perpendiculairement au tube. Le diamètre de ce dernier est de 50 mm, ce qui nous donne une idée des dimensions du réacteur et du plasma, et par conséquent la taille des échantillons qu'on peut élaborer. Le porte-substrat est lui même en quartz. C'est avec ce réacteur que les premiers essais de dépôt de diamant en plasma pulsé ont débuté au laboratoire [Chatei 1997] & [DePoucques 2000].

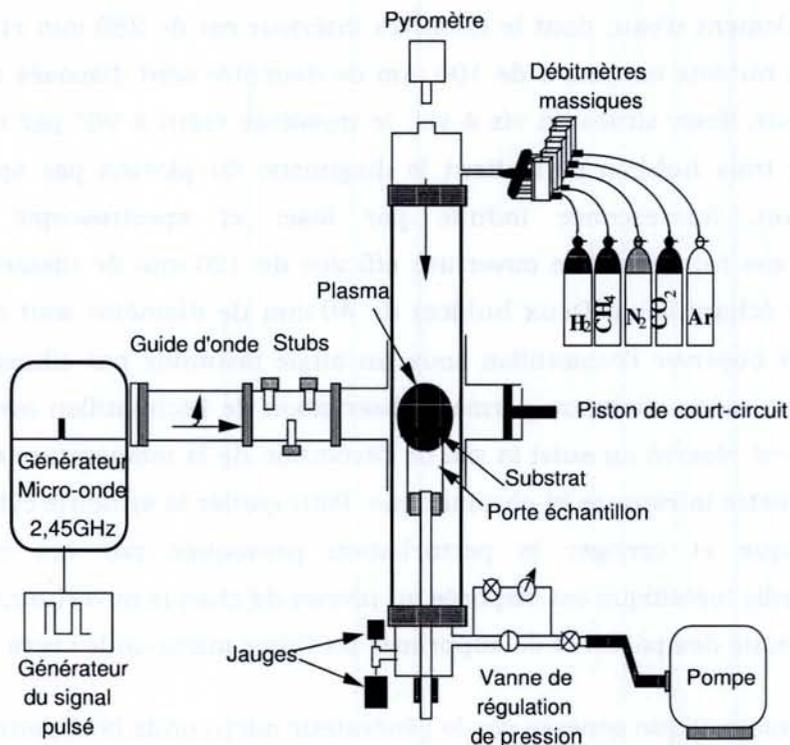


Figure II-1 : Schéma fonctionnel du réacteur tubulaire

Le deuxième est un réacteur métallique fonctionnant en mode cavité résonnante, d'une configuration proche du type "ASTeX" et sans cloche en silice destinée à contenir le plasma (bell jar), afin d'éviter toute contamination produite par la gravure des parois internes en quartz qui seraient en contact avec le plasma. La totalité du travail présenté dans ce manuscrit a été effectuée sur ce dernier, tandis que les résultats obtenus sur le petit réacteur (tubulaire) durant la thèse de *De Poucques* sont utilisés à titre de comparaison.

II.2. Le réacteur et son environnement

Le réacteur métallique utilisé, entièrement conçu au laboratoire en collaboration avec le laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions LIMHP à Villetaneuse, est présenté sur les figures II-2 & II-3. Le système a été configuré pour pouvoir déposer des couches de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) sur des substrats de silicium de taille inférieure ou égale à deux pouces, en couplant des puissances micro-ondes importantes. L'interaction de l'onde électromagnétique de 2,45 GHz avec le gaz hydrocarbure permet l'activation de la phase gazeuse conduisant à la création de nombreuses espèces responsables en partie du dépôt des couches.

Le bâti de dépôt est composé d'une enceinte en acier inoxydable à double paroi, refroidie par écoulement d'eau, dont le diamètre intérieur est de 280 mm et la hauteur de 240 mm. Trois hublots en quartz de 100 mm de diamètre sont disposés sur la paroi latérale du réacteur, deux situés en vis à vis, le troisième étant à 90° par rapport aux deux autres. Ces trois hublots permettent le diagnostic du plasma par spectroscopie optique d'émission, fluorescence induite par laser et spectroscopie infrarouge d'absorption. Un sas rapide, d'une ouverture efficace de 120 mm de diamètre, permet l'introduction des échantillons. Deux hublots de 40 mm de diamètre sont disposés de manière à pouvoir observer l'échantillon sous un angle favorable par ellipsométrie, un troisième hublot de même diamètre permet l'observation de l'échantillon avec un angle de 45°, ce hublot est réservé au suivi *in situ* de l'évolution de la température du substrat à l'aide d'un pyromètre infrarouge bi-chromatique. Pour garder la symétrie cylindrique de l'enceinte métallique et corriger la perturbation provoquée par ces nombreuses ouvertures, une grille métallique est disposée au niveau de chaque ouverture, elle permet d'assurer la continuité des parois et de supprimer les fuites micro-ondes vers l'extérieur.

L'onde électromagnétique générée par le générateur micro-onde (fonctionnant soit en mode continu soit en mode pulsé) est tout d'abord émise par le magnétron dans un guide d'onde rectangulaire, sélectionnant le mode dominant TE_{10} , puis un guide d'onde cylindrique refroidi sélectionnant le mode dominant TM_{01} . Un système de réglage d'impédance d'antenne par piston mobile piégé quart d'onde est situé à l'extrémité du guide d'onde en contre sens de la propagation, dont l'objectif est de contrôler la symétrie du plasma et minimiser considérablement la puissance réfléchie. L'onde hyperfréquence est enfin injectée dans la cavité réactionnelle par l'intermédiaire d'une antenne refroidie, dont la position axiale est réglable afin de positionner le plasma au-dessus du porte-échantillon et pour assurer le meilleur couplage d'énergie au plasma. L'étanchéité de

l'enceinte est assurée par un hublot en quartz situé dans la bride supérieure. Ces nombreux dispositifs permettent une grande souplesse de réglage et un meilleur contrôle de la distribution du champ électromagnétique. Un adaptateur d'impédance à trois vis de réglage situé à l'entrée du guide d'onde rectangulaire permet de limiter la puissance réfléchie et de protéger la tête magnétron générant les micro-ondes.

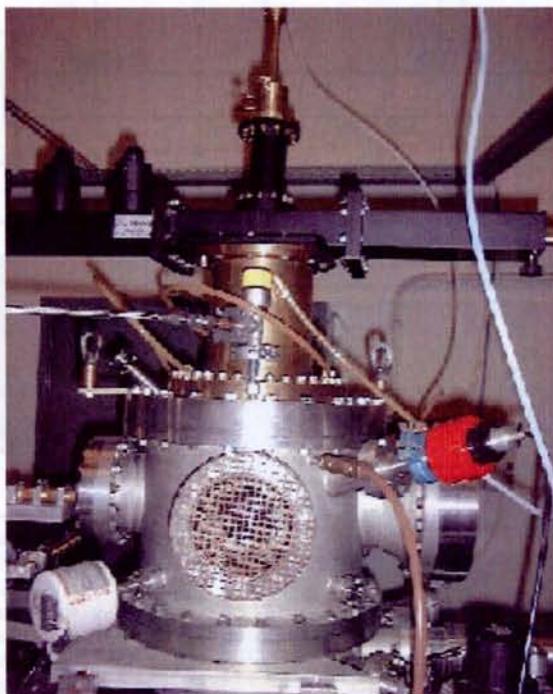


Figure II-2 : Le réacteur métallique de dépôt de diamant

Le confinement du plasma au voisinage du porte-échantillon est donc contrôlé par plusieurs paramètres du réglage, théoriquement il correspond à la localisation du maximum du champ électrique dans la cavité. La sélection du mode désiré est réalisée grâce à un dimensionnement adéquat des guides d'onde et de la cavité qui constitue une cage de Faraday assurant l'étanchéité électromagnétique.

Un plan de réflexion en cuivre, situé dans la partie inférieure de l'enceinte, permet l'établissement d'ondes stationnaires, ce qui a pour effet d'amorcer la décharge au niveau du maximum du champ électrique, au voisinage du porte-échantillon. Ce plan de réflexion est creusé en son centre d'un trou de 36 mm de diamètre permettant le passage de la canne de translation du porte-échantillon, et percé en sa périphérie d'un grand nombre de petits trous, servant à l'évacuation du gaz vers l'extérieur grâce à deux types de pompes à vide. Une pompe primaire à palette avec une grande vitesse de pompage ($10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), est utilisée au cours de la croissance, compte tenu du débit gazeux important. Pour obtenir un vide préalable de bonne qualité ($<10^{-6}$ Torr) et exempt de vapeurs d'huile pouvant contaminer le système réactionnel, un pré-vidage est effectué au

moyen d'un ensemble composé d'une pompe primaire à membrane et d'une pompe turbo moléculaire. Cette pompe tourne à une vitesse de rotation élevée ($56000 \text{ tour}\cdot\text{min}^{-1}$) pour obtenir un pompage efficace et établir un vide poussé, qui peut atteindre 10^{-7} Torr.

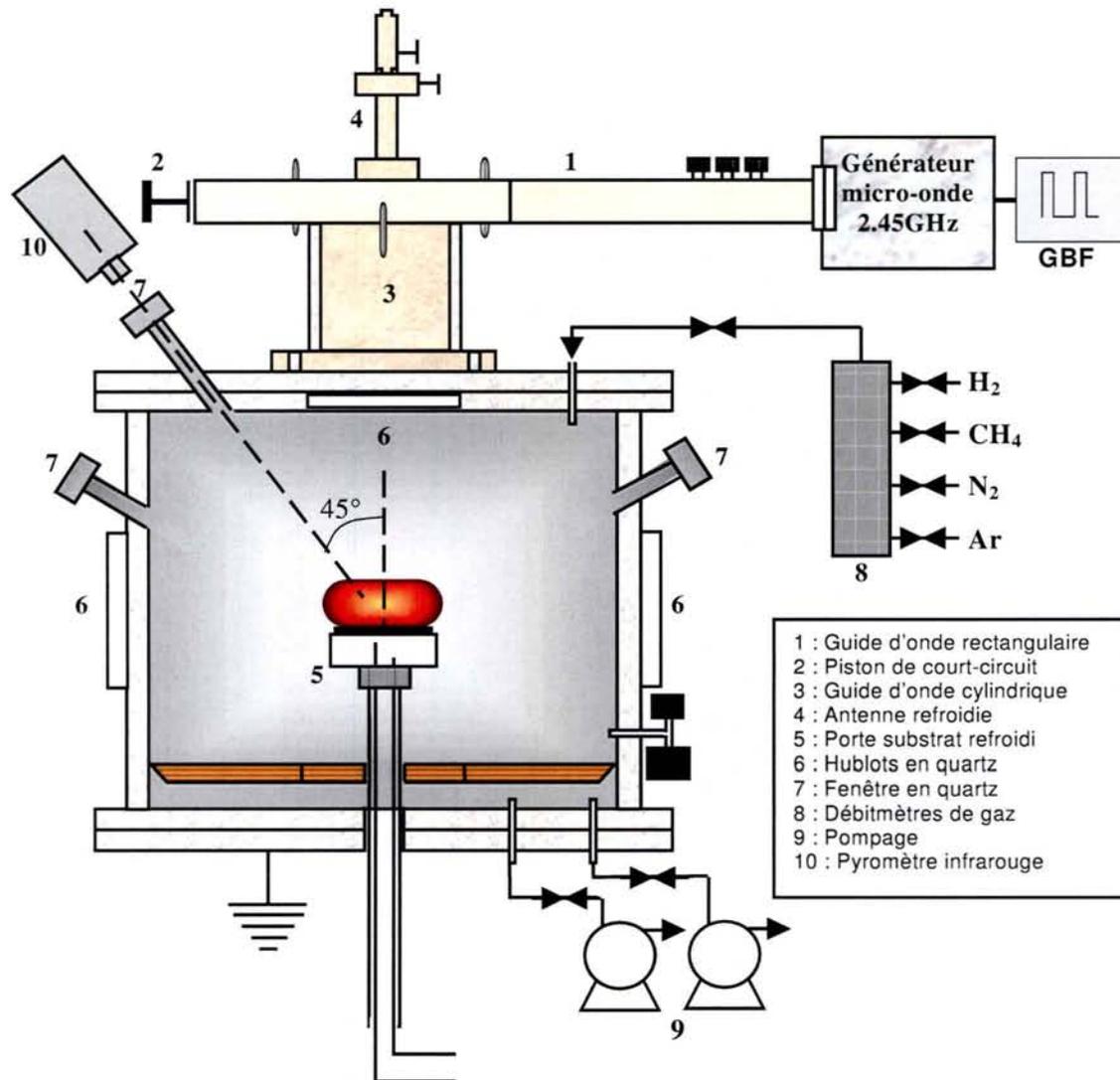


Figure II-3: Schéma fonctionnel du réacteur métallique de dépôt

La régulation de la pression de travail s'effectue à l'aide d'une électrovanne située en amont de la pompe primaire et dont l'ouverture est commandée par la consigne de pression saisie au niveau du système de régulation des débits et de la pression. Le vide est une grandeur difficile à mesurer avec précision, et cela parce que la jauge peut adsorber ou désorber, selon la nature du gaz, durant la mesure; la calibration régulière des jauges est nécessaire. La pression est donc mesurée par deux jauges de pression : la première est capacitive, de type Barocel, fonctionnant dans la gamme 0-1000 Torr, cette jauge est prévue pour contrôler la pression de fonctionnement. La deuxième est une jauge Penning qui fournit la mesure de la pression résiduelle dans la gamme 10^{-2} - 10^{-7} Torr.

Avant l'arrivée du générateur pulsé, nous avons travaillé en mode continu utilisant un générateur SAIREM qui peut délivrer une puissance micro-onde jusqu'à 6 kW, mais l'ancienne configuration de certains composants du réacteur (antenne, porte-échantillon, ...) ne permettait pas de travailler avec des puissances élevées [Bénédic 2000]. Une autre contrainte qui empêche l'augmentation en puissance (et en pression), est en effet la nécessité de maintenir la température de substrat dans la gamme 800-1100 °C, pour favoriser la croissance de films de diamant. En effet, pendant la décharge, le substrat est en contact avec le plasma, donc il est chauffé principalement par convection. Pour surmonter ces problèmes de surchauffe du substrat quand on travaille à haute densité de puissance, trois dispositions ont été prises :

1. L'utilisation d'un générateur pulsé
2. Le refroidissement de l'antenne
3. Le refroidissement du porte-substrat

II.2.1. Nouveau générateur micro-onde pulsé

Les caractéristiques du générateur pulsé de type: GMP-60 KEDEC indiquées par le constructeur SAIREM sont les suivantes :

- Puissance de sortie 600 – 6000 W contrôlable par potentiomètre
- Fréquence micro-onde à 2450 MHz \pm 25 MHz
- Stabilité de puissance 0,1 %
- Deux modes de fonctionnement: Local et Télécommande
- Modulation: par signal analogique 0-10 V
- Temps de montée et de descente inférieur à 40 μ s
- La forme du pulse est optimale entre 0,5 –10 kHz
- Puissance réfléchie maximale 3 kW

Ces caractéristiques ont quelques avantages mais aussi quelques inconvénients, ce qui engendre des limitations d'usage lors de l'étude de quelques paramètres de la décharge. Nous allons discuter ces problèmes en détail dans la partie II.3. de ce chapitre.

II.2.2. Antenne refroidie

L'injection de puissances micro-ondes élevées exige des précautions de protection des guides d'ondes et de l'antenne. Sur la figure II-3 nous pouvons distinguer la forme du

dispositif de transmission micro-onde constitué de deux guides d'ondes et de l'antenne. En effet, les éléments les plus affectés par le chauffage micro-onde sont ceux situés dans la zone de transition entre les modes de propagation TE_{10} et TM_{01} , c'est pourquoi le guide d'onde cylindrique de double paroi est refroidi par circulation d'eau entre ces deux parois, et l'antenne creuse est refroidie en son intérieur.

II.2.3. Porte-échantillon refroidi

Les problèmes de surchauffe ont des effets indésirables sur la qualité des films de diamant. L'une des modifications majeures du système est le remplacement du porte-substrat utilisé auparavant [Figure II-4-a] (alimenté par un système de chauffage additionnel) [Bénédic 2000], par un porte-substrat refroidi [Figure II-4-b]. L'enjeu de ce changement consiste à pouvoir coupler des puissances allant jusqu'à plus de 3 kW en mode continu ou 6 kW en mode pulsé sans entraîner un chauffage excessif du substrat.

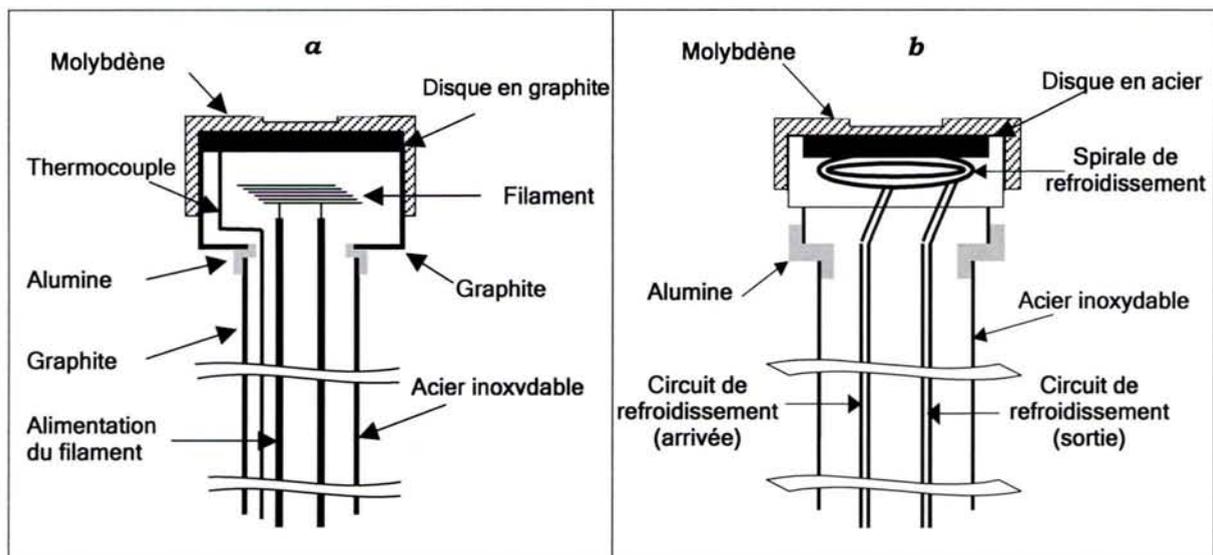


Figure II-4 : Schémas du porte-substrat a) avant, avec un système de chauffage additionnel b) après, avec un système de refroidissement

La forme du porte-substrat n'a pas été modifiée [figure II-4-b]. Le porte-échantillon est composé d'une pièce creuse en acier inoxydable surmontée d'un disque en acier et d'un chapeau de molybdène de 55 mm de diamètre, qui offre une bonne tenue en température et est parfaitement inerte à l'hydrogène atomique. Il est situé à l'extrémité d'une canne de translation creuse, composée d'une partie inférieure en acier inoxydable. Contrairement à l'ancienne configuration du porte-échantillon, les composants en graphite ont été complètement supprimés à cause de leur effet polluant et pour limiter une éventuelle présence des espèces carboniques dans la décharge, surtout quand il s'agit d'un plasma d'hydrogène pur. La canne creuse traverse le disque en cuivre le long de l'axe de l'enceinte

cylindrique. Une entretoise en alumine est disposée entre la canne en inox et le porte-échantillon afin d'assurer une bonne isolation électrique lors de l'étape de nucléation assistée par polarisation. Une cuvette de 0,5 mm de profondeur et de diamètre 15, 25 ou 50 mm selon la dimension de l'échantillon traité, usinée sur la partie supérieure du capuchon en molybdène, assure un maintien constant du substrat et limite les éventuels effets de pointe sur celui-ci en compensant son épaisseur.

La partie creuse du porte-échantillon est constituée d'une cavité traversée par une circulation d'eau en spirale. Il est nécessaire de s'assurer que l'arrivée de l'eau la plus froide soit au milieu du porte-échantillon, l'endroit où il y a un maximum de transfert thermique par contact plasma-surface. La sortie de l'eau par conséquent est située en périphérie.

La mise en service du nouveau système de couplage et du porte-échantillon refroidi ouvre de nouvelles perspectives en donnant la possibilité d'étudier conjointement le plasma et les dépôts à forte puissance dans ce réacteur. La régulation de la température dans cette configuration est beaucoup plus délicate, en raison de la faible surface de contact, donc du faible coefficient d'échange thermique liquide-surface et malgré la forte capacité calorifique de l'eau. Le refroidissement par air comprimé offre selon certains auteurs [Silva 1998] une plus grande souplesse, mais présente deux inconvénients majeurs : la température excessive du tube de sortie qui dépasse 100 °C, ce qui endommagerait les joints d'étanchéité des passages de fluide sous vide, les débits d'air comprimé sollicités dans ce cas sont très importants, et leur maintien pendant des périodes prolongées n'est pas actuellement réalisable au laboratoire.

II.3. Contrôle du procédé

La maîtrise du procédé nécessite le contrôle de différents paramètres clés qui influencent les caractéristiques du matériau élaboré. L'élaboration de diamant synthétique par plasma CVD a été nettement améliorée ces dernières années. Cependant, l'étude de l'effet de certains paramètres reste un peu compliquée et critiquable, car il est difficile de séparer les paramètres les uns par rapport aux autres.

II.3.1. Mesure de la température du substrat par pyrométrie différentielle

La température du substrat est mesurée à l'aide d'un pyromètre infrarouge bichromatique qui fonctionne comme un capteur de température, à partir de la conversion de l'énergie infrarouge émise par la surface sondée en un signal électrique. Ce capteur est composé d'un système optique focalisant, qui envoie l'énergie sur un détecteur grâce à une fenêtre en quartz, deux filtres optimisent cette opération en

sélectionnant une longueur d'onde comprise entre 0,5 et 14 μm . L'énergie infrarouge liée à la température est convertie en un signal électrique, qui peut être affiché et traité numériquement et enregistré sur un ordinateur.

Les mesures réalisées par pyrométrie infrarouge dépendent des caractéristiques de la surface sondée, sont souvent perturbées par les interférences dues aux réflexions, aux transmissions et autres émissions parasites, et aussi par l'absorption de l'énergie émise ou l'obstruction par le milieu ou le hublot couvert à l'intérieur par une couche absorbante.

Les caractéristiques du pyromètre utilisé sont indiquées dans le tableau suivant :

Série	WILLIAMSON 8100LT-C
Type	Bichromatique IR : $\lambda_1 = 0,81 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 0,9 \mu\text{m}$
Surface	1 cm^2 à une distance de 30 cm
Domaine de température	$650 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 1100$
Signal de sortie	Tension : $0 < V_{\text{pyro}} \text{ (V)} < 10$
Observation	Oblique d'un angle de 45°

Ce type de pyromètre mesure les intensités monochromatiques rayonnées par la surface à deux longueurs d'onde très proches $\lambda_1 = 0,81 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 0,9 \mu\text{m}$. La détermination de la température se fait alors à partir du rapport des intensités monochromatiques, ce qui permet de s'affranchir complètement des valeurs d'émissivité (une propriété du matériau et de sa surface, comprise entre 0,01 et 1) aux deux longueurs d'onde, ce qui est un vrai obstacle pour le pyromètre monochromatique. Pour certains matériaux, l'émissivité varie pendant le procédé (oxydation de la surface, rugosité, changement de température, etc), mais elle varie sensiblement de la même façon avec la température à λ_1 et λ_2 .

Cette technique de mesure permet également de compenser les pertes de signal occasionnées par le plasma, le hublot en quartz et l'observation de l'échantillon selon une direction oblique. Nous avons vérifié d'autre part que le plasma en système C-H-N n'émet pas de radiations autour des longueurs d'onde λ_1 et λ_2 qui pourraient interférer avec celles émises par la surface. *F. Silva*, précise par ailleurs [Silva 1998], que le plasma micro-onde devient opaque aux émissions infrarouges quand la densité de puissance est supérieure à $35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$. Les densités de puissances utilisées pour le dépôt de films de diamant dans le cadre de ce travail sont de l'ordre de $35 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La lecture de la température se fait par l'intermédiaire de deux afficheurs numériques. L'un donne la température déduite de la mesure des intensités aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 (température bichromatique) tandis que l'autre affiche la température déduite de l'intensité mesurée à la seule longueur d'onde λ_2 (température monochromatique). Dans les deux cas, une sortie en tension 0 - 10 V est disponible, ce qui permet d'enregistrer le signal de température. L'inconvénient de la sortie monochromatique du pyromètre est qu'elle n'est pas linéaire avec la température de la surface et qu'elle doit être corrigée de l'émissivité de la surface observée pour approcher au mieux la température réelle du corps. Nous n'avons donc pas utilisé cette mesure monochromatique de température qui néanmoins, combinée avec la mesure bichromatique, pourrait apporter des éléments intéressants en ce qui concerne les variations d'émissivité durant la croissance de diamant.

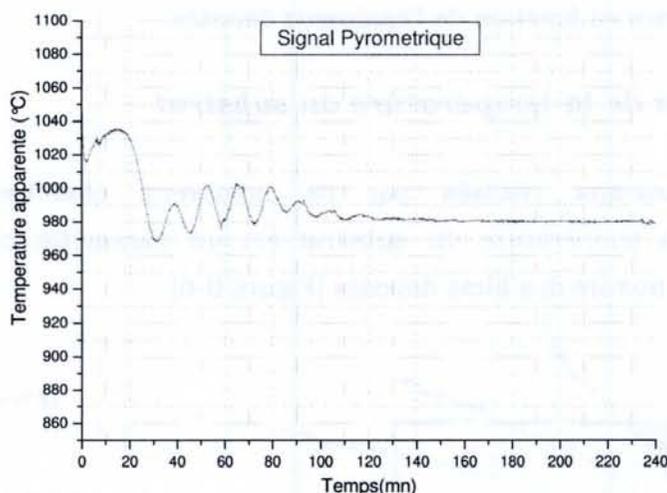


Figure II-5 : Signal de la température apparente enregistré par le pyromètre bichromatique infrarouge. (Plasma $H_2-CH_4-N_2$, 1 % CH_4 700 ppm de N_2 $P_w = 2500$ W et $P_r = 120$ Torr)

Lorsque la croissance de diamant a lieu sur le substrat de silicium, on observe des oscillations de la température mesurée avec le pyromètre bichromatique, qui s'atténuent quand le film est suffisamment épais [Figure II-5]. Ce phénomène correspond à un changement d'émissivité du système diamant/Silicium en cours de traitement. Les oscillations observées sont dues aux effets d'interférence des radiations thermiques émises par le substrat car ces ondes sont réfléchies et réfractées au niveau des interfaces du film en croissance. La tendance de la température apparente à s'amortir avec l'épaisseur à une valeur finale différente de sa valeur initiale est due au fait que le diamant CVD n'est pas totalement transparent à la longueur d'onde utilisée par le pyromètre [Bénédic 2001].

L'expression de la température apparente mesurée par un pyromètre bichromatique pour tout procédé de dépôt d'un film sur un substrat s'écrit [Bénédic 2001] :

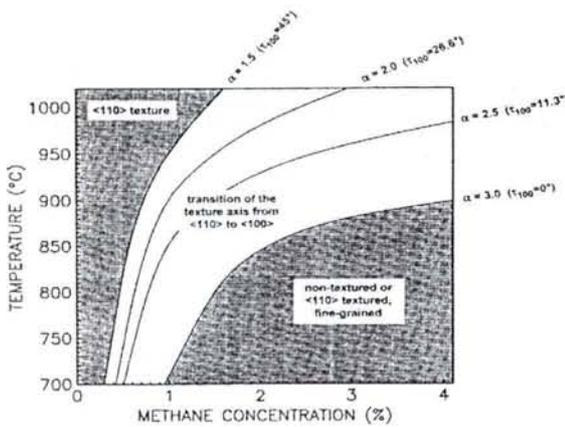
$$T_a = \frac{T_o}{\ln \left(\frac{\epsilon_{\lambda_2}^{sys}(h)}{\epsilon_{\lambda_1}^{sys}(h)} \right) + \frac{T_o}{T_r}} \tag{II-1}$$

où $\epsilon_{\lambda_1}^{sys}(h)$ et $\epsilon_{\lambda_2}^{sys}(h)$ sont les émissivités du système correspondant aux deux longueurs d'onde du pyromètre λ_1 et λ_2 respectivement. T_r étant la température réelle du système, supposée constante, et égale à la température finale. $T_o = C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 1776\text{K}$ pour $\lambda_1 = 0,81 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 0,9 \mu\text{m}$.

Cette relation reste valable, si tant est que la variation d'émissivité du système puisse être exprimée en fonction de l'épaisseur déposée.

II.3.2. Contrôle de la température du substrat

Selon les travaux réalisés par de nombreux chercheurs [Wild 1994] & [Gicquel 1994], la température du substrat est un paramètre clé pour contrôler la morphologie et la texture des films déposés [Figure II-6].



$$\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{V_{100}}{V_{111}}$$

α : paramètre de croissance normalisé

V_{100} : vitesse de croissance selon la direction perpendiculaire au plan (100)

V_{111} : vitesse de croissance selon la direction perpendiculaire au plan (111)

Figure II-6 : Évolution de la morphologie et de la texture des films de diamant en fonction de la teneur en méthane et de la température de surface [Wild 1994]

La difficulté est alors le contrôle de la température de l'échantillon. Des études antérieures [Silva 1998] & [Bénédic 2000] ont montré que la température de surface ne varie pas avec suffisamment de sensibilité avec le débit d'eau et que le refroidissement du porte-échantillon est excessif avec ce fluide. La solution est alors, de changer de fluide caloporteur, ou d'intercaler une résistance thermique variable entre la partie en

Inconel du porte-échantillon et le capuchon de molybdène. Cette résistance peut être constituée d'un empilement de feuilles de clinquant en acier, dont la mauvaise conductivité thermique associée aux résistances thermiques de contact entre les feuilles constituent un atout majeur. Cette méthode permet d'ajuster la température de surface de façon satisfaisante pour une grande gamme de puissances mais présente l'inconvénient de nécessiter un étalonnage préalable. De plus, l'ajout d'une résistance thermique empêche de travailler à haute densité de puissance.

La position du porte-échantillon par rapport au plasma et par rapport au plateau de réflexion joue énormément sur la température du substrat. Dans l'intention d'assurer une meilleure réactivité à la surface, donc un meilleur transfert thermique entre le plasma et le substrat, la dépendance de la température du substrat en fonction de sa position a été étudiée pour un plasma H_2-CH_4 à 1 % de CH_4 avec une puissance 2700 W et une pression de 120 Torr.

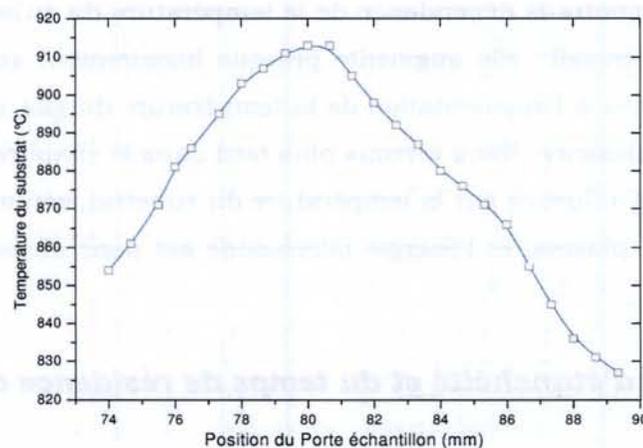


Figure II- 7 : Dépendance de la température du substrat en fonction de sa position. (Plasma H_2-CH_4 à 1 % de CH_4 , $P_w = 2700$ W et $P_r = 120$ Torr).

Nous avons obtenu les résultats présentés sur la figure II-7. Un maximum de température correspond à un bon contact entre le plasma et le porte-substrat. Ce maximum est trouvé à une position du porte-substrat situé à 80 mm au dessus du plateau de réflexion. Par ailleurs, la température diminue en s'éloignant de cette position : pour des distances supérieures à 82 mm le plasma touche partiellement le porte-substrat et par conséquent la surface du contact devient de plus en plus étroite, ce qui diminue le taux du transfert thermique vers le substrat. Pour des distances inférieures à 77 mm le plasma s'écrase sur le porte-échantillon (plasma plus intense au bord du porte-substrat qu'au centre) avec possibilité d'apparition des effets d'arc. Cet effet est accompagné par l'augmentation de la puissance réfléchie, la température du plasma diminue en conséquence et la température du substrat suivra cette chute.

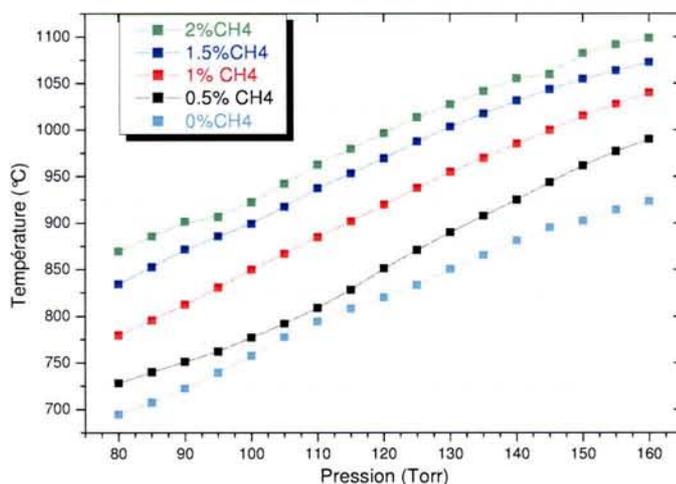


Figure II- 8: Evolution de la température du substrat en fonction de la pression (Plasma H_2-CH_4 , $P_w = 2700$ W).

La figure II-8 montre la dépendance de la température du substrat en fonction de la pression totale de travail ; elle augmente presque linéairement avec la pression ; cette augmentation est due à l'augmentation de la température du gaz, qui dépend elle-même de la densité de puissance. Nous verrons plus tard dans le chapitre III, que la puissance micro-onde a peu d'influence sur la température du substrat, son augmentation entraîne une dilatation du plasma, et l'énergie micro-onde est donc absorbée dans un volume plus grand.

II.3.3. Contrôle d'étanchéité et du temps de résidence du gaz

Toutes les lignes de gaz sont purgées et tous les endroits susceptibles de créer des micro-fuites sont soigneusement contrôlés. La pression dans les tubes raccordant la réserve de gaz et les débitmètres massiques est maintenue à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin d'empêcher l'infiltration d'air à l'intérieur des lignes de gaz.

L'augmentation du débit total du mélange gazeux injecté dans l'enceinte est un moyen efficace permettant de limiter les effets sur la qualité du dépôt, de l'infiltration non contrôlée d'air à travers les joints de toutes sortes (métallique ou élastomère). En effet, si l'on considère que le taux de fuite est constant durant le procédé de dépôt quand un état thermique stationnaire est atteint, l'augmentation du débit total injecté a pour effet de faire diminuer la teneur en impuretés du mélange plasmagène. F. Bénédic a étudié, dans le même réacteur, l'influence du débit gazeux total dans des conditions d'étanchéité médiocre, sur l'intensité de la tête de bande du radical CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$), qui confirme la

présence d'azote atmosphérique dans le plasma CH₄-H₂. Il a constaté que le système est parfaitement étanche à partir des débits supérieures à 200 sccm [Bénédic 2000].

De plus, l'enceinte réactionnelle ayant un volume conséquent, il convient d'adapter le débit total des gaz injectés de manière à assurer un renouvellement suffisant du mélange gazeux en espèces réactives et pour s'affranchir de son effet pendant la durée d'observation du plasma lors de l'étude spectroscopique.

Le temps de résidence moyen $T_{\text{Résidence}}$ pour les molécules de gaz se calcule à l'aide de la formule générale suivante :

$$T_{\text{Résidence}} = \frac{P}{760} \cdot \frac{60}{Q \cdot 10^{-6}} V \quad (\text{II-3})$$

où P est la pression dans la chambre réactionnelle en Torr, Q est le débit d'injection des gaz en sccm et V est le volume total de l'enceinte.

Pour les conditions de dépôt choisies (120 Torr et 2500 W) avec un débit total de 500 sccm, le temps de résidence est estimé par $T_{\text{Résidence}} \approx 4$ min, ce qui est très élevé comparativement au temps d'observation (0,02 s).

II.3.4. Zone de stabilité du plasma

La figure II-9 définit les gammes de puissance et de pression dans lesquelles le plasma est stable. Les limites présentées par les deux lignes (rouge et verte) dépendent bien sûr de la configuration choisie et des modifications apportées au niveau du réglage.

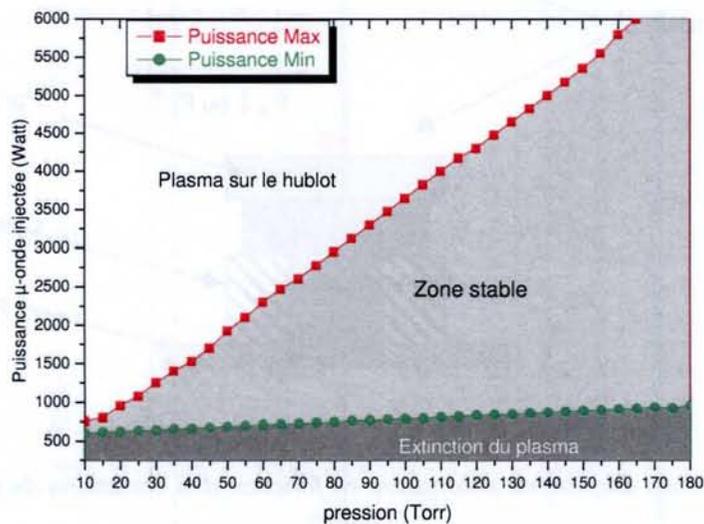


Figure II-9 : Zone de stabilité du plasma avec le nouveau système

En effet, l'augmentation de la puissance à pression constante entraîne un élargissement du volume occupé par le plasma à cause de l'énergie cinétique élevée des électrons (libre-parcours moyen plus grand). L'expansion du plasma par cet effet peut toucher des zones de résonance dans la cavité réactionnelle et le plasma se déplace vers l'antenne (la source micro-onde) donc vers le hublot supérieur de quartz [Figure II-10]. Ceci risque de brûler les joints en Viton du hublot, ce qui entraîne une contamination de la chambre réactionnelle. Le même phénomène se produit quand on diminue la pression à puissance micro-onde constante.

Par contre, l'augmentation de la pression à puissance constante ou la diminution de la puissance à pression constante réduit le plasma à une petite boule au-dessus du porte-échantillon, qui est relativement instable dans le temps. Des effets d'arc peuvent se produire entre le porte-échantillon et le cylindre qui l'entoure Figure II-10. Si on continue à augmenter la pression au-delà de 400 Torr pour une puissance de 1500 W on arrive à l'extinction du plasma. Comme le libre parcours moyen diminue en augmentant la pression, les électrons n'ont plus la chance de gagner l'énergie nécessaire pour provoquer des collisions ionisantes. Notons de plus, que ce cas n'est pas favorable à la croissance des films de diamant, car la tendance actuelle est d'élargir le plus possible la taille des échantillons.

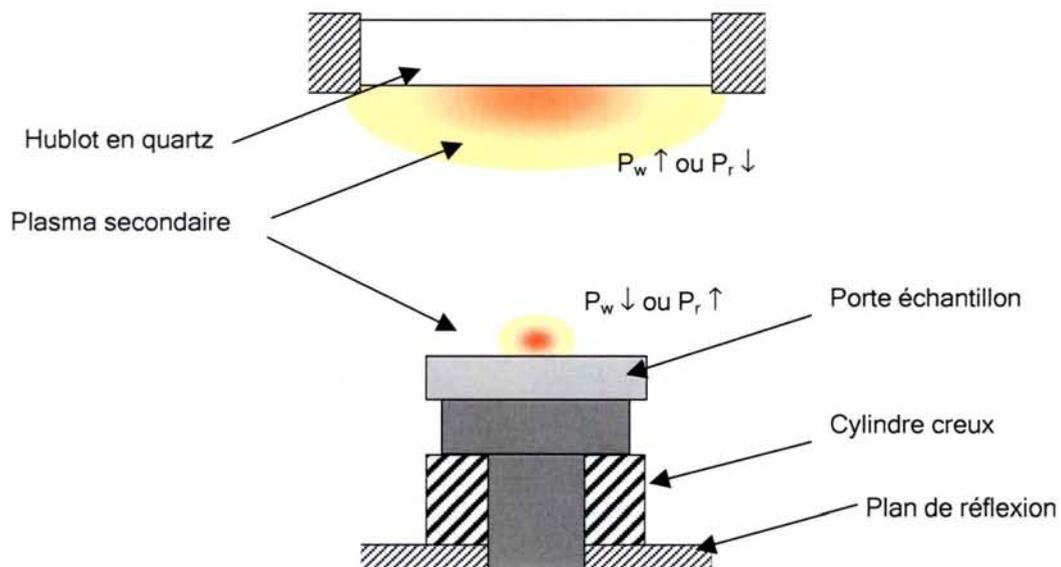


Figure II-10 : Position du plasma secondaire en fonction des variations de puissance et de pression

II.3. Moyens de diagnostic du plasma

Pour mieux appréhender les mécanismes de réactivité des espèces dans le plasma, et étudier les mécanismes de croissance du film (interactions plasma surface) dans la phase gazeuse, les espèces neutres et chargées du plasma sont analysées par :

- i) spectroscopie optique d'émission résolue (TROES) et non résolue (OES) dans le temps
- ii) technique de double pulse (TDP)
- iii) fluorescence induite par laser (LIF)

tandis que la température du substrat durant la croissance de la couche mince est suivie, in situ en temps réel, par pyrométrie bi-chromatique infrarouge.

II.3.1. Spectroscopie optique d'émission OES

La spectroscopie optique d'émission consiste à analyser l'intensité lumineuse (émission spontanée) émise par le plasma. Elle est très souvent utilisée car c'est une technique de caractérisation simple dans son principe et non perturbatrice. Elle permet d'identifier les espèces radiatives atomiques et moléculaires présentes dans le milieu réactionnel et de suivre leur évolution en fonction de différents paramètres (pression, puissance, mélange gazeux, ...). De manière plus complexe et sous certaines conditions, elle permet de mesurer des concentrations relatives, ainsi que la température électronique et les températures vibrationnelles et rotationnelles de certains états radiatifs.

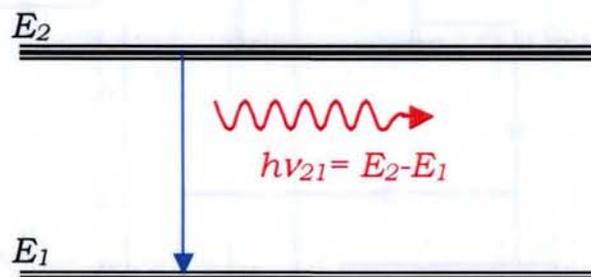


Figure II-11 : Principe de l'émission spontanée

Lorsqu'un atome ou une molécule est dans un état excité radiatif d'énergie E_2 , comme l'illustre la figure II-11, il peut se désexciter spontanément de façon radiative vers un état d'énergie inférieur E_1 en émettant d'un photon d'énergie tel que : $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu_{21}$ où ν_{21} représente la fréquence du photon émis.

L'intensité I_{21} correspondant à cette désexcitation radiative est alors donnée par :

$$I_{21} = C_{21} \cdot n_2 \cdot h \cdot \nu_{21} \cdot A_{21} \quad (\text{II-4})$$

- C_{21} : constante dépendant du volume émissif, de l'angle solide sous lequel le plasma est observé ainsi que de la réponse spectrale du système de mesure à la longueur d'onde λ_{21} .
- n_2 : densité de l'état supérieur de la transition.
- h : constante de Planck.
- ν_{21} : fréquence de la transition de l'état radiatif 2 vers l'état 1.
- A_{21} : coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

Bien que l'intensité d'émission soit directement proportionnelle à la densité d'état radiatif 2, il est en réalité très difficile de déterminer la densité absolue n_2 à partir des mesures par spectroscopie optique d'émission car la constante C_{21} ne peut être calculée que de façon très approximative. Ce moyen de caractérisation nous renseigne seulement sur les espèces dans l'état excité, mais donne peu d'information sur celles dans l'état métastable ou dans l'état fondamental, qui sont les plus nombreuses. Finalement l'OES permet une étude qualitative, mais une étude quantitative n'est pas à la portée de cette technique.

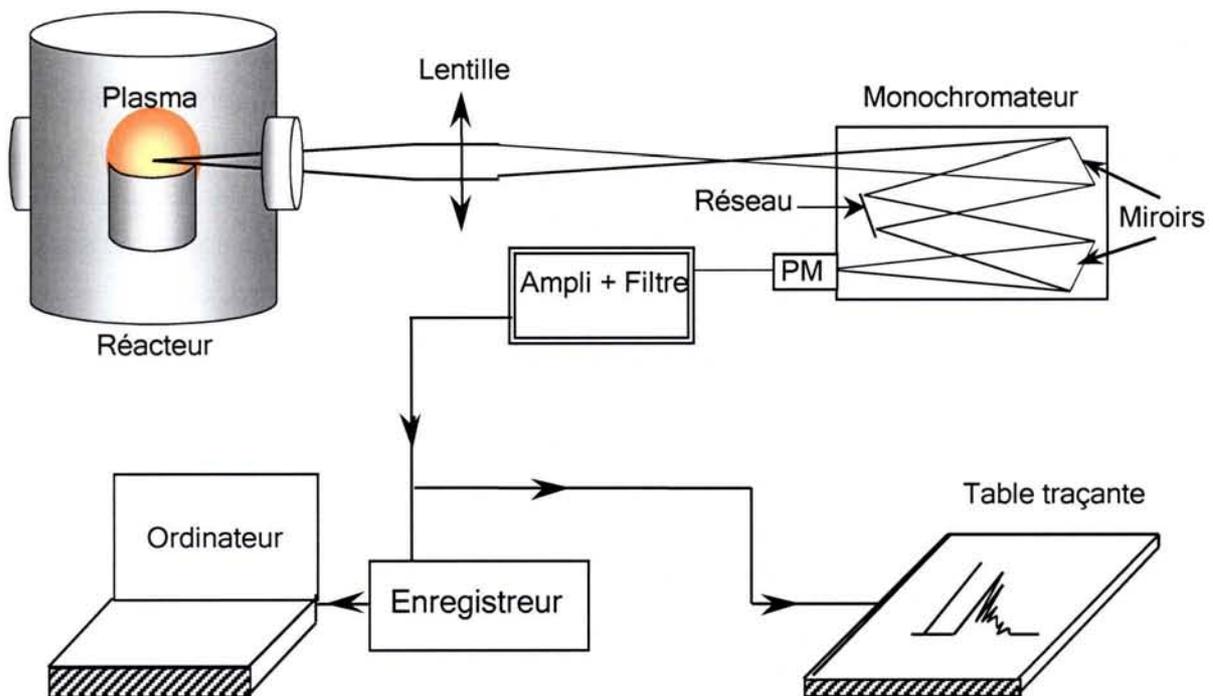


Figure II-12 : Dispositif d'analyse du plasma par spectroscopie optique d'émission.

En revanche, cette technique permet de réaliser des mesures spatiales et d'extraire les profils des intensités de raies, particulièrement la répartition axiale (suivant l'axe central perpendiculaire à la surface du porte-substrat) et radiale (dans l'axe parallèle à la surface de l'échantillon). Pour pouvoir étudier la résolution spatiale, la lentille qui focalise la lumière émise par le plasma sur l'ouverture d'entrée du monochromateur est remplacée

par une fibre optique placée dans un collimateur capable de se déplacer axialement et horizontalement le long du hublot latéral du réacteur, situé à une distance de 200 mm du plasma (limitation de la résolution spatiale).

Dans le cas de l'étude du comportement des espèces en plasma pulsé, cette méthode permet de suivre l'évolution temporelle des espèces dans la décharge mais pas dans la post-décharge, car l'observation des états excités est rendue impossible en absence d'une source excitatrice. Cette méthode est donc résolue dans le temps, mais insuffisante pour une étude complète des plasmas pulsés.

Le dispositif optique d'analyse spectroscopique est représenté sur la figure II-12. La lumière émise par le plasma est analysée par un monochromateur (CHROMEX) de distance focale de 500 mm. Il est équipé de trois réseaux holographiques de 1200 traits.mm⁻¹, blazés à 250 nm, 500 nm et 750 nm respectivement, ce qui nous permet de balayer une grande gamme de longueurs d'onde avec efficacité. Sa dispersion est de 1,6 nm.mm⁻¹. Le choix du réseau, la gamme de longueurs d'onde à explorer, la vitesse de défilement du moteur pas à pas, ainsi que l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie, sont réglables avec le boîtier de commande du monochromateur.

L'intensité lumineuse sélectionnée par le monochromateur est transformée en impulsion de courant par un photomultiplicateur et convertie en tension (si besoin est) par un amplificateur. Enfin, le signal résultant, selon l'étude, est enregistré sur une table traçante, ou acquis par un échantillonneur, un boxcar (intégrateur) ou un oscilloscope numérique et analysé par un ordinateur.

En ce qui concerne les mesures spatiales, nous nous sommes particulièrement intéressés à la répartition axiale des intensités de raies. Pour cette étude, nous avons utilisé une fibre optique, placée dans un collimateur, afin d'augmenter la résolution spatiale. L'ensemble peut être déplacé axialement à l'aide d'une table réglable en hauteur le long du hublot situé sur la paroi latérale du réacteur.

II.3.2. Spectroscopie optique résolue dans le temps TROES

Cette technique a été déjà utilisée par Booth et Sadeghi [Booth 1991] pour étudier les plasmas SF₆-O₂ dans un réacteur ECR pulsé. Elle repose sur l'injection d'un signal modulé avec une puissance crête de 500 W dans la décharge et une puissance divisée par facteur 10 dans la post-décharge (50 W) afin de limiter au maximum les processus de création des espèces. Comme le montre la figure II-13, cette puissance permet d'étudier les temps caractéristiques de perte des atomes d'oxygène et de fluor.

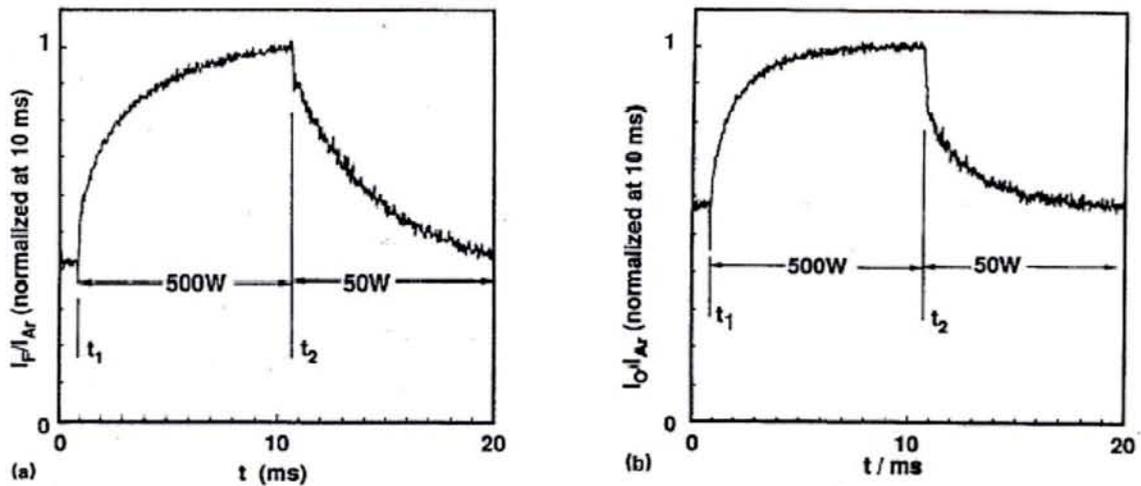


Figure II-13 : Evolution temporelle du rapport d'intensités (a) I_F/I_{Ar} et (b) I_O/I_{Ar}
 Plasma pulsé : $f_r = 50$ Hz, $\alpha = 50$ %, pression = 2,2 mTorr,
 Mélange gazeux : O_2 (80 %)/ SF_6 (10 %)/ Ar (5 %)/ Ne (5 %) [Booth 1991]

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier notre plasma pulsé pour différentes fréquences avec un rapport cyclique de 50 %. Une puissance micro-onde résiduelle de 600 W demeure dans la post-décharge temporelle. Le mélange gazeux utilisé durant toute cette étude est CH_4-H_2 , avec un pourcentage de méthane de 1,5 %. L'enregistrement des spectres se fait grâce à un logiciel développé sous LabWindows qui enregistre la trace de l'oscilloscope et fait la moyenne sur un grand nombre de mesures (dans notre cas 100 mesures sont moyennées). En fonction de la fréquence, les intensités d'émission des trois espèces réactives (H_α , CH et C_2) ont été mesurées en moyennant le signal acquis sur une période et sur 100 mesures. Les résultats inattendus sont présentés sur la figure II-14.

Le fait d'avoir un maximum d'émission de chaque raie avec une nette différence autour de 200 Hz, nous a interpellé, car cette évidence nous semblait loin de tous les résultats obtenus antérieurement. Nous avons pensé donc aux paramètres de fonctionnement du générateur donnés par le constructeur. D'après la société SAIREM, le pulse est optimisé pour fonctionner à des fréquences supérieures à 1 kHz, ce qui n'est pas la gamme de fréquences qui nous intéresse.

Suite à ces résultats, nous avons procédé alors à des études préliminaires afin d'inspecter le fonctionnement du générateur aux basses fréquences (inférieures à 1000 Hz).

D'après le catalogue la forme du pulse n'est pas optimisée pour ces basses fréquences. Cependant nous avons remarqué, pour des fréquences inférieures à 500 Hz, que la forme

du pulse est affectée par des instabilités au sein de la post-décharge, des décharges parasites non stables en amplitude et en durée, donc non contrôlables.

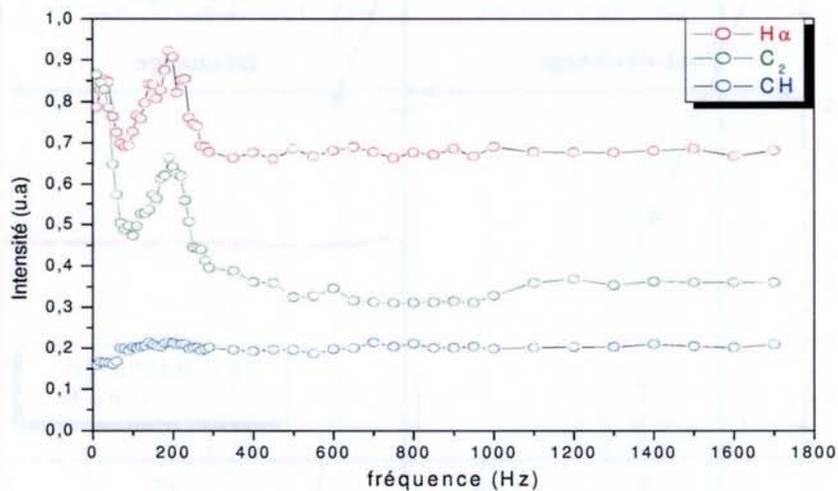


Figure II-14 : Evolution de l'intensité moyenne sur une période en fonction de la fréquence (rapport cyclique $\alpha = 0,5$)

Etant limités par ces contraintes technologiques, nous étions obligés d'étudier par la technique TROES uniquement des fréquences supérieures à 500 Hz.

II.3.3. Technique du double pulse TDP

Nous avons vu la difficulté d'étudier les plasmas pulsés par la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps. En effet, dans la post-décharge, la température électronique chute brutalement en quelques microsecondes [Behle 2000] et la durée de vie de la plupart des espèces excitées étudiées est de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. Il est évident qu'il nous est impossible d'observer directement leur évolution en post-décharge. Quant à la phase de décharge, elle ne posera aucun problème particulier.

II.3.3.1. Principe de la technique TDP

L'idée originale de cette technique est d'ajouter au pulse principal de décharge un pulse de diagnostic de courte durée dans la post-décharge afin d'exciter les espèces encore présentes. En décalant ce court pulse dans le temps au cours de la post-décharge, il est possible de reconstruire point par point l'évolution temporelle des espèces dans la post-décharge et de calculer les temps caractéristiques des différents processus de pertes [Figure II-15].

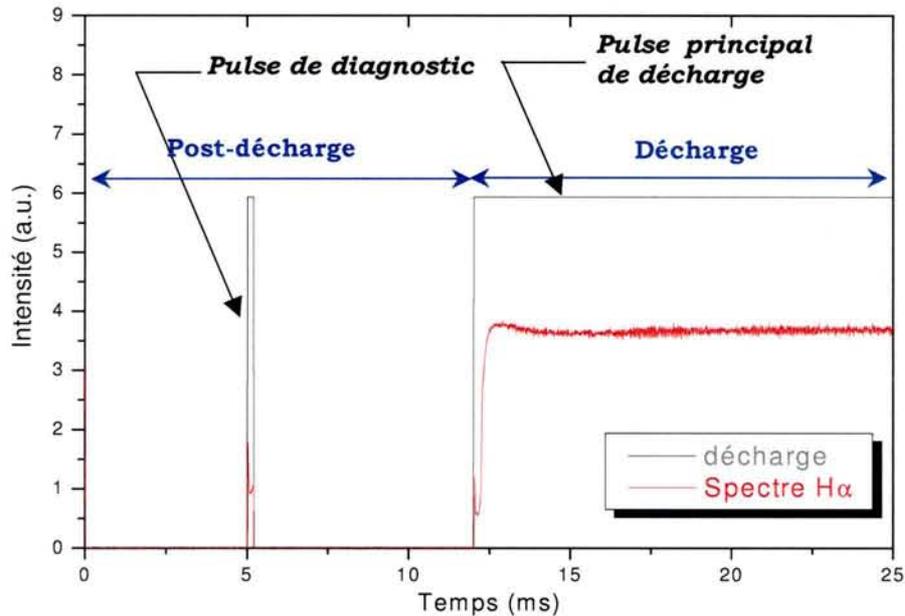


Figure II-15 : Principe de la technique de double pulse TDP

Trois conditions doivent être satisfaites afin d'obtenir des résultats adéquats, et d'éviter toute perturbation de la décharge :

- La durée du pulse de diagnostic doit être courte, sinon nous obtiendrons des espèces créées au cours de la post-décharge et donc des résultats faux sur les mécanismes de perte.
- Toutefois cette durée ne doit pas non plus être trop courte, car un court pic de puissance est toujours établi lors de l'amorçage, alors qu'il ne correspond pas à la concentration relative des espèces à l'instant de mesure.
- L'intensité du pic de diagnostic doit être la même que celle du pulse de décharge afin de pouvoir comparer les intensités sondées dans la post-décharge avec celle détecté à la fin de la décharge [Figure II-15].

II.3.3.2. Mise au point de la technique TDP

La mise au point d'une technique nous permettant d'observer l'évolution temporelle de certaines espèces en post-décharge a été inspirée des travaux des chercheurs sur des décharges pulsées dont la configuration du réacteur est différente de la nôtre, parmi-eux certains ont travaillé sur une décharge RF pulsée [Bouchoule 1991] et d'autres sur une décharge micro-onde pulsée [Depoucques 2000]. Leurs travaux traitent essentiellement des pertes des atomes d'hydrogène en post-décharge. Le montage expérimental

permettant l'exploitation de cette technique dans l'étude de la post-décharge est montré sur la figure II-16.

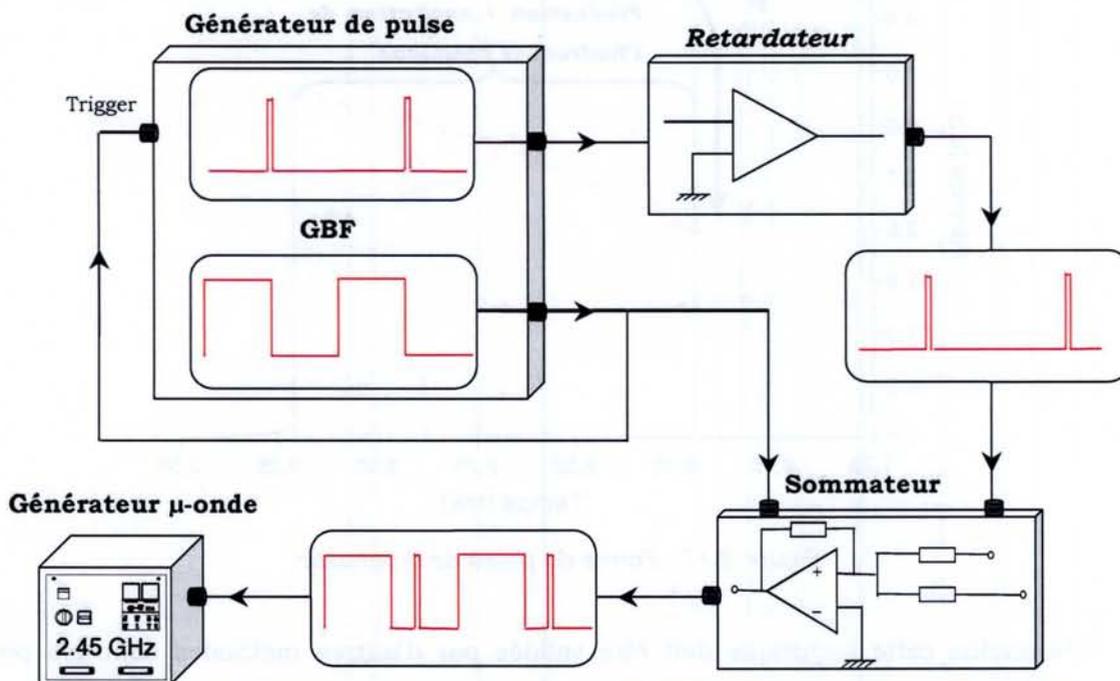


Figure II-16 : Montage permettant l'exploitation de la technique de double pulse TDP

Comme indiqué sur la figure II-17, le spectre H_{α} créé par le pulse de sondage est constitué de trois zones temporelles significatives.

Tout d'abord un pic très intense (pic d'amorçage) peut être lié à un phénomène électronique pur, qu'on peut interpréter par l'augmentation brutale de la température électronique à l'amorçage [Ashida 1995], [Duten 2000] & [Lombardi 2003]. Notons que ce pic est inexistant pour les autres espèces (radicaux CH et C_2) au début de la post-décharge. L'intensité de H_{α} décroît rapidement pour atteindre un minimum après environ 200 μs , c'est à ce niveau que nous supposons que la ré-excitation de l'hydrogène atomique a lieu, et par conséquent, les mesures de l'intensité de H_{α} doivent s'effectuer à cette valeur minimale.

Après 200 μs nous enregistrons une augmentation continue de l'intensité H_{α} due à la création et l'excitation des atomes d'hydrogène, et aussi à l'excitation électronique dissociative de l'hydrogène moléculaire. Cette augmentation atteint généralement une valeur de saturation après 1 ms.

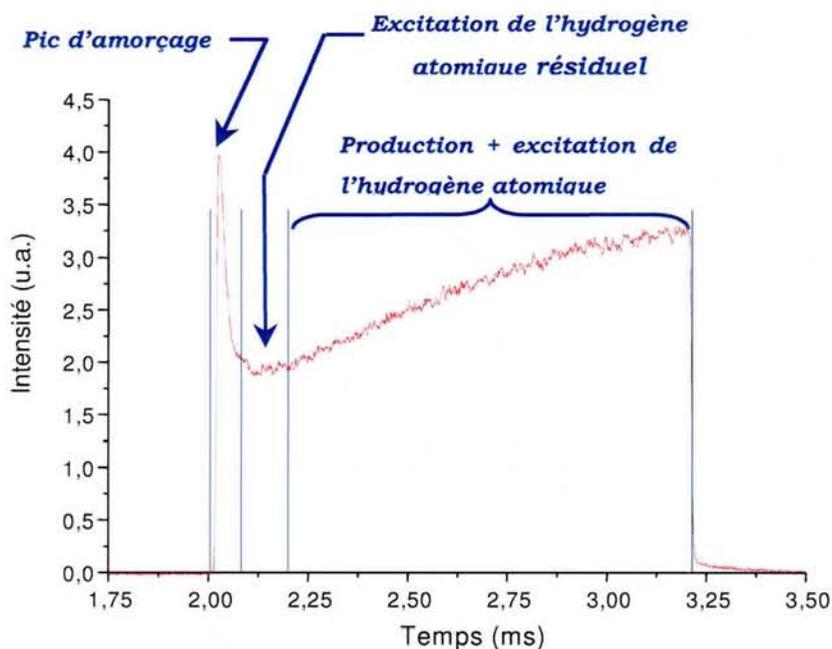


Figure II-17 : Forme du pulse de diagnostic

Néanmoins cette technique doit être validée par d'autres méthodes connues pour leur pertinence, comme la fluorescence induite par laser, sachant qu'un travail de ce genre a été déjà réalisé par *De pouques et al* sur l'hydrogène atomique dans le réacteur tubulaire à faible puissance (puissance micro-onde moyenne de 300 W et pression de travail de 60 Torr). Nous sommes obligés de confirmer ces résultats dans le cas des fortes de puissances, d'autant plus que la configuration et les dimensions du réacteur ne sont pas les mêmes, et le mode d'excitation non plus.

II.3.3.3. Problèmes techniques de la méthode TDP

Le générateur micro-onde pulsé étant relativement instable pour des fréquences inférieures à 500 Hz, ce qui est défavorable pour l'étude des longues post-décharges, nous avons quand même réussi, après une longue série d'essais, à trouver des conditions temporelles dans lesquelles nous pouvions utiliser la technique sans perturber la décharge.

II.3.3.3.1. Choix de la durée de la post-décharge

L'injection d'un pulse de diagnostic dans la post-décharge peut causer certains dysfonctionnements. Pour n'importe quelle fréquence inférieure à 50 Hz et quel que soit le rapport cyclique et quelles que soient la durée et la position du pulse de diagnostic, une grande perturbation due à l'instabilité du générateur pulsé apparaît après 12 ms dans la post-décharge [Figure II-18].

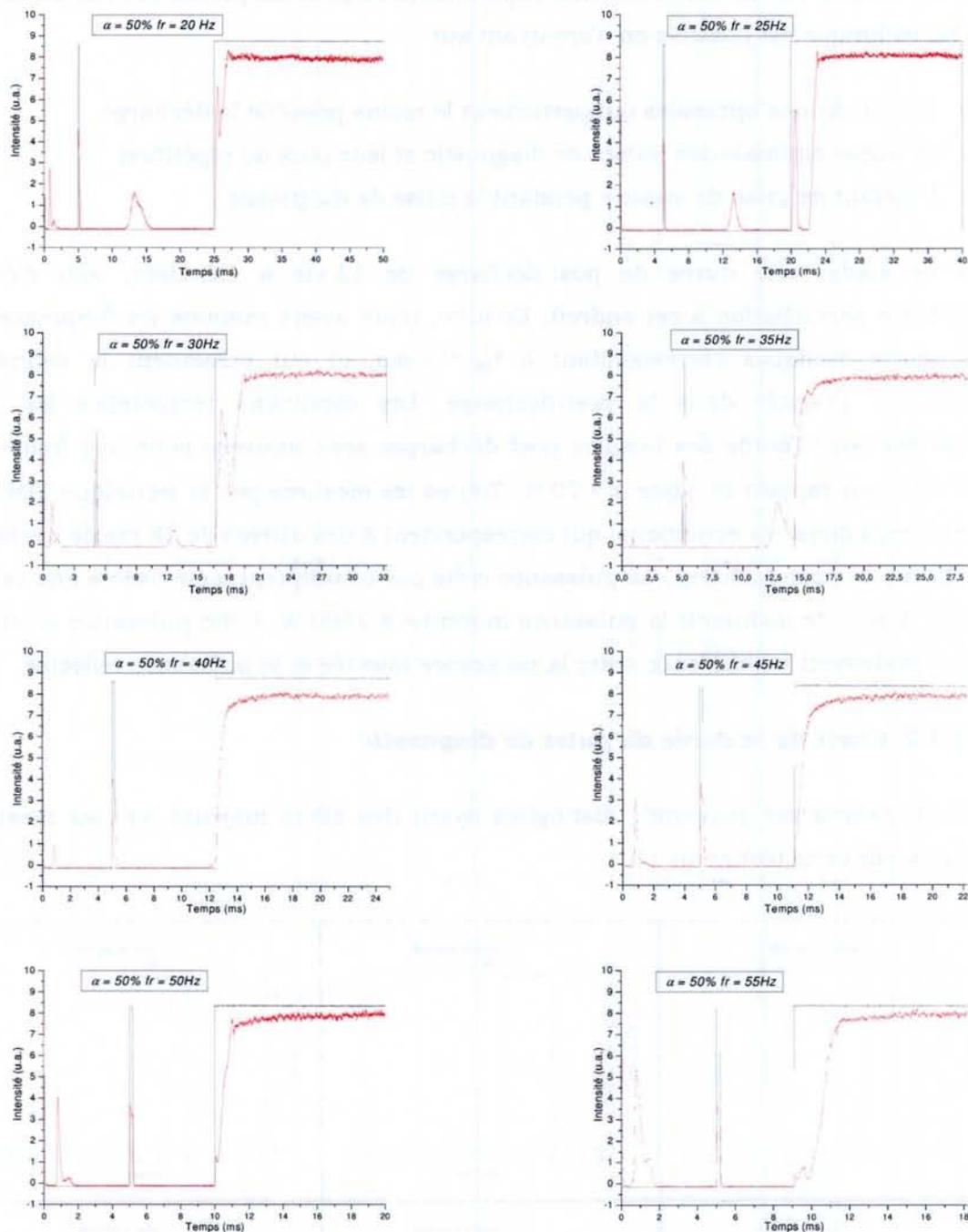


Figure II-18 : Les perturbations créées à basse fréquence, observées par la variation d'intensité de H_α sur une période, en fonction de la fréquence avec $\alpha = 50\%$

Il est évidemment nécessaire de choisir des conditions temporelles de manière à travailler avec le moins de perturbation possible, donc choisir une durée de post-décharge inférieure ou égale à 12 ms. Sur la même figure, nous pouvons observer une deuxième zone de perturbation moins importante que la précédente située à 800 μ s dans la post-décharge, mais qui devient importante à partir des fréquences supérieures ou égales à 50 Hz, donc cela dépend bien de la fréquence et du rapport cyclique (α).

Nous devons choisir les conditions expérimentales pour lesquelles la mise en œuvre de cette technique est possible en s'appuyant sur :

- Les conditions optimales qui perturbent le moins possible la décharge
- La durée optimale des pulses de diagnostic et leur taux de répétition
- L'instant de prise de mesure pendant le pulse de diagnostic

A ce stade, une durée de post-décharge de 12 ms a été fixée, afin d'éviter l'importante perturbation à cet endroit. Ensuite, nous avons examiné les fréquences et les rapports cycliques correspondant à $t_{pd} = 12$ ms, et qui présentent le moins de perturbation possible dans la post-décharge. Les conditions temporelles les plus appropriées pour l'étude des longues post-décharges sont trouvées pour une fréquence de 25 Hz et un rapport cyclique $\alpha = 70$ %. Toutes les mesures par la technique TDP ont été effectuées dans ces conditions, qui correspondent à des durées de 28 ms de décharge et de 12 ms de post-décharge. La puissance crête par conséquent a été fixée à une valeur de 3600 W afin de maintenir la puissance moyenne à 2500 W. Cette puissance moyenne est bien évidemment la différence entre la puissance injectée et la puissance réfléchie.

II.3.3.3.2. Choix de la durée du pulse de diagnostic

Deux paramètres temporels distingués ayant des effets majeurs sur les mesures effectuées par cette technique :

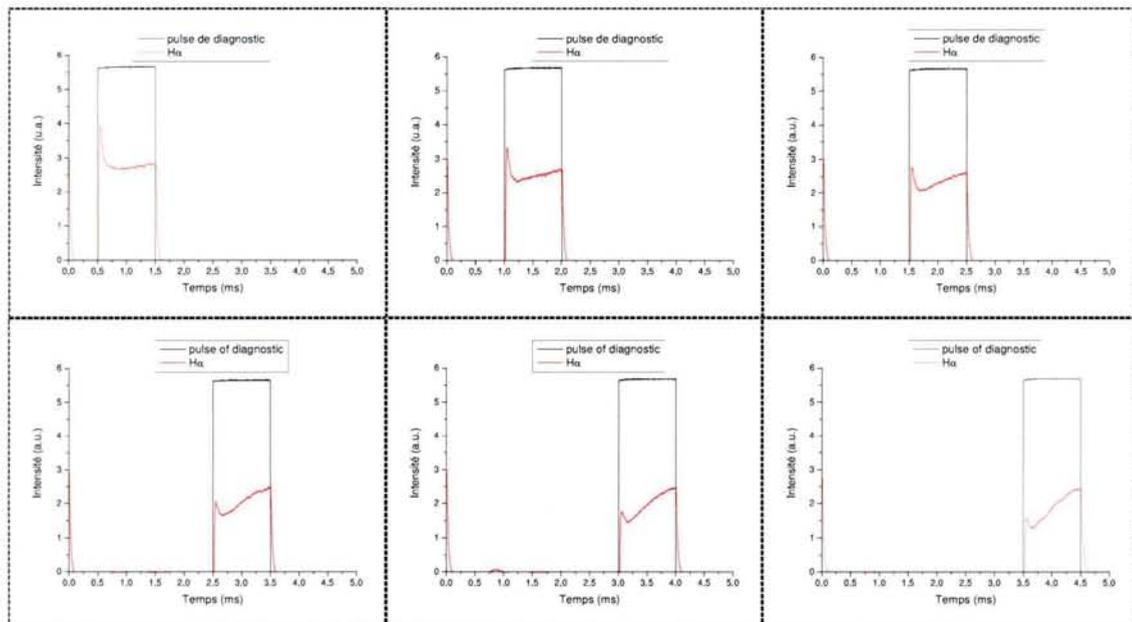


Figure II-19 : La forme de pulse de diagnostic (1 ms) selon sa position dans la post-décharge (12 ms), observées par la variation d'intensité de H_{α}

- La largeur du pulse (durée du pulse) : nous avons choisi 1 ms qu'on considère largement supérieur à la durée du pulse nécessaire.
- La position du pulse : pour observer les zones de perturbation dans la post-décharge en balayant tout l'intervalle de la post-décharge.

Dans le but de suivre les changements de la forme du pulse de diagnostic, ainsi de détecter d'éventuelles perturbations liées à sa position le long de la post-décharge, nous avons choisi une durée de post-décharge de 5 ms (ce choix est arbitraire). Les formes du pulse de diagnostic décalé par rapport au pulse principal de la décharge avec des délais de 0,5 à 3,5 ms sont présentées dans la figure II-19. Nous constatons que l'intensité du pic d'amorçage diminue en s'éloignant dans la post-décharge, alors que la distinction entre la zone d'excitation et la zone de production d'espèce n'est pas facile en début de post-décharge.

II.3.3.3. Détermination de la valeur mesurée

Les intensités des raies variant pendant la durée du pulse de diagnostic, nous mesurons donc l'intensité minimum pour éliminer les phénomènes dus au pic de réamorçage ou à la création de nouvelles espèces. Ce minimum correspond à la phase de ré-excitation montrée sur la figure II-17.

Il apparaît que la largeur de 100 μs comme choisie par *De poucques et al* lors des études de longues post-décharges dans le réacteur tubulaire, est totalement confondue avec le pic d'amorçage, car elle est insuffisante pour atteindre la zone de ré-excitation. Nous étions obligés d'utiliser une largeur de 200 μs , qui offre dans tous les cas une lecture correcte d'intensité dans la post-décharge après ré-excitation. Nous nous sommes assurés par la suite que l'injection d'un pulse de sondage de 200 μs ne provoque pas de perturbation dans post-décharge ($t_{\text{pd}} = 12 \text{ ms}$).

II.3.4. Fluorescence induite par laser LIF

La fluorescence induite par laser LIF (Laser induced fluorescence) est basée sur l'excitation d'une espèce (molécule, ion ou atome) par un faisceau laser accordé sur une longueur d'onde d'excitation d'un niveau, puis l'émission de photons par fluorescence. Autrement dit : peupler un état excité de cette espèce à partir d'un état quantique spécifique plus bas, utilisant un laser d'une fréquence ν_L qui correspond à l'écart d'énergie entre ces deux états ($\Delta E = h\nu_L$); puis la relaxation radiative du niveau excité vers un autre niveau de plus faible énergie. La LIF est une méthode de diagnostics *in situ* et non-perturbatrice du plasma, qui offre des bonnes résolutions spatiale et temporelle.

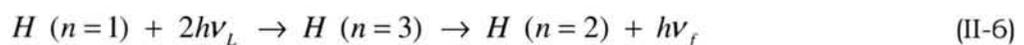
Avec la LIF, on peut mesurer la distribution de vitesse des atomes, des ions et des molécules, de la température du gaz, de la densité et de la température électronique, de la diffusion atomique et ionique, des champs électrique et magnétique [Goeckner 1993].

II.3.4.1. Fluorescence Induite par Laser à deux photons

Depuis la première observation de l'excitation à deux-photons vers le niveau $n=3$ dans les atomes d'hydrogène [Boker 1981], la fluorescence induite par laser LIF due à l'absorption de deux-photons (longueur d'onde d'excitation à 205 nm) a été prouvée être une des méthodes expérimentales les plus efficaces pour mesurer la température et la densité de l'hydrogène atomique dans de nombreux environnements expérimentaux, tels que les plasmas radio-fréquence et micro-onde, les plasmas de fusion et les flammes [Frenklach 1991], [Snyder 1995], [Deson 1994] & [Amorim 1996].

La figure II-20 illustre de manière schématique le principe de la fluorescence induite par laser à deux photons LIF appliqué à l'étude de l'hydrogène atomique. Ce processus présente l'avantage de fournir des renseignements sur l'espèce étudiée dans son état fondamental. Cette technique nous permet donc de mesurer la température et la densité relative des atomes d'hydrogène se trouvant à l'état fondamental, pendant la décharge et la post-décharge. L'absorption se fait principalement à partir de l'état fondamental car les états excités ne sont pas assez peuplés dans les conditions expérimentales usuelles. L'excitation laser à deux photons pompe l'état fondamental des atomes aux états excités $3s$, ils se désexcitent par une cascade radiative $3s \rightarrow 2p \rightarrow 1s$. Cette cascade radiative produit des photons à 656 nm et d'autres photons à 121 nm. Dans ce travail, nous avons étudié uniquement la transition $3s \rightarrow 2p$.

Pour pomper les électrons se trouvant dans l'état fondamental ($n=1$) vers l'état excité ($n=3$); nous avons besoin de photons (laser) ayant une longueur d'onde de l'ordre de 102 nm. Comme il est trop compliqué techniquement, de produire et d'utiliser ce type de laser (s'il existe), nous utilisons l'excitation à deux photons de 205 nm selon le schéma suivant :



- $n=1$ est l'état fondamental de l'atome d'hydrogène
- $n=2,3,\dots$ sont ses états excités
- ν_L étant la fréquence d'excitation (laser)
- ν_f est la fréquence d'émission (fluorescence)

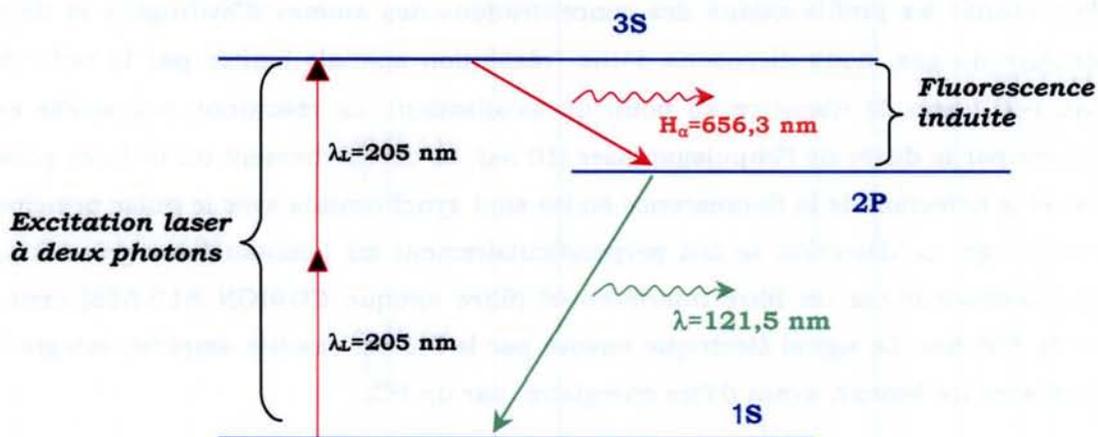


Figure II-20 : Schéma de principe de la fluorescence induite par laser à deux photons

II.3.4.2. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour établir les profils de température et de concentration de l'hydrogène atomique par LIF est montré dans la figure II-21. Le faisceau laser est conduit vers le réacteur à l'aide d'un système optique constitué de deux prismes et d'une lentille de focalisation.

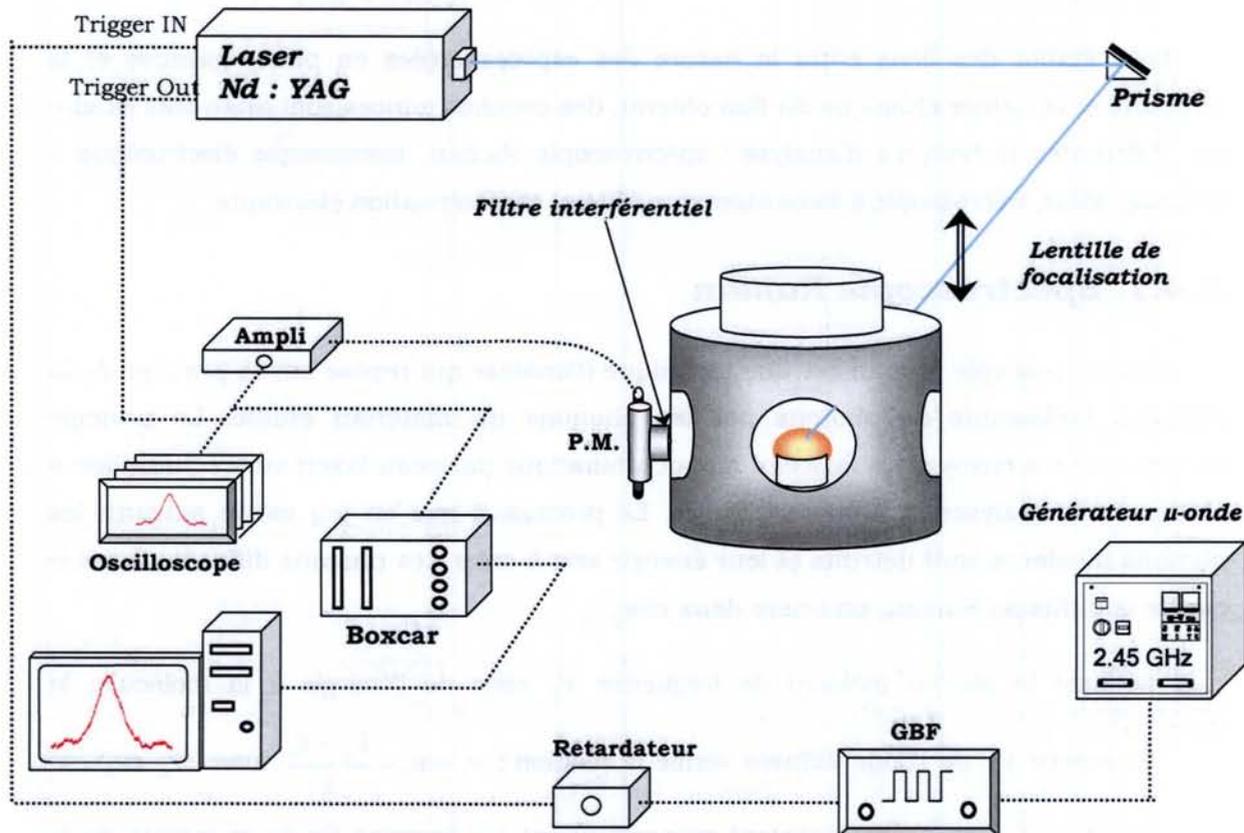


Figure II-21 : Montage expérimental de la technique LIF résolue dans l'espace et dans le temps

Pour établir les profils axiaux des concentrations des atomes d'hydrogène et de la température du gaz, nous disposons d'une résolution spatiale limitée par la taille du faisceau (~ 0,1 mm de diamètre au point de focalisation). La résolution temporelle est déterminée par la durée de l'impulsion laser (10 ns). Le déclenchement du tir laser pulsé à 10 Hz et la détection de la fluorescence émise sont synchronisés avec le pulse principal de la décharge. La détection se fait perpendiculairement au faisceau laser grâce à un photomultiplicateur via un filtre interférentiel (filtre optique CORION S10-656) centré autour de 656 nm. Le signal électrique envoyé par le PM est ensuite amplifié, intégré et moyenné avec un boxcar, avant d'être enregistré par un PC.

Signalons qu'un étalonnage après chaque allumage du laser est nécessaire, car des petites dérives dans la longueur d'onde du laser à colorant peuvent se produire. Il faut aussi éviter des erreurs systématiques occasionnées par d'éventuelles dérives dans l'intensité laser ayant pour effet une perte partielle de l'énergie d'excitation optique, et pour conséquence une diminution dans l'intensité du signal LIF détecté. Ces instabilités sont dues essentiellement à des effets thermiques de l'environnement ou du laser à colorant lui-même (échauffement des cristaux doubleurs par exemple).

II.4. Méthodes de caractérisation du diamant

Pour établir des liens entre la nature des espèces créées en phase gazeuse et la structure et la nature chimique du film obtenu, des couches minces sont analysées ex-situ par différentes techniques d'analyse : spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage MEB, microscopie à force atomique AFM et caractérisation électrique.

II.4.1. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse qui repose sur le principe de la diffusion inélastique de photons par les phonons du matériau étudié. Le principe consiste donc à envoyer un faisceau monochromatique (faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés. Dans le cas de la diffusion Raman, on relève deux cas :

- Lorsque le photon incident de fréquence ν_0 cède de l'énergie à la molécule, la fréquence ν_d de l'onde diffusée vérifie la relation : $\nu_d = \nu_0 - \frac{E_f - E_i}{h}$ avec $\nu_d < \nu_0$ car $E_i < E_f$, E_f et E_i représentent respectivement les énergies finale et initiale de la molécule. Ce phénomène est appelé : radiation Raman négative ou Processus Stokes.

- Dans le cas contraire où le photon reçoit de l'énergie de la part de la molécule, ce qui est rare, la fréquence de l'onde diffusée est : $\nu_d = \nu_0 - \frac{E_f - E_i}{h}$ avec $\nu_d > \nu_0$ car $E_i > E_f$. Ce phénomène est appelé : radiation Raman positive ou Processus anti-Stokes.

Les pics anti-Stokes sont moins intenses que les pics Stokes car la probabilité de pertes d'énergie des photons est bien plus importante que celle d'un gain d'énergie [Figure II-22-b]. Ceci peut être schématisé de la façon suivante (processus Stokes) [Figure II-22-a].

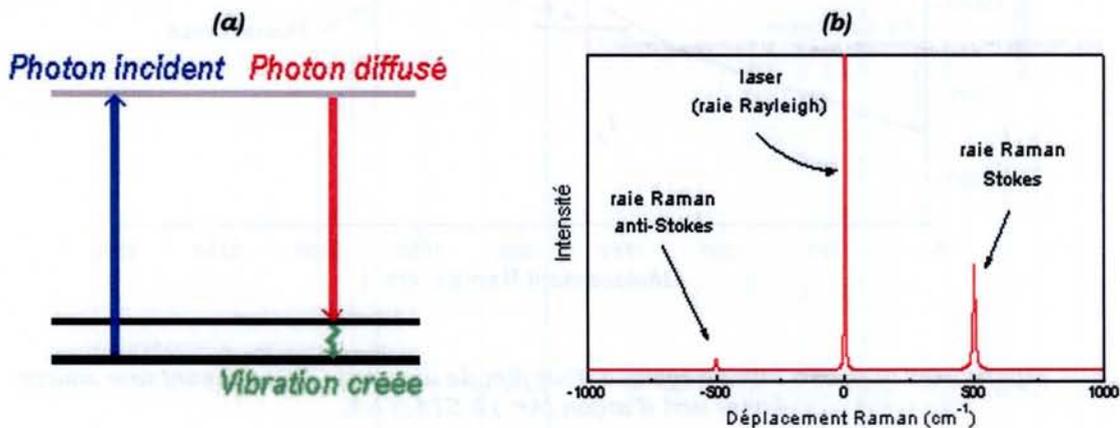


Figure II-22) Règles régissant le processus Raman :

- Processus Stokes (conservation de l'énergie)
- Règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié

La diffusion Raman permet d'observer les énergies de certaines vibrations d'un matériau, permet de contrôler la surface et le volume d'un monocristal ou d'un film mince de manière indépendante en jouant sur la focalisation de la lumière laser.

La spectroscopie micro-Raman est le moyen d'analyse le plus employé pour la caractérisation des couches de diamant. Cette préférence est due à l'extrême sensibilité de cette technique aux phases graphitiques par rapport à la phase diamant. En effet, la section efficace du graphite est estimée être environ 50 à 75 fois plus importante que celle du diamant [Solin 1970] & [Wada 1980] et cette grande sensibilité permet la détection du carbone graphite même si sa concentration dans le film est très faible ou négligeable.

Les spectres Raman sont constitués par un ensemble de raies caractéristiques de différents modes vibrationnels des composés chimiques présents dans le film. Il est possible d'identifier un dépôt diamant par son empreinte vibrationnelle. Le spectre typique d'un film de diamant CVD est représenté sur la figure II-23 dans la gamme 500-2500 cm⁻¹

utilisant un Laser vert d'argon (Ar^+), il est caractérisé par la présence de différentes phases :

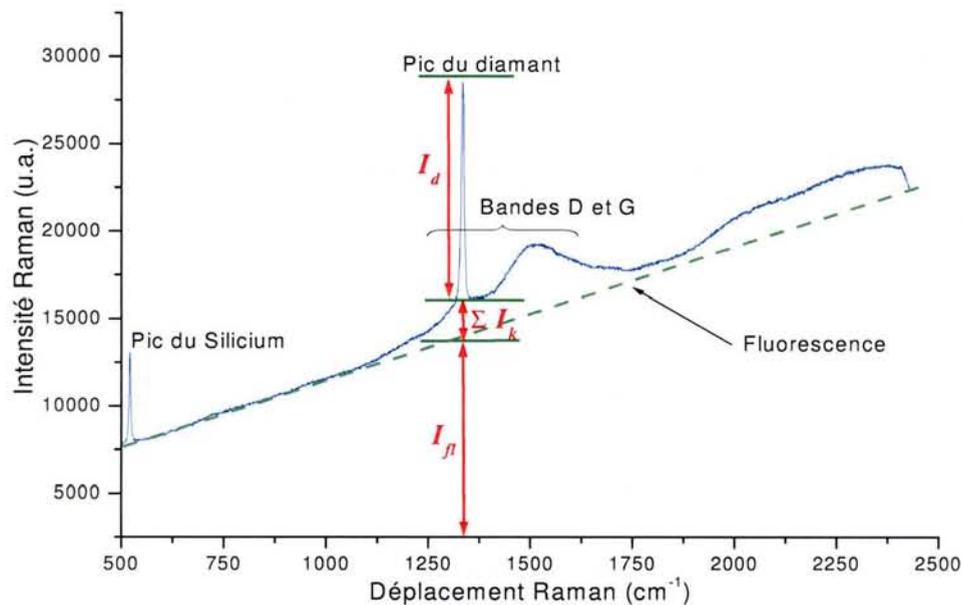


Figure II-23 : Spectre Raman typique d'un film de diamant CVD, utilisant une source Laser vert d'argon (Ar^+) à 514,5 nm.

- Le pic du premier ordre du silicium situé à 520 cm^{-1} [Bachmann 1992].
- Le pic du premier ordre du diamant situé à 1332 cm^{-1} [Bachmann 1992] & [Huong 1996].
- La bande D centrée autour 1350 cm^{-1} correspond à la présence de liaisons carbone-carbone dans les orbitales hybridées sp^2 , caractéristique du graphite désordonné [Knight 1989] & [Tamor 1994].
- La bande G centrée autour 1520 cm^{-1} attribuée par la plupart des auteurs [Wagner 1989] & [Anger 1994] à la présence d'un mélange de phases amorphes du carbone hybridé sp^2 et peut-être sp^3 .
- La pente de fluorescence présentée par un trait vert discret, ce phénomène correspond à la désexcitation des niveaux électroniques des défauts ou impuretés irradiés par le faisceau laser, certains auteurs [Kaenel 1994] & [Donato 2001] la décrivent comme un fond de photo-luminescence ayant la forme d'une courbe gaussienne centrée à 2900 cm^{-1} (2,05 eV). L'origine de cette bande de photo-luminescence reste incertain. Il a été suggéré [Bergman 1994] que cette large bande de fluorescence est due aux transitions optiques d'une distribution continue des gaps introduites par la phase sp^2 , présentes inévitablement dans la configuration

désordonnée du film du diamant. En effet cette fluorescence dépendant principalement de l'énergie des photons incidents, elle diminue en augmentant l'énergie d'excitation. Cela peut être lié à la diminution du volume de diffusion Raman en augmentant l'énergie des photons. Tenant compte des propriétés optiques du graphite microcristallin comme représentatif du carbone sp^2 présent dans le film de diamant, la profondeur du volume sondé varie de $40 \mu\text{m}$ à $15 \mu\text{m}$ pour des excitations respectives de 2 eV à $4,5 \text{ eV}$ [Wagner 1989].

Un facteur de mérite ou de qualité R (appelé aussi facteur de pureté f_p) représentatif de la qualité globale du film a été défini par le rapport de l'intensité du pic du diamant à l'intensité totale de toutes les contributions à 1331 cm^{-1} [McCauley 1994] & [Chatei 1997].

$$R = \frac{I_d}{I_d + \sum I_k} \quad (\text{II-7})$$

Cette définition ne tient pas compte de la fluorescence I_f [Figure II-23]. En effet nous avons constaté que la pente de fluorescence est très sensible aux défauts structurels dans les couches, à leur épaisseur et à la taille des cristallites, mais aussi aux conditions de mesure. En effet nous avons observé que la pente de fluorescence décroît quand on laisse l'échantillon exposé au faisceau laser pendant quelques minutes, donc décroît quand la température augmente. Cette contribution, bien évidemment, ne peut pas être corrélée avec les paramètres et les conditions du dépôt.

Certains auteurs prennent en considération les sections efficaces de diffusion Raman du graphite et du diamant [Anger 1994] :

$$f_p (\%) = 100 \cdot \left(\frac{75 \cdot I_{\text{diamant}}}{75 \cdot I_{\text{diamant}} + I_{\text{graphite}}} \right) \quad (\text{II-8})$$

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire des Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) à Metz, par un spectromètre fonctionnant avec un laser vert d'Argon (Ar^+) de longueur d'onde excitatrice de $514,5 \text{ nm}$ (énergie d'excitation de $2,41 \text{ eV}$). Des petites zones (quelques μm de diamètre) du même film de diamant peuvent être étudiées grâce à un microscope optique permettant la focalisation avec précision du rayon laser incident sur la surface. L'énergie des photons dispersés a été analysée avec un spectromètre relié au microscope optique. L'intensité du signal Raman provenant des phases non diamant varie avec le type du laser. Pour une excitation dans le rouge ce signal est exalté en raison de phénomènes de pré-résonance. Inversement, pour une excitation dans le bleu, le signal des phases amorphes diminue pour devenir indécélable dans l'ultraviolet [Wagner 1992].

Il semble que la spectroscopie micro-Raman dans l'ultraviolet pour la caractérisation des phases de diamant fournit des informations sensiblement meilleures que dans le visible ou dans l'infrarouge [Wagner 1989] & [Huang 2002]. Il s'avère que la fluorescence dans le film de diamant excité change considérablement avec l'énergie des photons incidents. L'intensité de dispersion du carbone amorphe hybridé sp^2 comparé à l'intensité de la ligne de 1332 cm^{-1} du diamant hybridé sp^3 change aussi significativement en fonction de la taille de grain du film de diamant et de l'énergie des photons incidents.

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec la majorité des résultats obtenus auparavant dans notre laboratoire ou ailleurs, nous avons gardé la même méthode, c'est-à-dire le même type d'excitation. Quant à la spectroscopie Raman dans l'UV, c'est sans doute la méthode de choix pour caractériser le diamant CVD présentant un faible pic du 1^{er} ordre, comme les films polycristallins de mauvaise qualité ou les films nano-cristallins.

II.4.3. Microscopie électronique à balayage MEB

Tous les films de diamant élaborés sont caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à l'aide d'un microscope Hitachi model S-2500 au Service Commun d'Analyse par Sondes Electroniques de l'Université Henri Poincaré. Ce type d'appareil fonctionne avec une cathode émettrice en LaB_6 en forme de pointe qui nécessite un vide de 10^{-8} Torr et permet un grandissement optimal de 2.10^5 .

Le principe de cette technique est de construire l'image en électrons secondaires ou rétrodiffusés (informations topographiques + contraste de composition) avec une résolution latérale de quelques dixièmes de μm environ. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons primaires monocinétiques (accélérés à une tension de 10 à 30 kV). L'interaction avec la matière présente à la surface va provoquer :

- La rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie).
- L'émission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale, suite à une succession de chocs. Ces électrons ont une énergie cinétique faible, essentiellement comprise entre 5 et 20 eV).

Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'intensité) au balayage du faisceau incident ; on obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie et de la nature des atomes présents. On distingue deux types de contrastes :

Contraste topographique lié au taux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie.

Contraste chimique lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique. Plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente, plus la zone correspondante sera brillante.

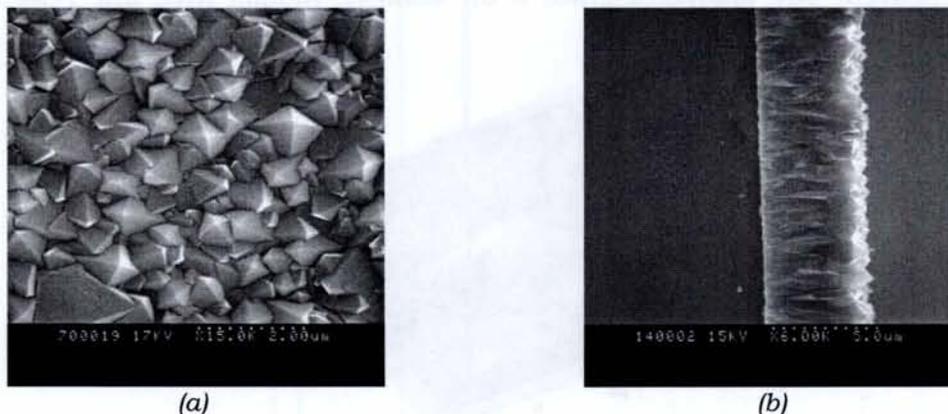


Figure II-24) Micrographie MEB d'une couche de diamant CVD réalisée au laboratoire
(a) morphologie de la surface (b) profil latéral

Avec ou sans métallisation de la surface des échantillons par évaporation d'or, les images MEB obtenues sont le plus souvent presque parfaites. Cependant certains échantillons nécessitent une métallisation préalable à l'analyse. En effet certains dépôts de diamant subissent rapidement au MEB une contamination de surface observée sous l'impact du faisceau d'électrons. La métallisation de l'échantillon favorise de plus une évacuation efficace des charges électriques, ce qui devrait permettre l'obtention de photographies de meilleure qualité.

Pour les mesures d'épaisseur des couches de diamant, les échantillons sont découpés afin d'accéder par micrographie MEB au profil latéral. La vitesse de croissance peut alors être calculée, en faisant l'hypothèse qu'elle est constante durant le traitement, en connaissant la durée totale du dépôt.

II.4.4. Microscopie à force atomique AFM

L'analyse de nos échantillons par AFM (Atomic Force Microscopy) a été réalisée au Service Commun de Microscopie à Champ Proche de l'Université Henri Poincaré avec un appareil Auto Probe CP, de Park Scientific Instruments.

Les mesures ont été effectuées sous atmosphère et température ambiantes, en mode contact et à force constante. La pointe qui sonde la surface est située à l'extrémité d'un

microlevier. Elle est, soit en silicium et présente un rayon de courbure de 10 nm, la raideur du microlevier variant de 0,07 à 0,31 N·m⁻¹, soit en nitrure de silicium et présente un rayon de courbure de 20 nm, la raideur du microlevier variant de 0,03 à 0,08 N·m⁻¹. La force d'interaction entre le système pointe/microlevier et la surface de l'échantillon varie de 0,5 à 2 nN selon les conditions expérimentales. Des surfaces de 1 à 400 μm² peuvent être analysées grâce à un scanner 100 μm avec une résolution en altitude de quelques nanomètres.

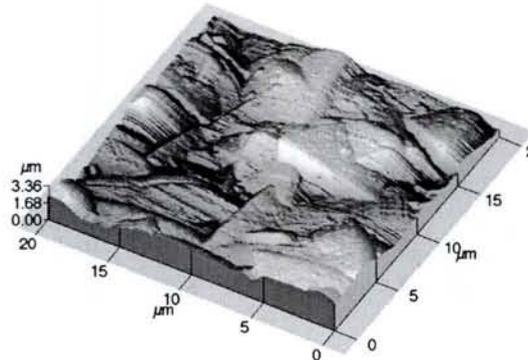


Figure II -25 : Image 3D de la surface d'un film diamant obtenu par AFM ($R_{rms} = 593 \text{ nm}$)

Cette technique d'analyse nous permet de caractériser la morphologie de la surface de certains de nos échantillons par la possibilité d'en saisir une image en deux ou trois dimensions [Figure II-25]. Elle rend également possible l'étude quantitative de la topographie de la surface par le biais de paramètres, dont certains sont statistiques, rendant compte de la rugosité de l'aire balayée par la pointe. En l'occurrence, au cours de notre étude nous avons pris en compte les deux paramètres suivants :

- R_{p-v} (peak to valley distance), qui correspond à l'écart entre la valeur de la plus haute altitude et celle de la plus faible altitude mesurées sur la surface balayée :

$$R_{p-v} = Z_{\max} - Z_{\min} \text{ avec } Z_{\max} \text{ l'altitude la plus haute et } Z_{\min} \text{ l'altitude la plus basse.}$$

- R_{rms} , qui correspond à l'écart quadratique moyen des valeurs d'altitudes autour de leur valeur moyenne sur la surface balayée :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (\text{II-9})$$

avec N le nombre de points de mesure, Z_i l'altitude du point i et \bar{Z} l'altitude

moyenne telle que : $\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i$

Le paramètre statistique R_{rms} sera le plus souvent associé à la rugosité de surface.

II.4.5. Profilométrie

Les mesures par profilométrie ont été réalisées dans la salle blanche au laboratoire avec un profilomètre haute résolution Dektak³ ST situé en salle blanche. La pointe utilisée est en diamant et présente un rayon de courbure de 2,5 μm .

Des mesures préliminaires [Bénédic 2000] ont contribué à la détermination des paramètres expérimentaux optimaux permettant d'effectuer des mesures de rugosité reproductibles sur des films de diamant par profilométrie. Ainsi, pour l'étude de la topographie de la surface, une force d'interaction entre la pointe et la surface de 0,2 mN et une distance de balayage de 100 μm avec 8000 points enregistrés ont été choisis pour chaque profil. La rugosité est déterminée par le paramètre statistique R_q dont la signification physique est la même que le paramètre R_{rms} calculé par l'AFM. De 9 à 16 profils sont réalisés sur la surface selon les dimensions de l'échantillon et les différents R_q ainsi obtenus sont ensuite moyennés afin de donner une valeur finale de la rugosité R_q représentative de l'ensemble de l'échantillon. La résolution verticale est de l'ordre de 2 nm pour ces conditions expérimentales.

II.4.6. Caractérisation électrique

Le L.P.M.I.A est en mesure de poursuivre et d'adapter au diamant une culture dans le domaine de l'électronique du composant. Nous souhaitons ainsi nous intéresser aux problèmes liés aux composants à base de couches diamant et nous orienter principalement vers l'étude des contacts diamant-métaux pour l'étude des contacts ohmiques et contacts Schottky, ces deux types de contacts étant essentiels lors de la réalisation des composants.

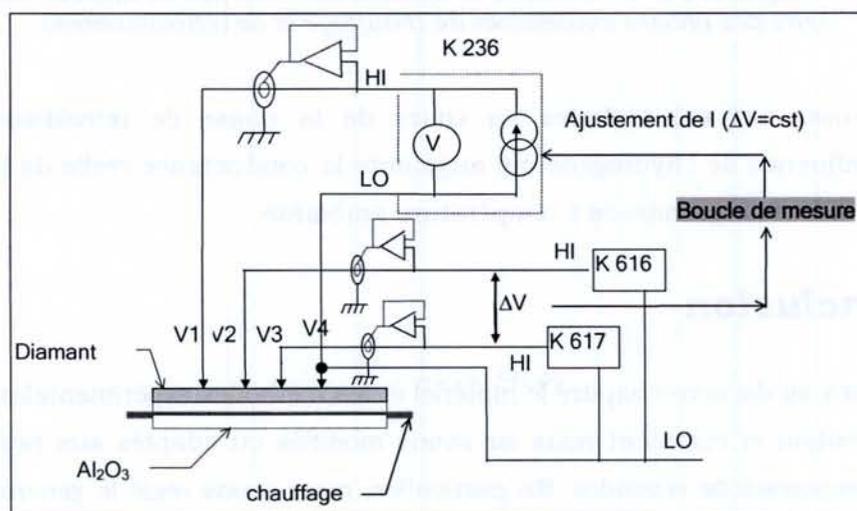


Figure II-26 : Schéma électrique du dispositif 4 pointes utilisé pour les mesures de résistivité des échantillons [Elmazria 1999]

Le schéma du dispositif utilisé pour la caractérisation électrique est présenté dans la figure II-26, le système de mesures à 4 pointes permet de mesurer la résistivité ρ ou la conductivité σ des films de diamant en fonction de la température T pour un domaine s'étendant de la température ambiante à 750 K, sous un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Se sont des mesures longitudinales, nous pouvons également réaliser des mesures transversales en considérant le substrat du silicium comme couche conductrice.

L'énergie d'activation E_a du diamant peut ainsi être déduite à partir du diagramme d'Arrhénius [Figure II-27] de la résistivité $\rho \propto \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$ ou de la conductivité $\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$. De plus le courant peut être mesuré en fonction du voltage $I(V)$ et du temps $I(t)$ avec la température comme un paramètre variable. La résistance $R = \frac{V_{1-4}}{I}$ est proportionnelle à la résistivité et indique l'évolution de la conductivité de l'échantillon :

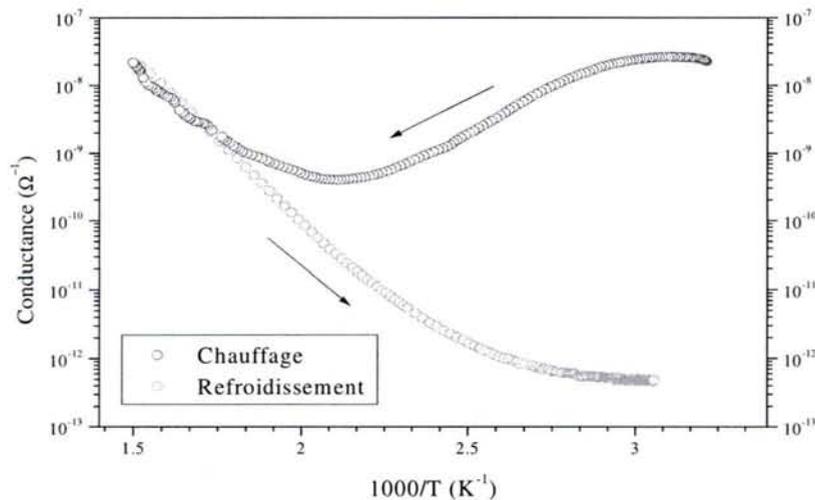


Figure II-27 : Diagramme d'Arrhénius de la conductance d'un film de diamant mesurée au cours des phases successives de chauffage et de refroidissement.

Les mesures ont été réalisées au cours de la phase de refroidissement, afin d'éliminer l'influence de l'hydrogène qui augmente la conductance réelle de l'échantillon jusqu'à cinq ordres de grandeurs à température ambiante.

II.5. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre le matériel et les méthodes expérimentales qui étaient à notre disposition et comment nous les avons modifiés ou adaptés aux problèmes que nous nous proposons de résoudre. En particulier, nous avons réglé le générateur micro-onde pour un fonctionnement stable et reproductible dans la gamme des fortes puissances et dans le cas des plasma pulsés. Nous avons également mis en œuvre des méthodes de

diagnostic résolues dans le temps pour le cas spécifique des décharges micro-onde pulsées. Ces méthodes vont nous permettre, comme nous verrons dans le chapitre suivant, d'étudier les espèces réactives dans le plasma, de comparer leurs densités relatives en mode continu et en mode pulsé et d'étudier leur évolution temporelle au cours de la décharge et de la post-décharge. Ces méthodes nous permettront de montrer quelles sont les conditions de fonctionnement optimales pour obtenir des couches de diamant de meilleure qualité, ce qui sera validé ultérieurement par la caractérisation du matériau.

Bibliographie II

- [Amorim 1996] J. Amorim, G. Baravian, and G. Sultan, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1915.
- [Anger 1994] E. Anger "Elaboration de couches minces de diamant par MPACVD", Paris XIII, 1994.
- [Ashida 1995] S. Ashida, C. Lee, M. A. Libermann, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 2498.
- [Bachmann 1992] P. K. Bachmann, D. V. Wiechert, *Diamond & Relat. Mater.*, 1 (1992) 422.
- [Behle 2000] S. Behle, A. Brockhaus, J. Engemann, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 57.
- [Bénédic 2000] F. Bénédic, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).
- [Bergman 1994] L. Bergman, M. T. McClure, J.T. Glass, R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 3020.
- [Boker 1981] J. Bokor, R. R. Freeman, J. C. White, R. H. Storz, *Phys. Rev. A* 24 (1981) 612.
- [Booth 1991] J. P. Booth, N. Sadeghi, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 611.
- [Bouchoule 1991] A. Bouchoule, P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol.*, A9 (1991) 317.
- [Chatei 1997] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, *Diam. & Relat. Mater.* 6 (1997) 107.
- [Chatei 1997*] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, *Surf. & Coat. Technol.* 98 (1997) 1013.
- [DePoucques 2000] L. De Poucques, Thèse Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).
- [DePoucques 2001] L. De Poucques, J. Bougdira, R. Hugon, G. Henrion and P. Alnot, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 896.
- [Delcroix 1994] J. L. Delcroix et A. Bers, *Physique des Plasmas, Cambridge. Tom 1 & 2, 1994*
- [Deson 1994] J. Deson, F. Haloua, C. Lalo, A. Rousseau, V. Veniard, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 27 (1994) 2320.
- [Donato 2001] M.G. Donato, G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paolotti, S. Santangelo, A. Tucciarone, G. V. Rinati, *Diam. & Relat. Mater.* 10 (2001) 1788.

- [Duan 2004] X. R. Duan and H. Lange X R Duan and H Lange, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 37 (2004) 427.
- [Duten 2000] X. Duten, *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Nord*, (2000).
- [Elmazria 1999] O. Elmazria, P. Renard, J. Bougdira, M. Rémy and P. Alnot, *Advances in Science and Technology (Diamond films), Proceeding of the 9th Cimtec-World Furum on new Materials*, P. Vincenzini (Ed.), 21 (1999) 251.
- [Frenklach 1991] M. Frenklach and H. Wang *Phys. Rev. B* 43, (1991) 1520.
- [Gicquel 1994] A. Gicquel, E. Anger, S. Farhat, K. Hassouni, Y. Breton, C.O. Scott, M. Lefebvre, M. Pealat, Club "Couches minces Diamant", Arc et Senans France, 1994.
- [Goeckner 1993] M. J. Goeckner, J. Goree, and T. E. Sheridan, *Rev. Sci. Inst.* 64 (1993) 996.
- [Huang 2002] S. M. Huang, Z. Sun, Y. F. Lu and M. H. Hong, *Surf. & Coat. Tech.* 151-152 (2002) 263.
- [Kaenel 1994] Y. Von Kaenel, E. Blank, *Analysis Magazine*, 22 (1994) M35.
- [Knight 1989] D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 385.
- [Lamara 2003] T. Lamara, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Bénédic, G. Henrion, M. Rémy, *Surf. & Coat. Technol.* 174-175 (2003) 784.
- [Lombardi 2003] G. Lombardi, X. Duten, K. Hassouni, A. Rousseau, A. Gicquel, *J. Elec. Soc.* 150 (2003) 311.
- [McCauley 1994] T.S. McCauley, Y.K. Vohra. *Phys. Rev. B* 49 (1994) 5046.
- [Silva 1998] F. Silva, *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Nord*, (1998).
- [Snyder 1995] S. C. Snyder, A. B. Murphy, D. L. Hofeldt, L. D. Reynolds, *Phys. Rev. E*, 52 (1995) 2999.
- [Solin 1970] S.A. Solin and A.K. Ramdas, "Raman spectrum of diamond" *Phys. Rev. B-1* (1970) 1687.
- [Tamor 1994] M. A. Tamor, W. C. Vassell, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 3823.
- [Wada 1980] N. Wada, P. J. Gaczi, S. A. Solin, *J. Non-Cryst. Solids*, 35-36 (1980) 543.
- [Wagner 1989] J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild and P. Koidl, *Phys. Rev B* 40 (1989) 1817.
- [Wagner 1992] J. Wagner, C. Wild, W. Muller-Sebert and P. Koidl, *Appl. Phys. Lettr*, 61 (1992) 1284.

CHAPITRE III

***Diagnostic des plasmas
micro-ondes CH₄-H₂ en
régimes continu et pulsé***

III.1. Introduction

Pour mieux comprendre les phénomènes de base au sein du plasma, qui sont à l'origine de la croissance du diamant, nous allons présenter dans ce chapitre de nombreuses études portant sur la phase gazeuse, en régime pulsé ou continu, réalisées par différentes techniques de diagnostic, à savoir, la spectroscopie optique d'émission OES, la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps TROES, la technique de double pulse TDP et la fluorescence induite par laser LIF. Tout d'abord, nous allons présenter les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures ont été faites, ensuite les résultats marquants en régime continu, et enfin, nous allons aborder d'une manière détaillée, les aspects théoriques et expérimentaux des phénomènes transitoires en régime pulsé.

III.1.1. Rappel des conditions expérimentales

La manipulation des plasmas micro-onde, en particulier les plasmas pulsés, s'avère entourée de nombreuses difficultés surtout à haute puissance. Les précautions à prendre pendant les mesures afin d'obtenir des résultats corrects et reproductibles sont indiquées ci-dessous.

- L'utilisation de l'OES pour étudier l'émission globale du plasma ne pose que peu de problèmes. Par contre, des mesures résolues spatialement nécessitent l'utilisation d'une fibre optique placée dans un collimateur avec une petite ouverture. L'inconvénient est alors que l'intensité de la raie d'émission CH (431,4 nm) devient très faible. Nous devons alors soit augmenter le gain d'amplification, soit élargir les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur afin d'augmenter le signal. La conséquence dans le dernier cas est que nous perdons en résolution spectrale et le bruit de fond est plus important. Il est alors indispensable de soustraire cette contribution. Un autre inconvénient est que les raies se recouvrent dans certains cas.
- La densité de puissance [W] est mesurée d'une manière approximative, en supposant que le plasma est homogène, et en partant de l'hypothèse que la puissance micro-onde est totalement absorbée par le plasma, et qu'il n'existe aucun d'autre type de dissipation.
- Dans le cas du plasma pulsé, lors de l'utilisation des techniques résolues dans le temps TROES et TDP, nous évitons de filtrer le signal par un filtre électrique classique (intégré dans l'amplificateur), le filtrage du signal est obtenu par une moyenne sur un grand nombre de mesures (100 au minimum).
- Pour les expériences de LIF, comme nous étudions la seule raie H_α (656,28 nm), nous avons utilisé au lieu du monochromateur, un filtre interférentiel (filtre optique) centré à la longueur d'onde 656 nm.

III.1.2. Mesure de température par élargissement Doppler

III.1.2.1. Profil des Raies spectrales (Élargissement)

Les raies spectrales émises lors des transitions électroniques entre les états liés n'ont pas une largeur infiniment fine, mais sont élargies par différents mécanismes liés à l'environnement et l'état de l'espèce émettrice. La connaissance de ces mécanismes est ainsi une source de renseignements sur le plasma. En effet, de très nombreux phénomènes physiques modifient le profil des raies. Si nous sommes capables de mesurer avec précision, l'intensité d'une raie émise par le plasma en chaque point de celui-ci, nous aurons alors accès à des grandeurs physiques nous renseignant sur les conditions physiques à l'intérieur de ce plasma. Les principales causes d'élargissement des raies sont : l'élargissement naturel, les élargissements dus aux collisions (effet de la pression pour les neutres et effet Stark pour les particules chargées) et l'effet Doppler. Des perturbations de la mesure doivent être prises en compte, elles sont dues à l'effet de saturation (à faible pression) ou à l'instrumentation (par exemple : la largeur spectrale du faisceau laser et la fluctuation de la puissance).

Nous verrons par la suite que parmi ces différents types d'élargissement, seul l'élargissement par effet Doppler sera pris en compte, convolué avec le profil d'instrumentation. La description détaillée des autres phénomènes physiques, responsables en partie de l'élargissement des raies, se trouve dans l'annexe I.

III.1.2.2. Élargissement Doppler

Il est dû au mouvement des espèces qui rayonnent. Il ne faut pas confondre le profil d'élargissement Doppler en émission et le profil d'élargissement Doppler par LIF. Le premier est une conséquence de l'émission spontanée des espèces déjà excitées en mouvement avec différentes vitesses dans la direction d'observation, le deuxième représente l'émission spontanée des espèces en mouvement dans la direction du faisceau laser. Dans ce dernier cas, les espèces se trouvent au départ dans l'état fondamental, et elles sont pompées sous l'impact du faisceau laser vers un état plus élevé. La fréquence laser est accordée sur la fréquence de résonance des espèces possédant des vitesses satisfaisant la condition du déplacement Doppler : $\omega_{Laser} - \vec{v} \cdot \vec{k} = \omega_{resonance}$

Le décalage en fréquence s'écrit alors:

$$2\pi \Delta\nu = \vec{v} \cdot \vec{k} = v_{//} \cdot k \quad (\text{III-1})$$

avec \mathbf{k} le vecteur d'onde du photon laser incident, \vec{v} la vitesse de l'espèce considérée, $v_{//}$ est la composante de la vitesse parallèlement aux faisceau laser et $\Delta\nu$ la différence entre la

fréquence laser et la fréquence de transition de l'espèce : $\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu \cdot \frac{v_{\parallel}}{c}$. avec c la vitesse de la lumière.

Comme expliqué dans le paragraphe II.3.4.2, l'observation de la fluorescence émise se fait perpendiculairement au faisceau laser, mais seule la composante de vitesse parallèle au faisceau laser donne lieu à un décalage en fréquence.

Pour l'élargissement Doppler en émission, si v_{\perp} est la composante de la vitesse de l'atome qui rayonne, dans la direction de l'observation, la fréquence sera déplacée de la valeur $\Delta\nu$ par rapport à la fréquence ν_1 , fréquence qu'aurait la transition si l'atome était au repos tel que : $\Delta\nu = \nu - \nu_1 = \nu_1 \cdot \frac{v_{\perp}}{c}$

Remarque : comme la répartition des vitesses dans notre plasma est isotrope, les vitesses des particules dans la direction du faisceau laser (v_{\parallel}) sont égales aux vitesses dans la direction d'observation (v_{\perp}) (perpendiculaires au faisceau laser).

Les mesures en émission de l'élargissement Doppler de la raie H_{α} offre des informations limitées sur les atomes se trouvant dans l'état excité, qui sont minoritaires. Nous nous sommes donc intéressé à l'élargissement Doppler mesuré par LIF sur la raie H_{α} , ce qui offre des informations sur les atomes d'hydrogène dans leur état fondamental.

La fonction de distribution des vitesses des particules $f(v)$ est supposée être une fonction maxwellienne et on a pour une dimension :

$$f(v) = \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot v^2}{2kT}\right) \quad (\text{III-2})$$

où M est la masse de l'atome et l'on obtient :

l'intensité $I(\nu)$ correspondant à la fréquence ν à $\Delta\nu$ près est proportionnelle au nombre d'atomes ayant la vitesse v à $\Delta\nu$ près, d'où :

$$F(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_{\text{totale}}} \text{ est proportionnelle à } f\left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu} \cdot c\right)$$

$$F_{\text{Doppler}}(\nu - \nu_0) = \frac{c}{\nu_0} \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}} \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot c^2}{2kT} \cdot \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu}\right)^2\right) \quad (\text{III-3})$$

et ceci correspond à un profil gaussien.

La forme générale d'une gaussienne est $g(x) = \frac{1}{\alpha \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha^2}\right)$ de largeur totale à mi-hauteur FWHM (full width at half maximum) égale à $2 \cdot \alpha \cdot \sqrt{\ln 2}$.

La largeur totale à mi-hauteur pour l'élargissement Doppler est donc:

$$\Delta v_{Doppler} = \frac{2 \cdot v_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T \cdot \ln 2}{M}} \quad (\text{III-4})$$

$$\text{ou} \quad \Delta \lambda_{Doppler} = 7,167 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{III-5})$$

avec T en K et M étant la masse atomique de l'espèce en unités de masse atomique (uma)

Comme l'hydrogène atomique est l'atome le plus léger, l'élargissement Doppler est particulièrement important. Ceci est un avantage pour la mesure de température à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM du profil gaussien de la raie de fluorescence. Si le profil n'est pas gaussien, l'élargissement Doppler donne une information sur la fonction de distribution des vitesses des espèces émettrices [Sultan 1988] (superposition de deux ou plusieurs gaussiennes et/ou une gaussienne et une lorentzienne). En général, l'élargissement est la convolution de plusieurs élargissements [Annexe I].

Dans nos conditions expérimentales, le profil de fluorescence observé est principalement dû à l'élargissement Doppler, car l'élargissement naturel est habituellement négligeable dans le visible. Il est environ 60 fois plus faible que l'élargissement Doppler à 300 K pour la raie H_α [Ricard 1981]. L'élargissement par effet de pression dépend de la fréquence de collision, il ne doit être retenu qu'à des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique. Pour des conditions du dépôt de diamant, la contribution de cet effet entraînera une baisse de température de l'ordre de 60 K, ceci est du même ordre de grandeur des erreurs de mesure de la température elle-même [Gicquel 1996]. L'effet Stark sur l'élargissement de H_α est proportionnel à $n_e^{\frac{2}{3}}$ [Griem 1964]. Il est négligeable devant l'effet Doppler dans le cas des faibles densités électroniques ($n_e < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) [Ehrich 1978], [Gicquel 1996] & [Laux 2003]. Dans notre type de plasma et d'après des études effectuées précédemment par Chatei et al [Chatei 1997], les densités électroniques rencontrées sont de l'ordre de $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

III.1.2.3. Mesure de température par élargissement Doppler de H_α

L'élargissement Doppler, exprimé en longueur d'onde autour de la valeur centrale λ_0 s'exprime comme suit :

$$\Delta\lambda_{DH} = \frac{2 \cdot \lambda_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k_B \cdot T_H \cdot \ln 2}{m_H}} \quad (\text{III-6})$$

$$\Delta\lambda_{DH} = 7,167 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{T_H}{M_H}}$$

- $\Delta\lambda_{DH}$ L'élargissement Doppler réel de la raie H α
- c La vitesse de la lumière
- k_B La constante de Boltzmann
- T_H La température de l'hydrogène atomique
- m_H La masse atomique de l'hydrogène (kg)
- M_H La masse atomique de l'hydrogène (uma)

Le profil mesuré est toujours la résultante de la convolution de plusieurs profils. Compte tenu de ce qui précède, seul le profil Doppler et le profil dû à l'instrumentation de mesure sont à prendre en compte dans notre cas. Pour les mesures par LIF, le profil d'appareil correspond à la largeur spectrale du faisceau laser qui excite les atomes d'hydrogène, ce profil est également gaussien. Le profil résultant de la convolution de deux profils gaussiens de largeur $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$, donne un autre profil gaussien de largeur $\Delta\nu = \sqrt{\Delta\nu_1^2 + \Delta\nu_2^2}$.

Nous mesurons donc la largeur $\Delta\lambda_m$ expérimentale correspondant à la largeur totale à mi-hauteur FWHM. La convolution des largeurs à mi-hauteur s'écrit alors :

$$\Delta\lambda_m^2 = \Delta\lambda_{DH}^2 + \Delta\lambda_{app}^2 \quad (\text{III-7})$$

Comme nous utilisons une source laser à deux photons pour exciter les atomes d'hydrogène à l'état fondamental, et si $\Delta\lambda_L$ est la largeur spectrale du faisceau laser à 205 nm, nous obtenons ainsi :

$$\Delta\lambda_m^2 = \Delta\lambda_{DH}^2 + 2\Delta\lambda_L^2 \quad (\text{III-8})$$

L'élargissement dû uniquement à l'effet Doppler de H α est donc :

$$\Delta\lambda_{DH} = \sqrt{\Delta\lambda_m^2 - 2\Delta\lambda_L^2} \quad (\text{III-9})$$

La détermination de la valeur $\Delta\lambda_L$ due à l'effet d'instrumentation peut se déduire, comme première approximation, à partir de la largeur spectrale $\Delta\sigma$, exprimée en nombre d'onde, du faisceau laser pour une longueur d'onde donnée.

$$\Delta\lambda_L = \frac{\Delta\sigma}{\sigma} \cdot \lambda_L = \Delta\sigma \cdot \lambda_L^2 \quad (\text{III-10})$$

D'après le constructeur, la largeur spectrale du faisceau laser à 615 nm est $\Delta\sigma = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, ce qui donne une contribution au profil $\Delta\lambda_L \approx 0,03025 \text{ nm}$.

A 205 nm (la longueur d'onde des photons laser), la largeur spectrale est environ 3 fois plus importante, soit $\Delta\sigma = 2,4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui conduit à : $\Delta\lambda_L \approx 0,01008 \text{ nm}$.

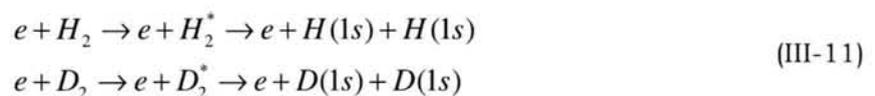
L'utilisation de cette méthode doit être effectuée avec beaucoup de prudence car une erreur de l'ordre de 10^{-3} nm sur $\Delta\lambda_L$ peut entraîner un décalage important en température (quelques centaines de degrés)

III.1.2.4. Mesure de température par effet Doppler de H_α étalonné avec D_α (deutérium)

Compte tenu des risques d'erreur importants engendrés par cette méthode, nous avons développé un procédé basé sur la mesure de la réponse spectrale des atomes d'**hydrogène** et de **deutérium** en balayant la fréquence d'excitation laser. Cette méthode est plus compliquée mais plus sûre et plus précise. Nous cherchons à résoudre par cette méthode deux difficultés expérimentales :

- Tout d'abord à quantifier la largeur totale à mi-hauteur du profil de raie H_α car nous connaissons la distance exacte entre les deux pics des profils (H_α et D_α).
- Ensuite nous voulons extraire toute contribution de l'appareillage au profil de la raie de fluorescence H_α.

Les atomes d'hydrogène et de deutérium sont facilement générés dans un plasma du mélange H₂ + D₂ avec une source micro-onde à basse pression, en admettant que la dissociation des molécules est principalement obtenue par impact électronique selon le schéma réactionnel suivant :



Les atomes ont la même température $T_H = T_D$ et les fréquences d'excitation des deux espèces atomiques sont voisines. Les longueurs d'onde d'excitation par laser de la raie α appartenant à la série de Balmer pour H et D sont respectivement 102,5722 nm et 102,5443 nm [Striganov 1968]. L'avantage de ces valeurs très voisines est le fait qu'on

peut obtenir les deux profils LIF dans une bande fréquentielle étroite, donc avec le même laser, pourvu que celui-ci soit accordable autour de 102,5 nm, ce qui est notre cas. De plus les propriétés statistiques du laser dans un petit domaine spectral peuvent être considérées comme constantes [Duan 2004].

A partir de l'équation (III-4), la température de chaque espèce s'exprime :

$$T_H = \frac{m_H \cdot c^2}{8 \cdot k_B \cdot \ln 2} \cdot \left(\frac{\Delta\lambda_{DH}}{\lambda_0} \right)^2 \quad (\text{III-12})$$

$$T_D = \frac{m_D \cdot c^2}{8 \cdot k_B \cdot \ln 2} \cdot \left(\frac{\Delta\lambda_{DD}}{\lambda_0} \right)^2$$

ou

$$T_H = 1,95 \cdot 10^{12} \cdot M_H \cdot \left(\frac{\Delta\lambda_{DH}}{\lambda_0} \right)^2 \quad (\text{III-13})$$

$$T_D = 1,95 \cdot 10^{12} \cdot M_D \cdot \left(\frac{\Delta\lambda_{DD}}{\lambda_0} \right)^2$$

où M_D est la masse atomique de deutérium en u.m.a. et $\Delta\lambda_{DD}$ est l'élargissement Doppler réel de la raie D_α. Comme les deux températures sont identiques :

$$\left(\frac{\Delta\lambda_{DH}}{\Delta\lambda_{DD}} \right)^2 = \frac{M_D}{M_H} = 2 \quad (\text{III-14})$$

Donc on peut constituer à partir des équations (III-9) et (III-14) un système de trois équations:

$$\begin{aligned} \Delta\lambda_{DH} &= \sqrt{2} \cdot \Delta\lambda_{DD} \\ \Delta\lambda_{DH} &= \sqrt{(\Delta\lambda_{mH})^2 - 2 \cdot (\Delta\lambda_L)^2} \\ \Delta\lambda_{DD} &= \sqrt{(\Delta\lambda_{mD})^2 - 2 \cdot (\Delta\lambda_L)^2} \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

On déduit finalement la largeur liée à la fonction d'appareil :

$$\Delta\lambda_L = \sqrt{\frac{2 \cdot (\Delta\lambda_{mD})^2 - (\Delta\lambda_{mH})^2}{2}} \quad (\text{III-16})$$

Exemple : Pour un plasma H₂-D₂, une puissance de 2500 W et une pression de 120 Torr, le profil spectral des raies de fluorescence H_α et D_α est représenté dans la figure III-1.

Le calcul de $\Delta\lambda_L$ à partir de cette figure : $\Delta\lambda_L = \sqrt{\frac{2 \cdot (0,00815)^2 - (0,01015)^2}{2}} \approx 0,00386 \text{ nm}$.

L'élargissement doppler pour la raie H_α : $\Delta\lambda_{DH} = \sqrt{(0,01015)^2 - 2 \cdot (0,00386)^2} \approx 0,00855 \text{ nm}$.

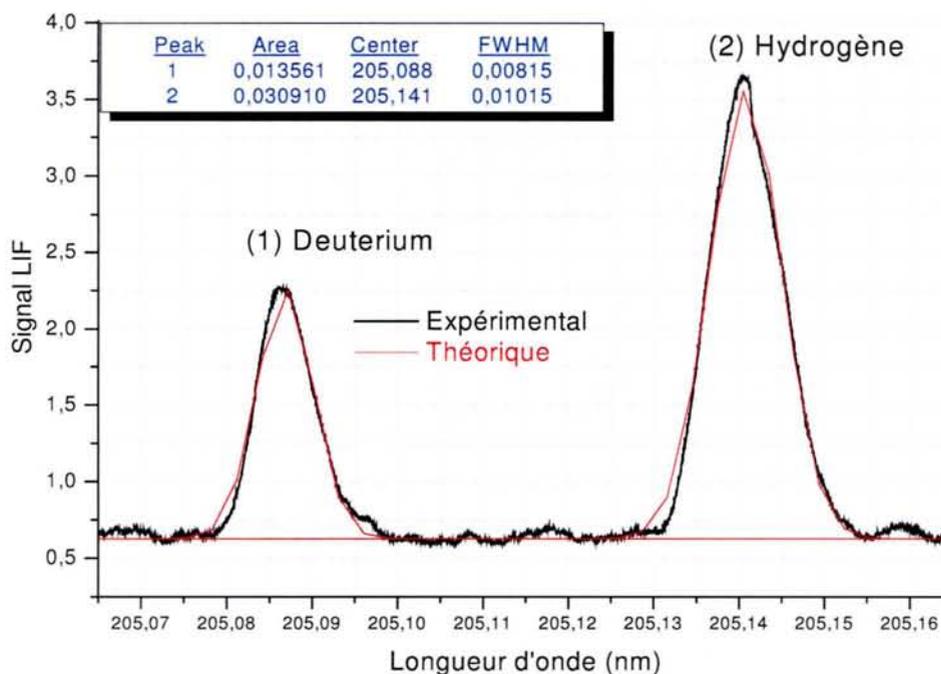


Figure III-1 : Profil spectral des deux raies H_α et D_α, obtenu par LIF dans un plasma H₂-D₂ 37,5 % D₂; 200 sccm, 2500 W, 120 Torr.

Finalement, la température correspondant au mouvement des atomes à l'endroit de

$$\text{focalisation est : } T_H = 1,95 \cdot 10^{12} \cdot \left(\frac{0,00855}{205} \right)^2 = 3392 \text{ K} \approx 3119^\circ\text{C}$$

Cette température nous semble raisonnable et comparable à celles déterminées par d'autres méthodes pour le même type de plasma et dans des conditions proches des nôtres, à savoir par la mesure de la distribution rotationnelle du radical C₂ (a³Π_u) et celle de l'état excité de H₂ (G¹Σ_g⁺) [Duten 2002], et à partir de l'élargissement Doppler en émission de la raie H_α [Gritsinin 1998] & [Lombardi 2003]. Ces auteurs trouvent en effet des températures voisines de 2500 à 3500 K avec des densités de puissance de l'ordre de 60 W.cm⁻³.

Dans tout ce qui suit, nous avons choisi cette méthode pour l'estimation de la température de l'hydrogène atomique.

Remarque : Ce qu'il faut remarquer aussi sur la figure III-1, c'est la proportionnalité entre les pourcentages des gaz de départ et les intensités LIF des raies H_α et D_α. En effet, le rapport entre les intensités des deux pics est 225/370 ≈ 0,6 et le rapport de pourcentages du deutérium et de l'hydrogène est 37,5/62,5 = 0,6. Sachant que les deux espèces ont des sections efficaces d'excitation (n=1 → n=3) identiques [Striganov 1968], ceci prouve bien que D et H sont créés de la même manière.

III.2. Etude spectroscopique du plasma en régime continu

III.2.1 Mesure de densité de puissance

Compte tenu du fait que le volume du plasma évolue en fonction de la pression et de la puissance, la connaissance de ces seuls paramètres peut être insuffisante lorsqu'ils varient tous les deux. L'estimation de la densité de puissance $[W]$ à partir des paramètres macroscopiques du plasma, est une opération nécessaire pour l'interprétation de certains phénomènes physiques ayant lieu au sein du plasma et/ou à la surface. La densité de puissance est définie par le rapport entre la puissance micro-onde injectée P_w et le volume du plasma Ω : $[W] = P_w / \Omega$. Pour trouver le volume Ω , la forme et la localisation du plasma, des photographies numériques de la décharge ont été prises pour différentes valeurs de pression étudiées.

Les photos du plasma dans la cavité résonnante ont été réalisées à travers le hublot latéral du réacteur et la fenêtre constituée de grilles métalliques fines, afin d'assurer l'étanchéité micro-onde et permettre la réalisation de photos nettes, non affectées par la taille des grilles. Toutes les photos sont effectuées en présence du porte-échantillon (pour la calibration du volume et la localisation du plasma) à partir d'une position fixe de la caméra numérique. Les bornes du plasma sont déterminées dans les photos par les limites de la zone lumineuse.

Il va falloir calculer à partir des mesures expérimentales le volume du plasma correspondant à chaque valeur de pression [Figure III-2 & III-3]. En première approximation la forme du plasma est supposée proche d'un ellipsoïde à symétrie cylindrique.

Les densités de puissance calculées en mode continu pour différentes valeurs de pression à une puissance micro-onde de 2500 W sont données dans la figure III-3.

Dans la gamme des pressions présentées sur la courbe de la figure III-3-a, pour une puissance de 2500 W, nous observons un comportement linéaire, mais au-delà de ces valeurs, la densité de puissance évolue légèrement jusqu'à la saturation puis l'extinction pour des pressions supérieures à 500 Torr. Comme la fréquence de collision augmente, le libre parcours moyen des électrons devient très faible, ces derniers n'ont pas la marge suffisante pour gagner assez d'énergie afin de pouvoir créer des collisions ionisantes. Sur la figure III-3-b, nous présentons les valeurs maximales et minimales de la puissance pour lesquelles le plasma est stable. Pour une puissance de 1500 W, le plasma s'éteint à une pression d'environ 400 Torr.

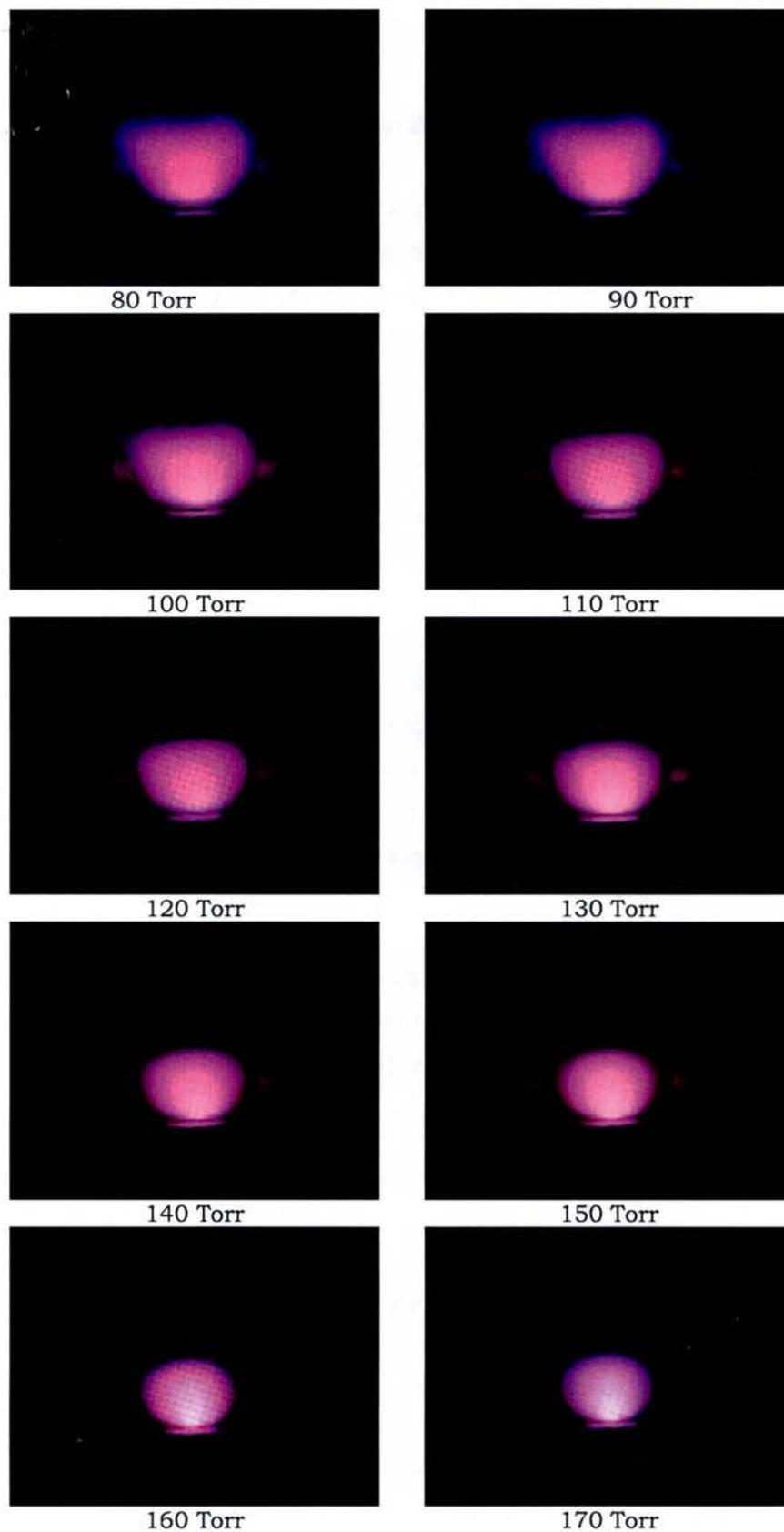


Figure III-2 : Photos du plasma d'hydrogène à 2500 W et différentes valeurs de pressions, pour la mesure de densité de puissance

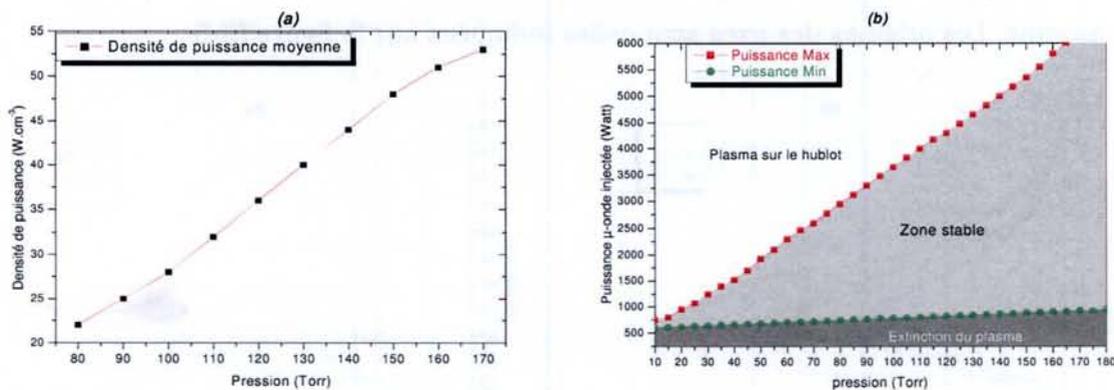


Figure III-3 : (a) Variations de la densité de puissance avec la pression à puissance constante $P_w = 2500 \text{ W}$ (b) Domaine de stabilité du plasma

III.2.2. Etude de la distribution spatiale de l'émissivité du plasma

Dans cette section, nous allons mettre en évidence les concepts utilisés pour exploiter les études OES du plasma, aussi bien que des méthodes de quantification de ces mesures. Le signal d'émission spontanée, de H-atomique représenté par la raie H_α (656,3 nm) ou H_β (486,1 nm) et les radicaux CH et C_2 représentés respectivement par la tête de bande ($\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi$) à 431,04 nm et la bande de Swan ($\text{A}^3\Pi_g \rightarrow \text{X}^3\Pi_u$) à 516,5 nm, est intégré suivant l'axe optique. Le développement d'outils adaptés tels que l'inversion d'Abel permet d'obtenir une information locale sur la répartition spatiale des espèces radiatives [Roberts 1995].

Pour étudier la distribution spatiale de ces espèces, nous avons utilisé une fibre optique placée dans un collimateur d'une ouverture qui fait 1 mm de diamètre. Cette fibre a la possibilité de se déplacer en 2D (verticalement et horizontalement le long de la surface latérale du hublot). Compte-tenu des grandes dimensions du réacteur et donc de la grande distance entre le hublot et le plasma (200 mm). La résolution spatiale est limitée par l'angle solide de détection, qui est inférieure à l'angle d'acceptance de la fibre. Cette résolution a été estimée à $2r=16 \text{ mm}$ (r est le rayon du cercle sondé dans le plasma), ce qui est insuffisant pour une étude précise de la répartition spatiale du plasma, sachant que la taille du plasma dans nos conditions est de l'ordre de 50 mm de hauteur au-dessus du porte-échantillon et environ 55 mm de largeur.

Toutefois, nous avons pu construire d'une façon approximative les profils axiaux et latéraux des raies d'émission H_α , CH et C_2 . Sur la figure III-4-a, en ce qui concerne la répartition axiale, nous constatons qu'il y a un maximum d'émission de la raie H_α près de la surface à 8 mm du porte-substrat. Par contre ce maximum se trouve à 12 mm au-dessus du porte échantillon pour les deux autres espèces. La répartition radiale des trois

raies est présentée dans la figure III-4-b, où le profil d'intensité est proche d'une gaussienne. Les origines des axes sont celles indiquées sur la figure III-5.

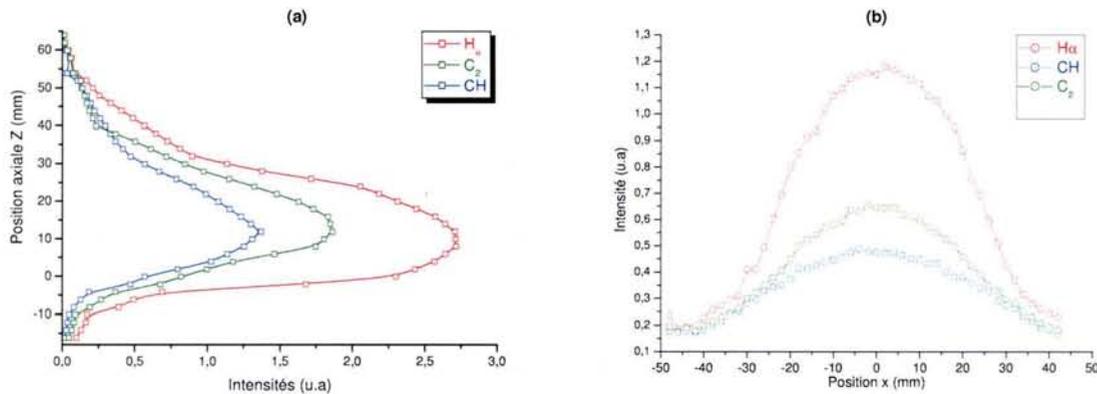


Figure III-4 : Intensités mesurées en fonction de la position de la fibre pour les raies H_α , CH et C_2 .
 (a) en fonction de la position axiale z ($x=0$), (b) en fonction de la position radiale x ($z= 10$ mm)
 (Plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, 1,5 % CH_4 , $P_w= 2500$ W, $P_r= 120$ Torr)

Le plus important à retenir dans cette courbe est le fort gradient d'intensité en s'éloignant du centre du plasma. Cela pourra peut-être nous informer sur le profil de densité de chaque espèce. Mais une telle conclusion ne peut pas être déduite en toute rigueur de cette étude, car en réalité, la spectroscopie optique d'émission nous informe uniquement sur les espèces radiatives dans leur état excité, et ne donne pas d'informations sur celles qui sont dans leur état fondamental. L'investigation optique de la répartition spatiale doit être effectuée avec la présence du porte substrat, car ce dernier étant une substance métallique, il intervient sur la répartition du champ électrique, et constitue avec sa grande surface, un point de condensation préférentiel pour les espèces réactives.

Tant que le porte-substrat entre dans le champ de vision du collimateur [Figure III-5], il est difficile de préciser, par cette technique, l'endroit correspondant au maximum d'émission de chaque espèce. La déconvolution de ces spectres, en éliminant la contribution du porte-substrat, conduit à la reconstruction des profils d'émissivité dans le plan (Oz, Ox) , ce que nous verrons plus loin dans cette partie.

Rappelons que l'intensité d'émission ou la luminance mesurée est intégrée sur un certain nombre de points appartenant au cône de l'angle solide de détection, il convient de réaliser deux sortes de calcul de déconvolution pour déduire l'émissivité locale. En ce qui concerne la répartition radiale, le plasma présente une symétrie cylindrique [Figure III-4-b] ce qui facilite l'application de la méthode de l'inversion d'Abel (voir Annexe II.2).

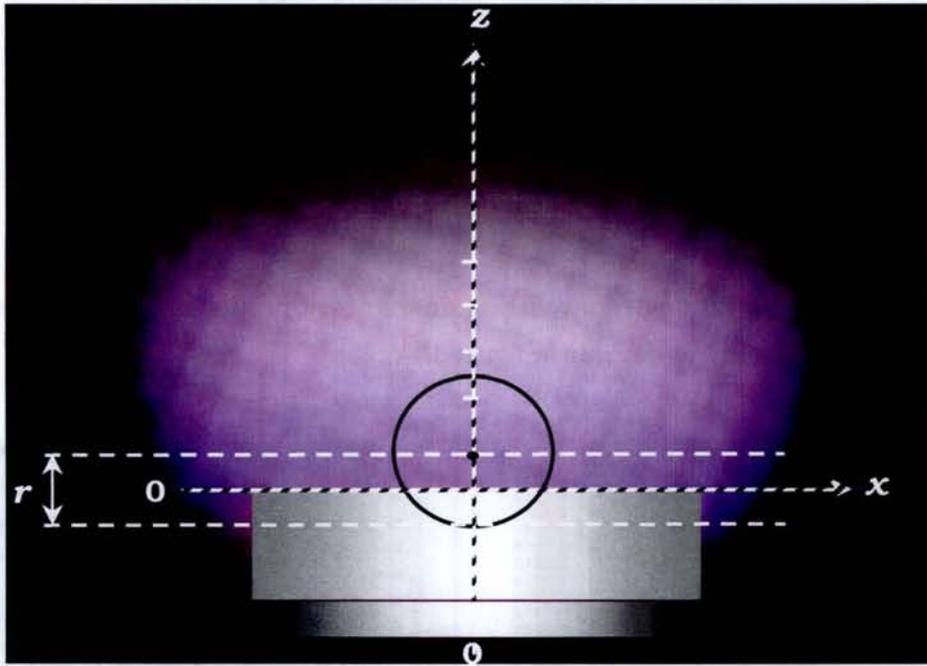


Figure III-5 : L'émission du plasma et la limite de la résolution spatiale d'intensité

Si l'émission du plasma, $L(x)$, est intégrée le long de la direction d'observation y pour une distance x , on peut exprimer cette ligne intégrée d'émission en termes de distribution radiale de l'émissivité $\varepsilon(r)$ de la façon suivante [Roberts 1995] :

$$L(x) = 2 \cdot \int_0^y \varepsilon(r) \cdot dy \quad (\text{III-17})$$

Après simplification, compte tenu de la symétrie cylindrique du plasma $L(-x) = L(x)$ et des conditions aux limites $L(x) = 0$ pour tout $r > R$, cette équation peut être inversée analytiquement, et on obtient :

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \cdot \int_r^R \frac{L'(x) \cdot dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (\text{III-18})$$

Au contraire, la répartition axiale étant déformée par la présence du porte-substrat, nous allons procéder à une autre méthode de déconvolution basée sur le calcul matriciel, décrite dans l'Annexe II.2.

Si $L(z_i, x_j) = L_{ij}$ représente la luminescence en chaque point telle que:

$$L_{ij} = \sum_k \sum_l a_{kl} \cdot \varepsilon_{(i+k)(j+l)} \quad (\text{III-19})$$

avec ε_{ij} l'émissivité locale au point (i,j) et a_{ij} le poids avec lequel ce point contribue à l'émission, pour une position x donnée, la luminescence au point (z_i) s'écrit :

$Li = \sum_k a_k \cdot \mathcal{E}_{i+k}$ qui peut s'exprimer selon l'axe Z par le produit matriciel : $[L] = [A] \times [\mathcal{E}]$.

Pour déduire le vecteur de l'émissivité, il suffit de multiplier par la matrice inverse $[A]^{-1}$.

$$[\mathcal{E}] = [A]^{-1} \times [L] \quad (\text{III-20})$$

Les résultats du calcul de déconvolution donnent les profils spatiaux d'émissivité de chaque raie, qui sont représentés sur la figure III-6.

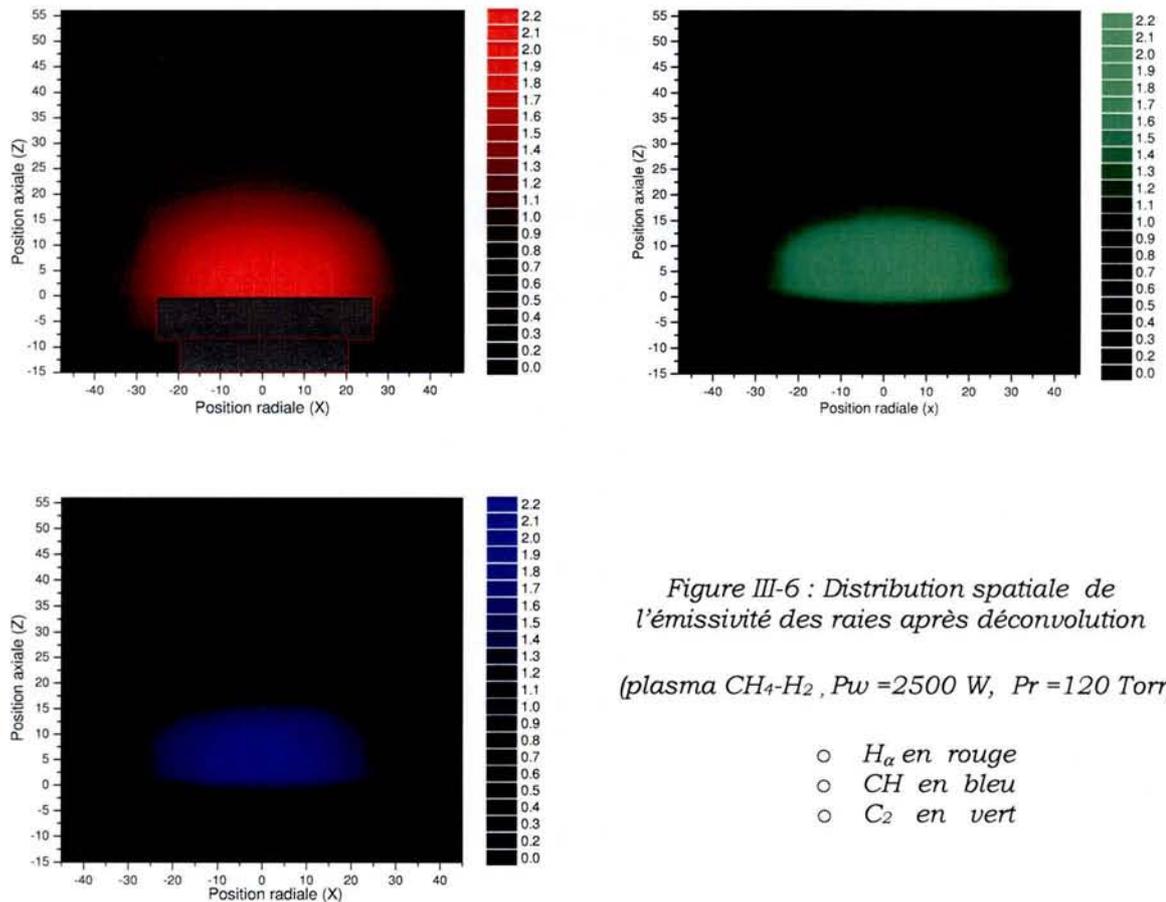


Figure III-6 : Distribution spatiale de l'émissivité des raies après déconvolution

(plasma CH_4-H_2 , $P_w = 2500$ W, $P_r = 120$ Torr)

- H_α en rouge
- CH en bleu
- C_2 en vert

Bien que les mesures réalisées par spectroscopie optique d'émission ne donnent pas une information directe sur la distribution de densité, cette courbe montre néanmoins que la présence du substrat modifie le profil axial d'émission. En ce qui concerne l'hydrogène atomique, il est probable que le maximum de concentration est proche de la surface, plutôt que du centre du plasma. Sur la figure, ce maximum se trouve à 4 mm du porte-substrat. Le fort gradient thermique entre le plasma et la surface peut être une cause de cette différence.

III.2.3. Variations de densité d'hydrogène atomique

L'observation de l'intensité de la "fluorescence induite par laser" est une méthode très puissante et très utilisée pour la détection d'atomes ou de molécules dans leur état fondamental et le suivi de leur évolution dans la décharge comme dans la post-décharge.

Les résultats antérieurs des études « plasma » par des moyens expérimentaux et de modélisation (mesures de températures et de densités d'espèces par spectroscopie d'émission et fluorescence induite par laser) [Hassouni 1998], [DePouques 2001] & [Gicquel 2001], ont en particulier montré que la densité des atomes d'hydrogène à la surface du diamant est gouvernée par les processus de production en phase plasma, et de diffusion à l'interface plasma/surface. Une production importante de H-atomique demande en particulier de pouvoir coupler une très forte puissance micro-onde dans le plasma.

Dans le but de mettre en évidence l'intérêt de cette étude pour le contrôle et l'optimisation des conditions de croissance du diamant, nous avons poursuivi ces travaux en vue de mieux connaître l'effet de la composition gazeuse sur la croissance, permettant ainsi l'établissement de corrélations avec les propriétés des couches obtenus. Une attention particulière a été portée sur l'évolution de la densité de H-atomique en fonction de différents paramètres de la décharge, tels que la puissance, la pression et la teneur en méthane.

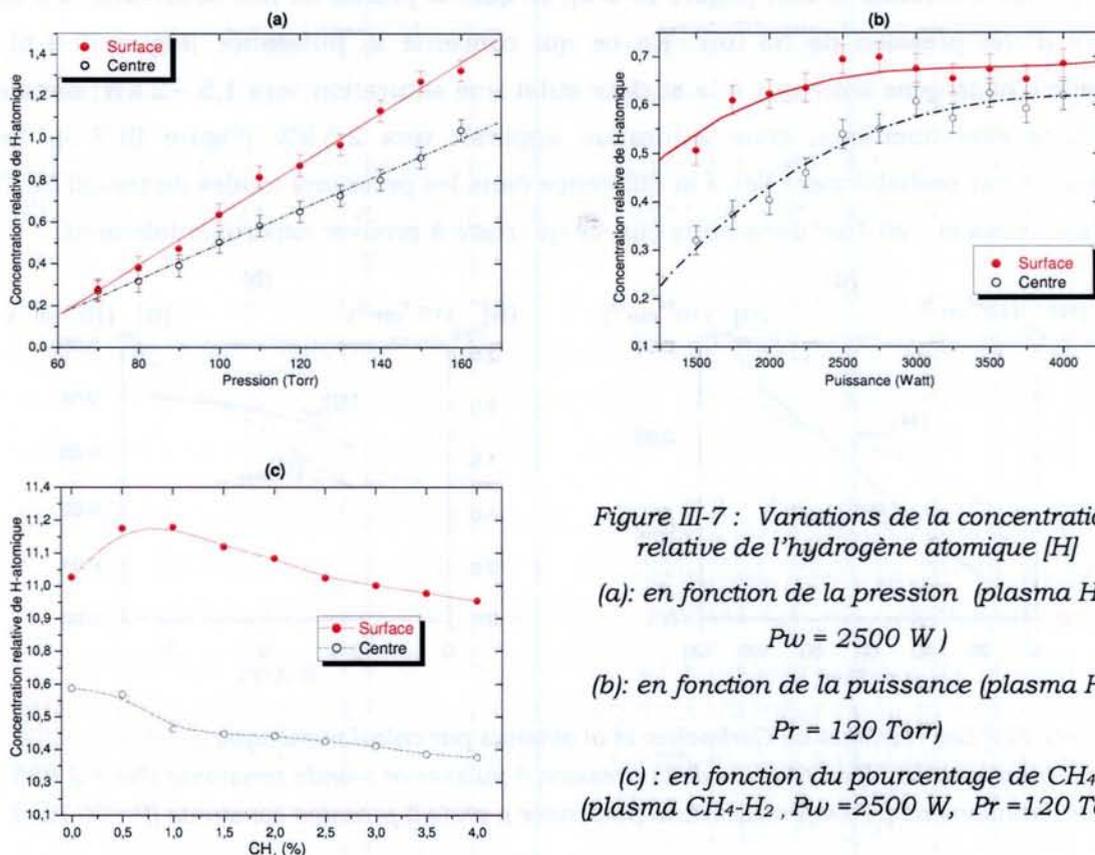


Figure III-7 : Variations de la concentration relative de l'hydrogène atomique [H]

(a) : en fonction de la pression (plasma H_2 , $P_w = 2500 \text{ W}$)

(b) : en fonction de la puissance (plasma H_2 , $P_r = 120 \text{ Torr}$)

(c) : en fonction du pourcentage de CH_4 (plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, $P_w = 2500 \text{ W}$, $P_r = 120 \text{ Torr}$)

Grâce à des mesures effectuées par LIF, nous avons étudié les variations de densité d'hydrogène atomique en fonction de la puissance et de la pression [Figure III-7]. Lors de cette étude, deux positions axiales sont visées par le faisceau laser : au centre du plasma (15 mm au-dessus du porte-substrat) et au voisinage de la surface (4 mm au-dessus du porte-substrat). Sur la figure III-7-a, on constate une augmentation linéaire de la concentration relative de l'hydrogène atomique avec la pression. Ceci s'explique par une augmentation de la densité d'hydrogène moléculaire et/ou de la densité électronique. En effet, si on considère simplement que l'hydrogène atomique est principalement originaire de la dissociation électronique des molécules H_2 , la densité relative $[\text{H}]$ est proportionnelle à la densité électronique n_e et à la densité $[\text{H}_2]$.

$$[\text{H}] \propto n_e \cdot [\text{H}_2] \cdot \int_{\mathcal{E}_{\text{sur}}}^{\infty} \sigma_{\alpha}(\mathcal{E}) \cdot f(\mathcal{E}) \cdot v \cdot d\mathcal{E} \quad (\text{III-21})$$

où \mathcal{E} et v représentent l'énergie et la vitesse des électrons, $\sigma_{\alpha}(\mathcal{E})$ est la section efficace de dissociation de $[\text{H}_2]$ et $f(\mathcal{E})$ est la fonction de distribution normalisée d'énergie des électrons.

Ainsi que l'ont calculé *Gorbachev et al* [Gorbachev 2001], pour un réacteur d'une configuration très proche de la nôtre, la concentration d'hydrogène atomique à la surface devient abondante à partir des pressions supérieures à 75 Torr, pour une puissance micro-onde constante (2 kW) [Figure III-8-a], ce qui est proche de nos observations mais à partir d'une pression de 65 Torr. En ce qui concerne la puissance [Figure III-8-b], la densité d'hydrogène atomique à la surface subit une saturation vers 1,5 – 2 kW; dans nos résultats expérimentaux, cette saturation apparaît vers 2,5 kW [Figure III-7-b]. Cette différence est probablement liée à la différence dans les pressions totales de travail 50 Torr dans leur cas et 120 Torr dans notre cas, ce qui reste à prouver expérimentalement.

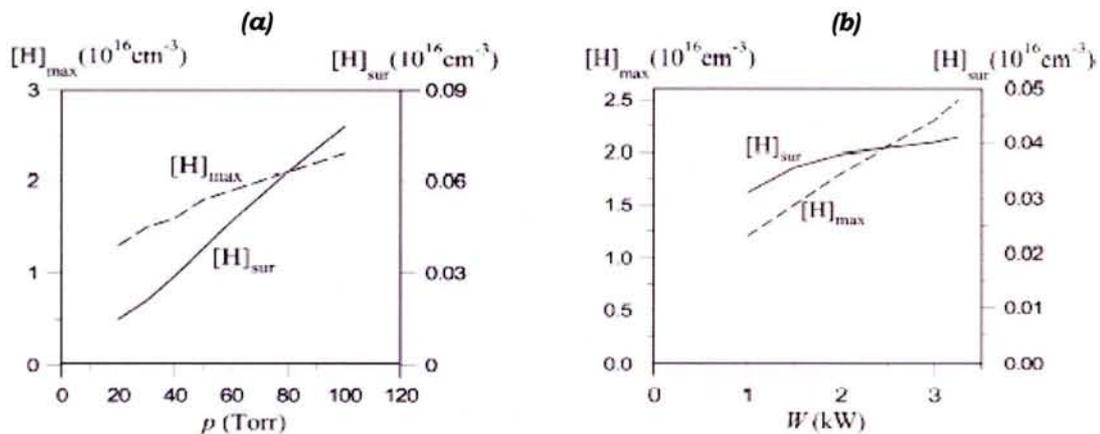


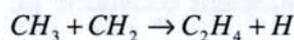
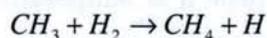
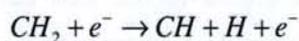
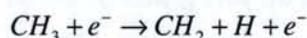
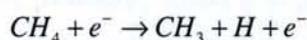
Figure III-8 Les résultats de Gorbachev et al obtenus par calcul numérique [Gorbachev 2001]
 a) Variations de $[\text{H}]$ en fonction de la pression à puissance μ -onde constante ($P_w = 2 \text{ kW}$)
 b) Variations de $[\text{H}]$ en fonction de la puissance μ -onde à pression constante ($P_r = 50 \text{ Torr}$)

La différence d'évolution de $[H]$ observée au centre du plasma et au voisinage du substrat est quant à elle liée au gradient de température qui induit un gradient de densité de l'hydrogène moléculaire ($[H_2]_{\text{surf}} > [H_2]_{\text{gaz}}$ car $T_{\text{surf}} < T_{\text{gaz}}$). Ce gradient de densité implique également la diffusion des atomes d'hydrogène du centre vers la surface et se traduit donc par une augmentation plus rapide de $[H]$ au voisinage du substrat [Lamara 2003].

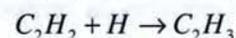
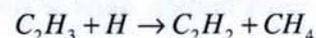
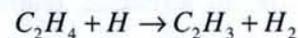
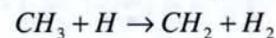
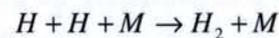
Les résultats obtenus sur la concentration $[H]$ mesurée par la technique LIF en fonction du pourcentage du méthane sont présentés sur la figure III-7-c. Notons que la concentration relative de l'hydrogène atomique est déduite directement du profil spectral de la raie H $_{\alpha}$ obtenu par LIF, en calculant l'aire de la gaussienne et non l'intensité maximale de la raie. L'évolution de $[H]$ avec le pourcentage de CH₄ dans le mélange gazeux traduit une consommation de l'hydrogène atomique par les réactions chimiques conduisant à la formation de radicaux de type C_xH_y. Toutefois nous ne tenons pas compte ici de la diminution du débit partiel de l'hydrogène lorsqu'on augmente le débit partiel de méthane tout en maintenant un débit total constant.

La légère augmentation de $[H]$ près du substrat mais pas au centre du plasma pour de faibles concentrations de CH₄ est probablement due à des réactions de surface ; néanmoins ce résultat est conforme à ceux de *Lang et al* obtenus par l'étude de l'évolution des intensités d'émission des raies H $_{\alpha}$, H $_{\beta}$ et H $_{\gamma}$ en fonction de la teneur en méthane dans un plasma CH₄-H₂ [Lang 1996]. Les auteurs rapportent que l'ajout du méthane à l'hydrogène avec des faibles pourcentages allant jusqu'à 1 % renforce la dissociation de l'hydrogène moléculaire, avec une source supplémentaire à partir de CH₄. En augmentant encore le pourcentage de méthane, la consommation de l'hydrogène atomique par des espèces hydrocarbures devient plus efficace, et nous assistons à une augmentation de concentration de ces dernières au détriment de H-atomique par des réactions chimiques de type :

Réactions de production de H-atomique
[Frenklach 1991]



Réaction de consommation de H-atomique
[Frenklach 1991]



III.2.4. Variations de la température du gaz en plasma continu

Dans un plasma continu, nous avons étudié les variations de la température en fonction de la puissance et de la pression ainsi que le pourcentage de CH_4 . Les variations de la température du substrat obtenues par pyrométrie et du gaz évaluées à partir de la largeur à mi-hauteur du profil d'élargissement Doppler par LIF sur la raie H_α (en supposant que les atomes et les molécules d'hydrogène sont en équilibre thermique) en fonction de la puissance et de la pression sont montrées sur la figure III-9 (a) et (b).

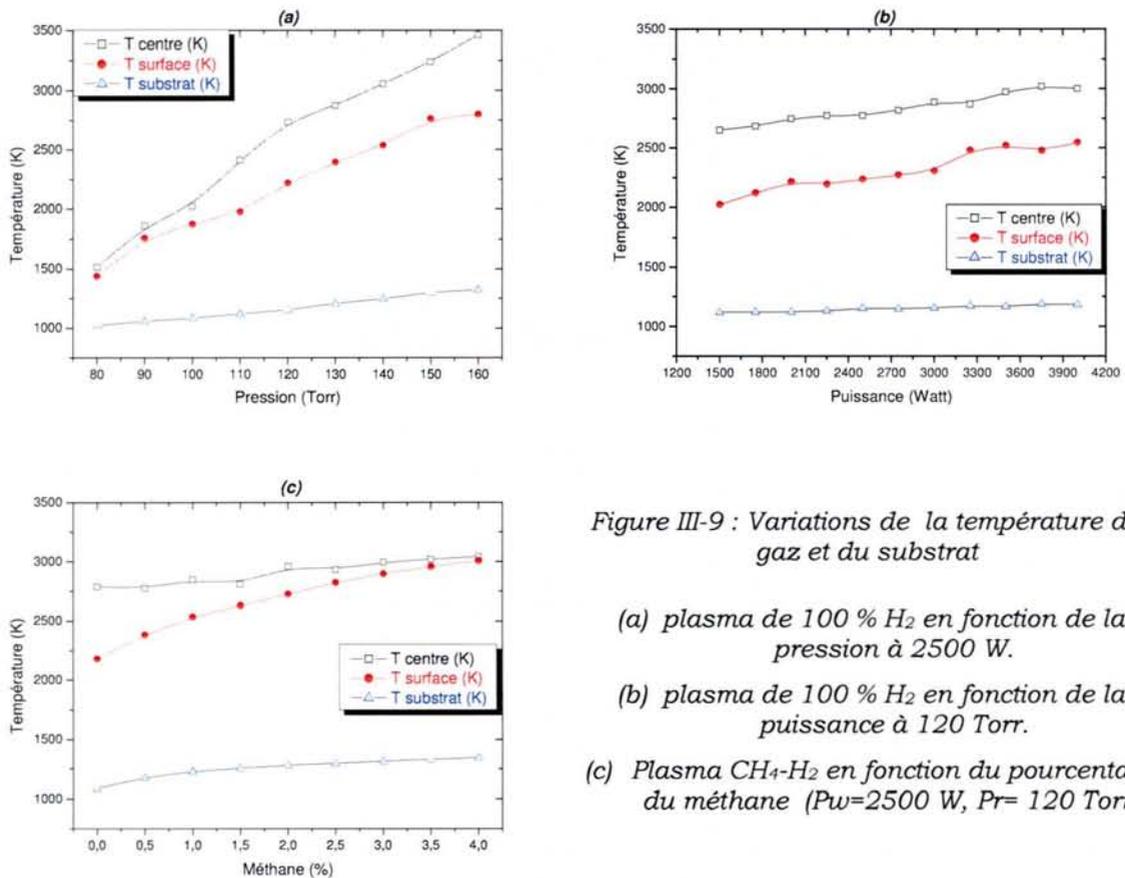


Figure III-9 : Variations de la température du gaz et du substrat

(a) plasma de 100 % H_2 en fonction de la pression à 2500 W.

(b) plasma de 100 % H_2 en fonction de la puissance à 120 Torr.

(c) Plasma CH_4 - H_2 en fonction du pourcentage du méthane ($P_w=2500$ W, $P_r=120$ Torr).

La première constatation tirée de ces courbes est le décalage entre la température mesurée au centre du plasma et celle mesurée au voisinage de la surface (≈ 4 mm au dessus du porte-échantillon). Ce décalage est moins marqué à faible pression, mais il peut dépasser 600 degrés à partir de 120 Torr, conséquence d'un fort gradient de température. La température du substrat, comme prévu, évolue de la même façon. Elle est donc, en première approximation dans le domaine étudié, proportionnelle à la température du gaz. Pour la deuxième courbe, la température du gaz est globalement constante au centre du plasma avec un grand décalage par rapport à la température au voisinage de la surface. Ce décalage se restitue légèrement en augmentant la puissance. Signalons à ce sujet que la température du substrat est presque insensible aux variations de la puissance, sauf pour des faibles puissances où le plasma touche partiellement le porte-substrat.

Dans le paragraphe II.3.2. du chapitre précédent, nous avons évoqué l'influence de la teneur en méthane sur la température du substrat, qui augmente évidemment avec le pourcentage du méthane. Ici, nous voulons connaître la cause de cette augmentation. La figure III-9-c montre les variations de la température du substrat et du gaz (l'hydrogène atomique) évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur du profil Doppler par LIF de la raie H_α . Pour décrire les courbes, nous pouvons résumer en trois points :

- La température au centre du plasma varie légèrement.
- La température au voisinage du substrat varie significativement.
- La température du substrat augmente avec le pourcentage de méthane.

Si la température du gaz au centre du plasma ne varie pas, la température du substrat peut être liée à un des deux phénomènes suivants :

- L'augmentation de la conductivité thermique du gaz en ajoutant le méthane
- Le changement de la réactivité plasma-surface

En réalité, la conductivité thermique d'un mélange gazeux dépend de la température et de la conductivité thermique individuelle de chaque gaz composant. La conductivité thermique de l'hydrogène moléculaire est supérieure à celles de la plupart des gaz hydrocarbures [e2v 2003] surtout à des températures de gaz supérieures à 3000 K [Raizer 1987] & [Ricard 1995], pour lesquelles la dissociation thermique de l'hydrogène moléculaire est sensée avoir lieu [Hassouni 2001] & [Duten 2001].

Comme les mesures par LIF sont faites parallèlement au porte-substrat, seules les vitesses parallèles à la surface sont connues, et nous n'avons aucune information sur les vitesses des atomes traduisant la diffusion perpendiculaire à la surface du substrat. Il est possible d'attribuer l'augmentation de la température du substrat en augmentant le pourcentage du méthane dans le mélange à l'augmentation des réactions exo-énergétiques au niveau de la surface où interviennent le dépôt et la gravure simultanés du carbone [Lamara 2003].

III.3. Etudes spectroscopiques du plasma en régime pulsé

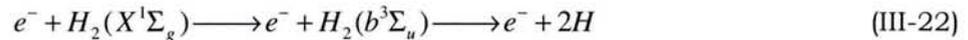
Vouloir confirmer l'intérêt de pulser les plasmas en général et les plasmas micro-ondes en particulier est un objectif central de ce travail en faisant pour cela un bilan des travaux sur les plasmas pulsés dans différentes conditions. En effet, l'avantage du fonctionnement en pulsé, est qu'il offre un degré de liberté supplémentaire par rapport au plasma continu. A cet effet, et pour se servir de ces résultats comme plate-forme des études qui seront présentées dans le chapitre IV, nous avons essayé de diagnostiquer nos plasmas pulsés

par diverses techniques. Tout d'abord une étude théorique de la cinétique de l'espèce réactive prépondérante (qui est l'hydrogène atomique) semble nécessaire, surtout dans la post-décharge, pour identifier les différents processus de pertes.

III.3.1. Etude théorique

III.3.1.1. Rappels de la cinétique

Le mélange gazeux étudié étant CH₄-H₂, la formation de l'hydrogène atomique est supposée principalement due à la dissociation par impact électronique de l'hydrogène moléculaire [Sharda 1996]. La dissociation thermique peut avoir lieu à des températures de plasma assez élevées (≈ 3500 K) d'après Hassouni *et al* [Hassouni 2000-2001]. Les atomes d'hydrogène peuvent également être produits à partir de la dissociation en chaîne de la molécule CH₄, mais compte tenu de la faible proportion du méthane dans le mélange, cette source est souvent négligeable devant les molécules de H₂.



D'après les courbes d'énergie potentielle de l'hydrogène moléculaire [Herzberg 1950], cette réaction nécessite environ 10 eV pour dissocier la molécule à partir du niveau fondamental.

Les radicaux de méthyle et de CH peuvent être produits, soit par collision électronique dissociative en chaîne de la molécule CH₄ :



soit par collision dissociative entre un atome d'hydrogène et une molécule CH_x, appelées ainsi réactions d'équilibre partiel rapide [Goodwin 1993] :



De même, les réactions de consommation des radicaux CH ou CH₃ dans la décharge font intervenir les processus de dissociation électronique ou atomique et sont reportées dans le paragraphe III.2.3. Par contre, la liaison « C-C » n'existe pas dans la composition des gaz de départ. L'observation de C₂ par spectroscopie optique d'émission n'est possible

qu'après la dissociation des molécules H₂ et CH₄ et la formation par recombinaison des radicaux comportant la liaison « C-C » tels que C₂H_y. Enfin C₂ est obtenu par dissociation de ces derniers. Nous pouvons comprendre alors pourquoi l'intensité de C₂ évolue plus lentement que celles de H et de CH. L'état stationnaire est atteint lorsque les processus de création et de perte se compensent.

Dans ce qui suit, nous allons étudier les différents termes (sources et pertes) les plus couramment utilisés dans la littérature pour décrire la cinétique de l'hydrogène atomique, en post-décharge comme en décharge.

III.3.1.2. Mécanismes de perte de l'hydrogène atomique dans la post-décharge

L'équation générale décrivant l'évolution temporelle de la densité de l'hydrogène atomique s'écrit :

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} + \vec{\nabla}([H] \cdot \vec{v}) = Sources - Pertes \quad (III-25)$$

En post-décharge, le terme source est nul, car il n'existe aucun processus de création de l'hydrogène atomique. D'une manière générale, et dans nos conditions expérimentales, deux mécanismes de perte peuvent contribuer à la consommation de l'hydrogène atomique.

III.3.1.2.1. Pertes en volume

C'est une recombinaison qui se produit par une réaction à trois corps. Cette perte en volume nécessite la contribution d'une troisième espèce, qui peut être l'hydrogène moléculaire ou une autre espèce lourde:



Le taux de recombinaison local de l'hydrogène atomique pour former l'hydrogène moléculaire est donné par :

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = -2 \cdot k_r \cdot [H]^2 \cdot [H_2] \quad (III-27)$$

Ce processus est proportionnel au carré de la densité de H-atomique et dépend aussi de la densité locale de l'hydrogène moléculaire avec la constante de réaction k_r , qu'on trouve dans la littérature « $k_r = 2,7 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0,6} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ » [Baulch 1992] et « $k_r = 19,3 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-1} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ » [Snyder 1995]. Le temps caractéristique de la recombinaison à trois corps de l'hydrogène

peut être évalué par : $\tau = -\frac{[H]}{d[H]/dt} = \frac{1}{2 \cdot k_r \cdot [H] \cdot [H_2]}$

III.3.1.2.2. Pertes sur la paroi

Si le plasma est proche de la paroi, c'est le cas du porte-substrat, la recombinaison se fait avec les atomes adsorbés sur la paroi :



H_{ad} : atome d'hydrogène adsorbé précédemment sur la paroi.

H : atome d'hydrogène provenant de la phase gazeuse.

Les atomes d'hydrogène diffusent dans la chambre réactionnelle avant de se retrouver sur les parois. Ils sont détruits avec une probabilité γ sur les parois du réacteur (γ est le coefficient de collage sur la paroi). La diffusion de H dans H_2 est le phénomène de transport qui gouverne le transport des atomes vers la paroi. Ce phénomène est généré par la présence de gradient de densité et se caractérise par un flux d'atomes d'hydrogène destiné à homogénéiser cette concentration. Le terme relatif à ce processus peut s'écrire :

$$\text{div}([H] \cdot \bar{v}) = \frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H] \quad (\text{III-29})$$

L'équation de pertes s'écrit alors :

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = -\frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H] \quad (\text{III-30})$$

où D est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) supposé constant afin de simplifier la résolution analytique de l'équation cinétique, et Λ la longueur caractéristique de diffusion.

Nous avons deux types de parois qui interviennent sur le processus de perte en surface ; les parois latérales du réacteur (en inox) et la surface du porte-substrat (carbone). Les probabilités de perte ainsi que la longueur de diffusion selon la nature de la paroi et sa distance sont différentes.

La variation du nombre d'atomes d'hydrogène en volume due aux recombinaisons surfaciques est exprimée par :

$$\Omega \cdot \left. \frac{d[H]}{dt} \right|_V = \Sigma \cdot \left. \frac{d[H]}{dt} \right|_S \quad (\text{III-31})$$

○ Ω étant le volume du plasma et Σ la surface des parois.

○ $\left. \frac{d[H]}{dt} \right|_S$ représente le nombre d'atomes perdus à la surface et qui est proportionnel à la probabilité de recombinaison sur la surface (γ), et au flux (Γ) d'atomes vers la paroi $\Gamma = \frac{[H] \cdot \bar{v}}{4}$ avec $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T_H}{\pi \cdot m}}$ est la vitesse thermique moyenne.

Selon Chantry [Chantry 1987], la longueur de diffusion se décompose en deux termes, le premier dépend de la géométrie du réacteur et le deuxième traduit la probabilité de recombinaison sur la paroi, tel que :

$$\Lambda^2 = \Lambda_0^2 + \frac{\Omega}{\Sigma} \cdot \beta \quad (\text{III-32})$$

Le coefficient β dans l'équation s'écrit, pour une probabilité de destruction $\gamma < 1$:

$$\beta = \frac{2 \cdot (2 - \gamma) \cdot D}{\gamma \cdot \bar{v}} \quad [\text{Ricard 1995}].$$

Nous pouvons estimer pour une première approximation la valeur de Λ_0 comme suit :

$\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2$ pour un cylindre de rayon R et de longueur L , $\frac{1}{\Lambda_0^2} = \left(\frac{\pi}{l}\right)^2$ pour une électrode plane distante de $l/2$ du centre du plasma (voir Annexe III).

Il est difficile d'évaluer analytiquement, de façon précise, les taux de pertes de H suite aux recombinaisons respectives sur la surface de diamant et sur les parois latérales du réacteurs. Compte-tenu des dimensions du réacteur ($R \approx 140$ mm et $L = 240$ mm) les parois du réacteur sont trop loin du plasma. Par conséquent, la longueur de diffusion devient très grande, ce qui minimise le taux de perte sur les parois internes du réacteur. Par contre, la taille non négligeable du porte-substrat et son extrême voisinage du plasma ($l=50$ mm), jouent un rôle important sur la cinétique des espèces. En effet, le rapport $\left(\frac{\pi}{l}\right)^2 / \left[\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2\right] \approx 10$, de plus la probabilité de recombinaison sur la surface de diamant ($\gamma_{\text{Diamant}} \approx 0,15$) à 900°C [Krasnoperov 1993] est plus importante que sur la surface de quartz ($\gamma_{\text{Quartz}} \approx 10^{-4}$) ou celle d'inox ($\gamma_{\text{Inox}} < 10^{-4}$).

Pour un plasma homogène confiné dans un cylindre de rayon R et ($\gamma \ll 1$) on a :

$$\frac{\Lambda^2}{D} \approx \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{2 \cdot R}{\gamma \cdot \bar{v}} \quad \text{c'est le cas du réacteur tubulaire [DePouques 2000].}$$

Dans notre cas, la longueur caractéristique de diffusion est $\Lambda^2 \approx \Lambda_0^2 + \frac{4 \cdot l}{\gamma \cdot \bar{v}} \cdot D$. En supposant toujours ($\gamma \ll 1$), on a :

$$\frac{\Lambda^2}{D} \approx \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{4 \cdot l}{\gamma \cdot \bar{v}} \quad (\text{III-33})$$

III.3.1.2.3. La densité critique

En tenant compte des deux processus de perte, l'équation cinétique locale traduisant l'évolution de la concentration de l'hydrogène atomique en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = -\frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H] - 2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]^2 \quad (\text{III-34})$$

Nous allons définir tout d'abord une densité d'hydrogène atomique critique H_c pour laquelle les deux processus sont équivalents, en écrivant $\frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H] = 2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]^2 \Rightarrow$

$$[H]_c = \frac{D}{\Lambda^2} \cdot \frac{K \cdot T}{2 \cdot k_r \cdot P}$$

Les coefficients utilisés dans ce calcul sont pris de la littérature scientifique:

- Le coefficient de recombinaison à trois corps $k_r = 2,7 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0,6}$ (cm⁶.s⁻¹) [Baulch 1992].
- Le coefficient de recombinaison sur la surface de diamant est donné à une température de surface de 900°C par : $\gamma_{\text{Diamant}} = 0,15$ [Krasnoperov 1993].
- Le coefficient de diffusion de H dans H₂ est donné par $D = 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T_{\text{gaz}}^{1,72}}{P(\text{atm})}$ (cm².s⁻¹) [Lede 1974].

Tenant compte de l'équation III-32, et imposant les conditions expérimentales de la décharge continue ($P = 120$ Torr et $T_{\text{gaz}} = 2750$ K), la densité d'hydrogène atomique critique vaut : $[H]_c = 2 \cdot 10^{18}$ cm⁻³. En comparant avec la densité de l'hydrogène moléculaire à la pression 120 Torr et à la température ambiante $[H_2]_0 \approx 3,93 \cdot 10^{18}$ cm⁻³. Si nous avons un taux de dissociation de l'ordre de 3 %, la densité d'hydrogène atomique correspondante est de l'ordre de $[H] = 10^{17}$ cm⁻³, ce qui est, bien entendu, inférieur à la densité critique dans la décharge ($[H]_c = 2 \cdot 10^{18}$ cm⁻³).

Bien que l'hypothèse de domination du processus de recombinaison à trois corps est écartée, nous allons étudier tous les processus pouvant contribuer aux pertes de l'hydrogène atomique dans la décharge comme dans la post-décharge. Nous pouvons traiter distinctement deux cas relatifs à la nature du processus de recombinaison prépondérant :

Cas 1. Pertes sur la paroi : Si le terme non linéaire de perte par recombinaison en volume ($-2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]^2$) est négligeable devant le terme de recombinaison sur la paroi, c'est-à-dire $[H] \ll [H]_c$, l'équation cinétique à résoudre est celle de (III-30), avec comme conditions initiales : $[H]_{t=0} = [H]_0$. La solution de cette équation est :

$$[H] = [H]_0 \cdot \exp(-k_p \cdot t) \quad (\text{III-35})$$

avec $k_p = \frac{D}{\Lambda^2}$ et $[H]_0 = [H]_{t=\text{fin de la décharge}}$

Cas 2. Pertes en volume : Dans le cas contraire, c'est-à-dire si le terme de recombinaison sur la paroi ($\frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H]$) devient négligeable devant le terme non linéaire de perte par recombinaison en volume ($[H] \gg [H]_c$) nous retrouvons l'équation cinétique (III-27) dont la solution cette fois est:

$$[H] = \frac{[H]_0}{1 + 2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]_0 \cdot t} \quad (\text{III-36})$$

Sur la figure III-10-a, nous avons représenté un temps caractéristique critique de basculement t_c pour lequel les deux processus sont équivalents ; cela correspond bien évidemment à une densité de H-atomique critique $[H]_c$ qui dépend elle même du temps.

III.3.1.3. Mécanismes de création et de perte de H-atomique dans la décharge

Le seul terme qui différencie la décharge de la post-décharge est évidemment le terme source qui décrit le processus de création d'hydrogène atomique. Nous ne considérons ici que la dissociation par impact électronique. Ce processus est défini par la réaction endo-énergétique dans l'équation (III-22), et qui nécessite une énergie >10 eV [Tawara 1990], avec la constante de réaction k_d .

Le terme source qu'il faut ajouter à l'équation cinétique est proportionnel à la densité électronique n_e et à la densité locale de l'hydrogène moléculaire $[H_2]_0$ supposée constante. Il est donné par $2 \cdot n_e \cdot k_d \cdot [H_2]_0$ (car la dissociation d'une molécule de H₂ engendre la création de deux atomes d'hydrogène). Par contre, les termes de perte restent identiques à ceux décrits pour la post-décharge. Nous supposons dans ce calcul, et même plus tard lors de l'analyse des courbes expérimentales, que les variations de la densité électronique n_e ainsi que de la température électronique T_e sont très rapides après l'amorçage et l'extinction du pulse de la décharge. Les phénomènes électroniques sont très rapides et l'état d'équilibre est atteint en moins de 100 μ s [Ashida 1995] & [Hassouni 2000].

L'équation cinétique locale traduisant l'évolution de la concentration de l'hydrogène atomique en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{\partial [H]}{\partial t} = 2 \cdot n_e \cdot k_d \cdot [H_2] - \frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H] - 2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]^2 \quad (\text{III-37})$$

Pour résoudre cette équation, il est courant de supposer la densité électronique (n_e) constante au cours de l'intervalle de temps considéré. Notons aussi que pour simplifier les calculs, nous supposons que le taux de dissociation est faible : $\alpha_{diss} = \frac{[H]}{[H] + 2 \cdot [H_2]} \approx \frac{[H]}{2 \cdot [H_2]}$

Il en résulte que la concentration de $[H_2]$ reste constante ($[H_2]_0$).

Cas 1. Perte en surface: L'équation cinétique à résoudre en négligeant le terme non linéaire $-k_r \cdot [H]^2$ de recombinaison à trois corps s'écrit :

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = 2 \cdot n_e \cdot k_d \cdot [H_2]_0 - \frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H] \quad (\text{III-38})$$

avec la conditions initiales : $[H]_{t=0} = [H]_{00} = [H]_{\text{fin de post-décharge}}$, la solution de cette équation est :

$$[H] = [H]_{\text{sat}} - ([H]_{\text{sat}} - [H]_{00}) \cdot \exp(-k_p \cdot t) \quad (\text{III-39})$$

avec $k_p = \frac{D}{\Lambda^2}$ et $[H]_{\text{sat}} = \frac{2 \cdot n_e \cdot k_d}{k_p} \cdot [H_2]_0$

Cas 2. Pertes en volume : Dans le cas où la recombinaison sur la paroi ($\frac{D}{\Lambda^2} \cdot [H]$) devient négligeable devant la recombinaison en volume, l'équation à résoudre est :

$$\frac{\partial[H]}{\partial t} = 2 \cdot n_e \cdot k_d \cdot [H_2] - 2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]^2 \quad (\text{III-40})$$

Avec toujours les mêmes conditions initiales : $[H]_{t=0} = [H]_{00}$, la solution est :

$$[H] = [H]_{\text{sat}} \cdot \tanh(\eta \cdot t + \delta) \quad (\text{III-41})$$

avec $[H]_{\text{sat}} = \sqrt{\frac{n_e \cdot k_d}{k_r}}$, $\eta = 2 \cdot [H_2] \cdot \sqrt{n_e \cdot k_d \cdot k_r} = 2 \cdot [H_2] \cdot [H]_{\text{sat}} \cdot k_r$ et $\delta = \text{arcth}\left(\frac{[H]_{00}}{[H]_{\text{sat}}}\right)$

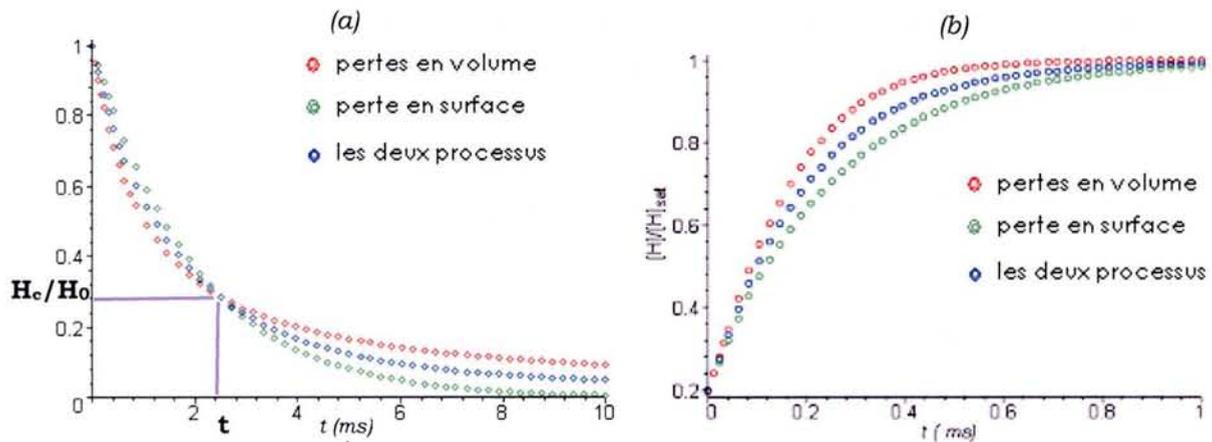


Figure III-10 : Contribution de chaque processus aux pertes (a) en post-décharge (b) en décharge. La courbe intermédiaire (en bleu) représente les deux processus avec le même poids.

Dans le cas où nous ne pouvons pas ignorer l'effet d'un mécanisme de recombinaison par rapport à l'autre, la résolution numérique de l'équation cinétique est nécessaire, avec la connaissance de la densité électronique n_e et les différents coefficients k_d , k_p , k_r et D .

III.3.2. Etude expérimentale

Les études expérimentales de l'évolution temporelle des espèces, en particulier de l'hydrogène atomique, ont été effectuées en fonction de différents paramètres temporels, à savoir la fréquence, le rapport cyclique et la durée de post-décharge. Il est bien connu que la durée de vie de l'hydrogène atomique varie selon la pression totale de travail ; elle est comprise entre 2 et 8 ms d'après *Duten et al* [Duten 2000] dans des conditions similaires aux nôtres. Notre objectif est d'étudier la cinétique de perte des espèces dans la post-décharge et/ou dans la décharge dans des conditions de croissance du diamant, c'est-à-dire avec une pression de 120 Torr et une puissance moyenne de 2500 W. Trois techniques de diagnostic ont été employées pour étudier l'évolution des espèces : en premier lieu la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps pour sonder l'état excité radiatif, en second lieu la fluorescence induite par laser (LIF) pour sonder l'hydrogène atomique dans l'état fondamental H ($n=1$). Enfin la technique de double pulse a été utilisée exclusivement pour l'étude des longues post-décharges, conjointement avec les deux autres techniques.

L'intérêt d'étudier l'évolution de l'hydrogène atomique dans l'état fondamental par LIF est de valider les mesures effectuées par TROES et TDP qui sondent uniquement les atomes d'hydrogène dans l'état radiatif excité ($n=3$). Nous verrons par la suite que sous certaines conditions, l'évolution de ces derniers est représentative de celle de l'hydrogène atomique à l'état fondamental, ainsi que l'avaient prouvé *De Poucques et al* dans le cas des faibles puissances dans le réacteur tubulaire [DePoucques 2000].

Nous allons, tout d'abord, étudier l'influence des paramètres temporels sur les intensités des raies des espèces étudiées et sur leurs concentrations. Ces paramètres temporels sont :

- La **fréquence** f_r (taux de répétition), la fréquence désignée ici est la fréquence de modulation, c'est-à-dire le nombre de répétitions du pulse principal de la décharge pendant une seconde dans un plasma pulsé entre amorçage et extinction.
- Le **rapport cyclique** α , c'est le rapport entre la durée de la phase $\alpha\tau$ de décharge sur la durée totale d'une période τ : $\alpha = \alpha\tau/\tau$.
- La **durée de post-décharge** t_{pd} , en fixant une durée constante du temps de décharge et en s'intéressant uniquement au temps de post-décharge.

III.3.2.1. Influence de la fréquence

Cette étude est réalisée dans un plasma CH₄-H₂ avec 1,5 % de méthane, la puissance micro-onde moyenne est maintenue constante à 2500 W (puissance crête = 5 kW) et la pression à 120 Torr. Toutes les mesures LIF ont été réalisées à une distance de 4 mm au-dessus du porte-substrat, à la position qui présente le maximum d'émissivité pour la raie H_α. L'influence de la fréquence de modulation sur l'évolution temporelle de la concentration relative de l'hydrogène atomique mesurée par LIF sur une période, avec un rapport cyclique de 50 %, est montrée sur la figure III-11-a.

Les concentrations relatives sont déduites en calculant l'aire du profil gaussien du signal de fluorescence H_α, et elles sont toutes normalisées par rapport à la valeur mesurée en plasma continu. Leur évolution est tracée en fonction de t/T (T représente la période).

Nous avons effectué également une estimation du gain, en termes de concentration moyenne sur une période, par rapport au plasma continu. Les décharges pulsées sont connues pour leur fort taux de dissociation [Rousseau 1994], ce qui veut dire que la densité d'atomes d'hydrogène est plus forte en régime pulsé qu'en régime continu. Les valeurs moyennes en fonction de la fréquence sont montrées sur la figure III-11-b. Cette courbe nous annonce clairement que le gain est toujours supérieur à 1 pour toutes les fréquences ; il est maximal (entre 1,18 et 1,19) pour des fréquences comprises entre 600 et 700 Hz, puis tend vers l'unité en augmentant la fréquence ($f \rightarrow \infty =$ régime continu).

Ces études ont pour objectif de connaître bien évidemment la fréquence qui offre le meilleur rapport du gain en concentration relative de l'hydrogène atomique. Même si le gain sur une période n'est pas trop important (de l'ordre de 18 %), nous rappelons que le gain en phase de décharge varie entre 25 à 50 %, il dépend essentiellement de la durée de décharge. Dans la gamme des fréquences étudiées, la fréquence de 500 Hz ne présente pas un optimum du gain comme dans le cas du réacteur tubulaire [Chatei 1997] & [DePouques 2000]. Ce désaccord peut être attribué à la différence de conditions expérimentales, telles que les dimensions et la configuration du réacteur décrites au début du chapitre II. Les mécanismes de perte sont influencés par la pression et la température du gaz ; de plus, la surface conséquente du substrat augmente la probabilité d'adsorption des atomes d'hydrogène. Ces nombreuses raisons peuvent expliquer la différence entre nos résultats et ceux obtenus dans le réacteur tubulaire.

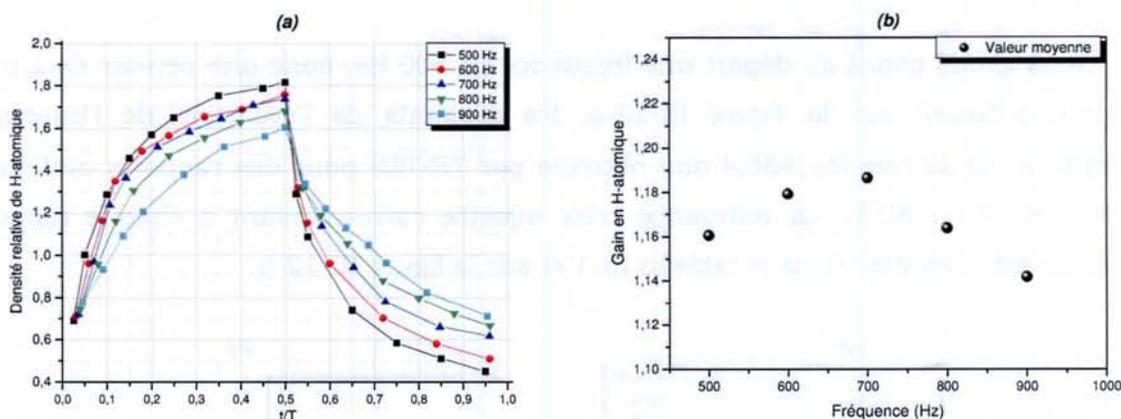


Figure III-11: L'évolution en fonction de la fréquence (plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 1.5 % CH_4 $\langle P_w \rangle = 2500$ W $P_r = 120$ Torr). (a) La concentration relative de l'hydrogène atomique durant une période (b) Le gain relatif de l'hydrogène atomique par rapport au régime continu

Pour donner des interprétations physiques à ces résultats, en considérant les mécanismes de création et de perte, nous allons faire appel à la théorie cinétique étudiée. Le taux local de création des espèces en plasma pulsé est proportionnel à la puissance crête et à la durée de décharge. Comme la puissance crête est identique pour toutes les fréquences, seule la durée de décharge gouverne le taux de création. Mais comme on doit maintenir une puissance moyenne constante, la durée de post-décharge doit être identique à celle de la décharge, à laquelle le taux de perte est associé. L'enjeu est alors de trouver simultanément une durée de décharge et une durée de post-décharge optimales, donc une fréquence et un rapport cyclique optimaux.

III.3.2.2. Influence du rapport cyclique

Pour un plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ avec 1,5 % de méthane, nous avons étudié l'effet du rapport cyclique sur l'intensité d'émission des espèces en gardant toujours une puissance micro-onde moyenne constante, et correspondant aux conditions de croissance (2500 W et 120 Torr). Les autres paramètres qui changent, notamment avec le rapport cyclique, sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Paramètres dépendants du rapport cyclique

Rapport cyclique (%)	Durée de décharge (μs)	Durée de post-décharge (μs)	Puissance μ -onde crête (W)
41,6	800	1200	6000
50	1000	1000	5000
60	1200	800	4160
70	1400	600	3570
80	1600	400	3120
90	1800	200	2770

III.3.2.2.1. Résultats TROES du rapport cyclique

Nous avons choisi au départ une fréquence de 500 Hz, donc une période de 2 ms, comme présenté sur la figure III-12-a, les résultats de l'évolution de l'intensité d'émission de la raie H_β (486,4 nm) obtenue par TROES pour des rapports cycliques variant de 45 à 80 %. La puissance crête injectée correspondant à chaque rapport cyclique est présentée dans le tableau III-1 et sur la figure III-12-b.

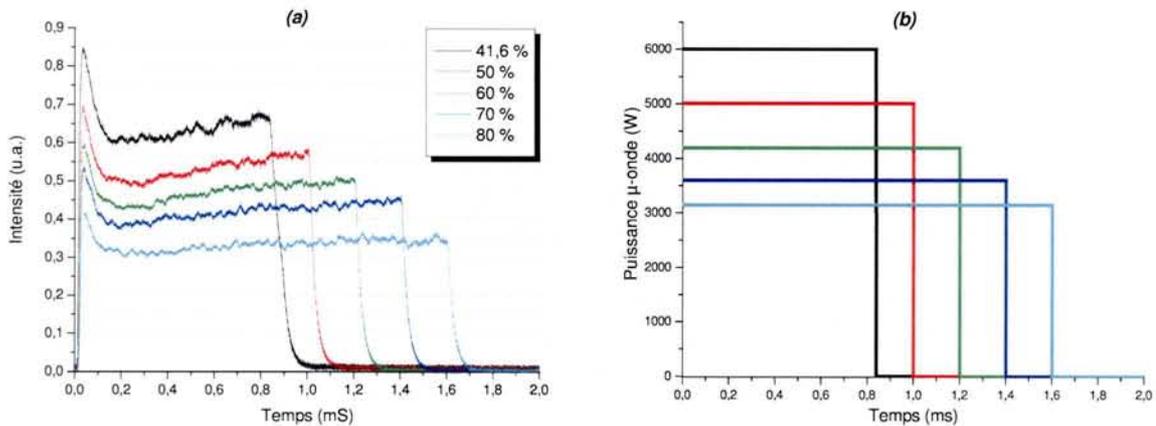


Figure III-12 : Evolution de l'intensité d'émission de la raie H_β (a) et de la puissance micro-onde crête (b) en fonction du rapport cyclique (1,5 % CH_4 , $\langle P_w \rangle = 2500$ W, $P_r = 120$ Torr et $f_r = 500$ Hz).

Nous observons que l'intensité du pic d'amorçage, ainsi que le niveau d'intensité de l'état quasi-stationnaire et celle enregistrée en fin de décharge sont proportionnels à la puissance crête du pulse associée comme le montre la figure III-12-a. Compte tenu de la puissance crête limitée à 6 kW, il est impossible d'étudier un rapport cyclique inférieur à 40 % dans ces conditions, sans diminuer la puissance moyenne de référence de 2500 W.

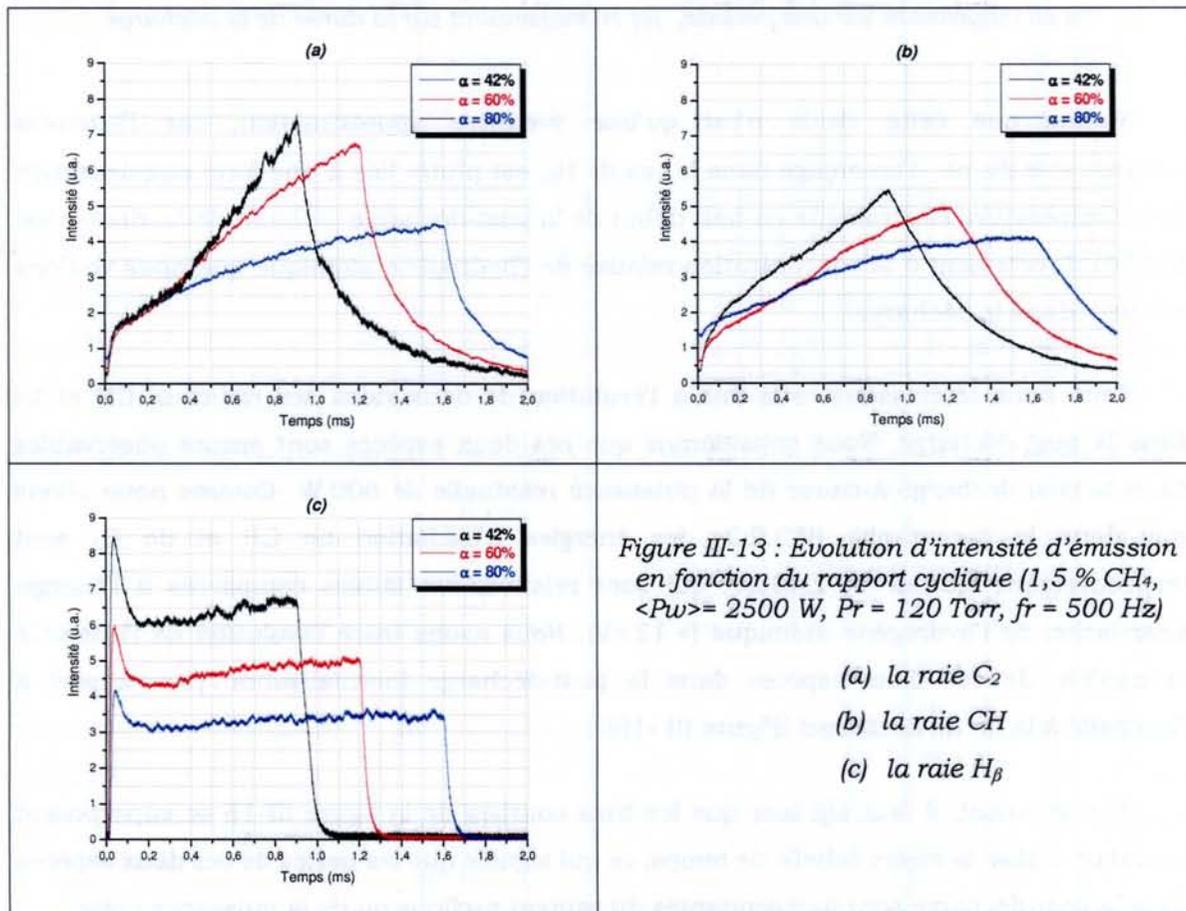
Remarque : Dans cette partie nous utilisons plutôt la raie H_β comme représentative de l'hydrogène atomique au lieu de la raie H_α car l'intensité d'émission de cette dernière est trop élevée par rapport à celles des radicaux CH et C_2 . Par conséquent le système d'acquisition sature. Quant à la raie H_β , son intensité est comparable à la majorité des intensités des espèces émettrices dans ces conditions. Par ailleurs, les variations des raies H_α , H_β et H_γ en fonction de différents paramètres du plasma sont similaires [Lang 1996].

Pour les trois raies étudiées (H_β , CH et C_2), l'évolution des intensités pendant une période de 2 ms, pour des rapports cycliques 42 %, 60 % et 80 %, en maintenant bien sûr une puissance moyenne constante, est présentée dans les figures III-13.

Nous observons un comportement étrange sur l'évolution de l'intensité de la raie C_2 ; l'intensité mesurée jusqu'à 300 μs est indépendante du rapport cyclique (excepté à

l'amorçage) ; au-delà de cet instant, les intensités diffèrent selon la puissance crête injectée. Ce phénomène est peut-être lié à deux étapes de création des radicaux C_2 , à partir des espèces hydrocarbures, dont la deuxième étape dépend bien de la puissance crête.

L'étude quantitative des intensités des raies en fonction du rapport cyclique à la fréquence 500 Hz est montrée sur la figure III-14. Cette figure montre un maximum d'intensité moyenne à 70 % pour la raie H_β . L'intensité moyenne de CH continue à augmenter globalement avec le rapport cyclique jusqu'à subir une chute à 90 %, tandis que celle de C_2 est plutôt importante pour de faibles rapports cycliques. Les statistiques menant à l'évaluation de l'intensité moyenne des raies présentées dans la Figure III-14-a sont faites sur une période complète. Si on s'intéresse uniquement à la phase de décharge, la tendance sera modifiée et ressemble plutôt à la courbe présentée dans la figure III-14-b. En effet nous ne sommes pas sûrs de l'origine de l'intensité mesurée dans la post-décharge, sachant qu'une puissance résiduelle de 600 W est maintenue. Cette puissance, si elle ne contribue pas à la dissociation d'espèces composées, risque en revanche de communiquer de l'énergie aux électrons et de conduire à l'excitation de certains états faiblement liés.



Comme le montre la figure III-14-b, la correction du calcul portant sur l'évaluation de l'intensité moyenne de chaque raie, en tenant compte uniquement de la phase de décharge, a modifié légèrement l'évolution des deux raies CH et H_β , contrairement à l'évolution de la raie C_2 . Cette évolution est traduite par une croissance continue de l'intensité moyenne des raies CH et C_2 . L'évolution de l'intensité moyenne de la raie H_β est plus significative que dans la figure précédente avec une valeur maximale à $\alpha = 70\%$.

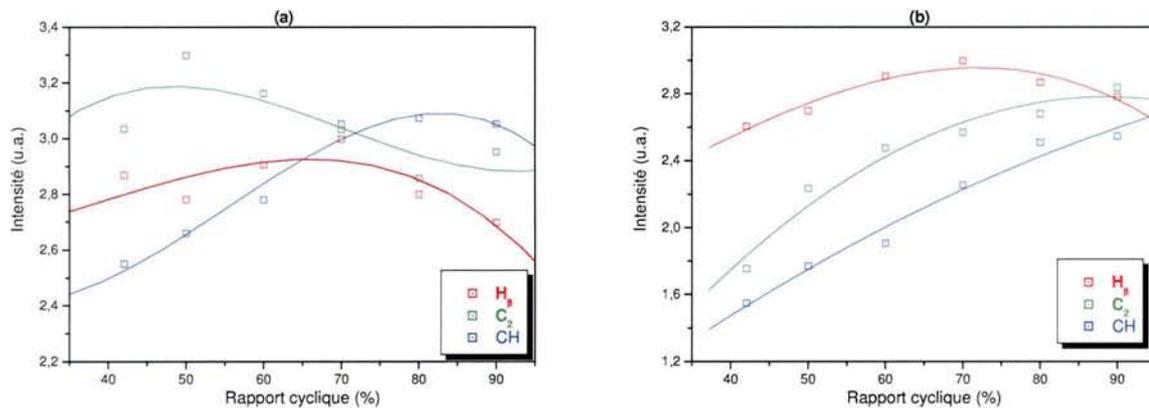
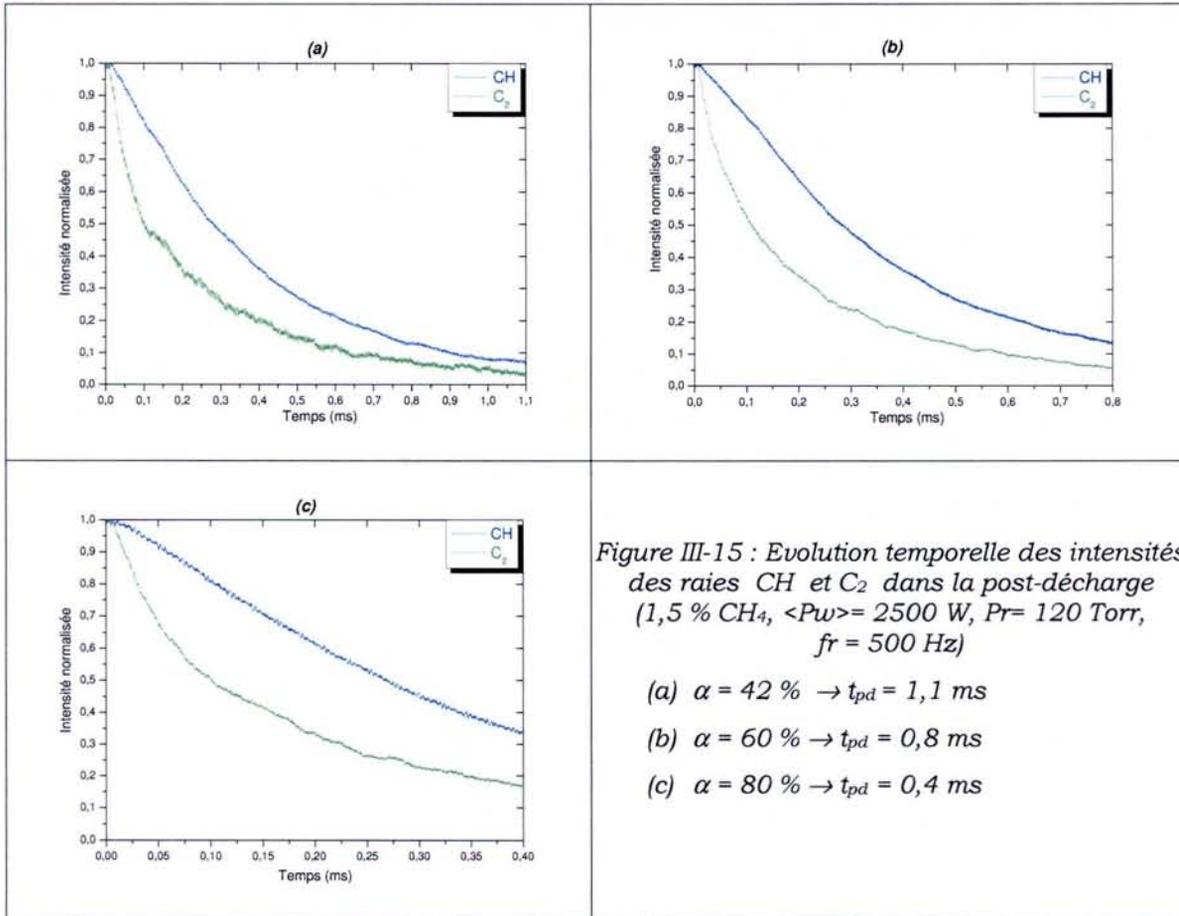


Figure III-14 : Evolution l'intensité moyenne sur une période complète pour les raies C_2 , CH & H_β .
(a) en moyennant sur une période, (b) en moyennant sur la durée de la décharge

Notons que cette étude n'est qu'une première approximation, car l'intensité remarquable du pic d'amorçage dans le cas de H_β , est plutôt liée à une forte augmentation de la température électronique en tout début de la post-décharge [Ashida 1995], donc n'est pas liée directement à la concentration relative de l'hydrogène atomique que nous voulons mesurer dans la décharge.

Nous nous intéressons cette fois à l'évolution de deux raies des radicaux CH et C_2 dans la post-décharge. Nous considérons que ces deux espèces sont encore observables dans la post-décharge à cause de la puissance résiduelle de 600 W. Comme nous allons voir dans le paragraphe III.3.2.3., les énergies d'excitation de CH et de C_2 sont respectivement 2,88 eV et 2,49 eV, qui sont relativement faibles comparées à l'énergie d'excitation de l'hydrogène atomique (> 12 eV). Nous avons tracé l'évolution de l'intensité normalisée de ces deux espèces dans la post-décharge (normalisation par rapport à l'intensité à la fin de décharge) [Figure III -16].

Premièrement, il faut signaler que les trois courbes de la figure III-15 se superposent quand on utilise la même échelle de temps, ce qui signifie que les pertes de ces deux espèces dans la post-décharge sont indépendantes du rapport cyclique ou de la puissance crête.



Sur les trois courbes, nous constatons une décroissance plus rapide de l'intensité normalisée de la raie C_2 par rapport à celle de CH. En calculant les constantes de temps ($\tau_{\text{C}_2} = 0,29$ ms et $\tau_{\text{CH}} = 0,37$ ms) nous pouvons imaginer que la consommation des radicaux C_2 se fait plus rapidement que celle des radicaux CH, ce qui reste à vérifier par d'autres méthodes.

⇒ Nous pouvons sortir un constat très important concernant les « astuces » d'utilisation de la technique TROES dans l'étude des plasmas pulsés. Cet astuce consiste à maintenir une faible puissance pendant la post-décharge de sorte qu'elle ne provoque aucun processus de création. Néanmoins, la technique nécessite une validation, et reste valable pour étudier les espèces possédant une faible énergie d'excitation (Dans notre cas, pour les radicaux C_2 et CH mais pas pour l'hydrogène atomique).

Nous avons vu, enfin, que nous pouvons transformer l'inconvénient de la puissance résiduelle de 600 W dans la post-décharge qui caractérise le générateur pulsé en un avantage de diagnostic. Il convient d'étudier les limites supérieures et inférieures de cette puissance selon les espèces étudiées, afin de mettre en œuvre un moyen de diagnostic simple et efficace capable d'étudier la décharge comme la post-décharge.

III.3.2.2.2. Résultats LIF du rapport cyclique sur H-atomique

La puissance moyenne est maintenue constante à 2500 W et la pression à 120 Torr. Les concentrations relatives sont toutes normalisées par rapport à la valeur mesurée en plasma continu. Les évolutions de $[H]$ normalisée durant une période pour des rapports cycliques entre 40 et 80 % sont présentées dans la figure III-16, (a) avec $f_r=500$ Hz et (b) avec $f_r=715$ Hz.

La première remarque sur les courbes présentées dans la figure III-16 concerne les valeurs plus élevées de la concentration relative de l'hydrogène atomique par rapport au mode continu, pour une grande partie de la décharge et en début de post-décharge, conséquence de la puissance crête plus élevée.

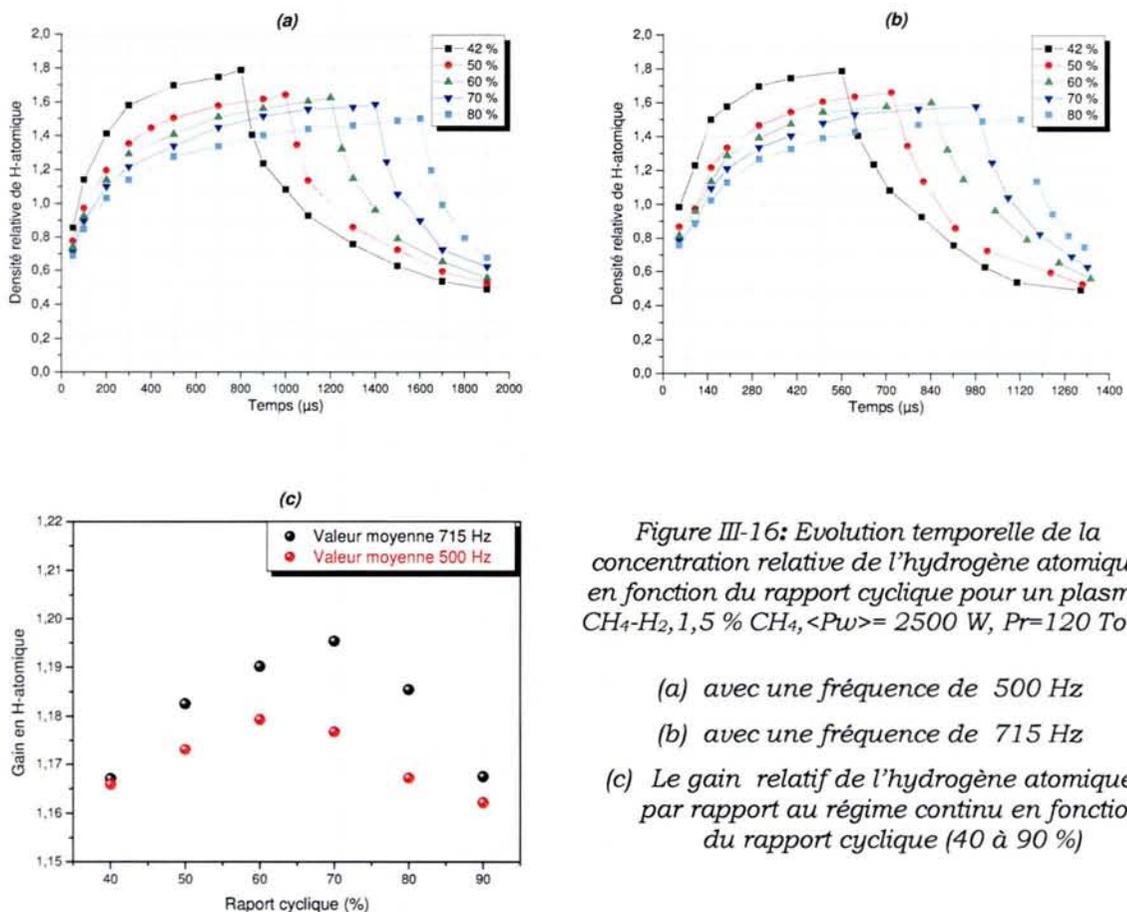


Figure III-16: Evolution temporelle de la concentration relative de l'hydrogène atomique en fonction du rapport cyclique pour un plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, 1,5 % CH_4 , $\langle P_w \rangle = 2500$ W, $P_r = 120$ Torr.

(a) avec une fréquence de 500 Hz

(b) avec une fréquence de 715 Hz

(c) Le gain relatif de l'hydrogène atomique par rapport au régime continu en fonction du rapport cyclique (40 à 90 %)

Pour faire un bilan global sur une période, il faut quantifier les résultats représentés par les courbes de densité relative de l'hydrogène atomique en fonction du rapport cyclique. Nous avons tracé deux courbes traduisant le gain de densité relative correspondant aux fréquences étudiées sur la figure III-16-c. Les deux courbes montrent que le gain est toujours supérieur à l'unité, et que son maximum varie selon la

fréquence ; il est proche de 1,18 à 60 % du rapport cyclique pour une fréquence de 500 Hz, et de 1,2 à 70 % du rapport cyclique pour une fréquence de 715 Hz.

La comparaison entre les résultats obtenus d'une part par TROES sur l'évolution de la raie H_β pendant la phase de décharge, et d'autre part par LIF sur l'évolution de la densité relative de l'hydrogène atomique dans la phase de décharge est montrée dans la figure III-17.

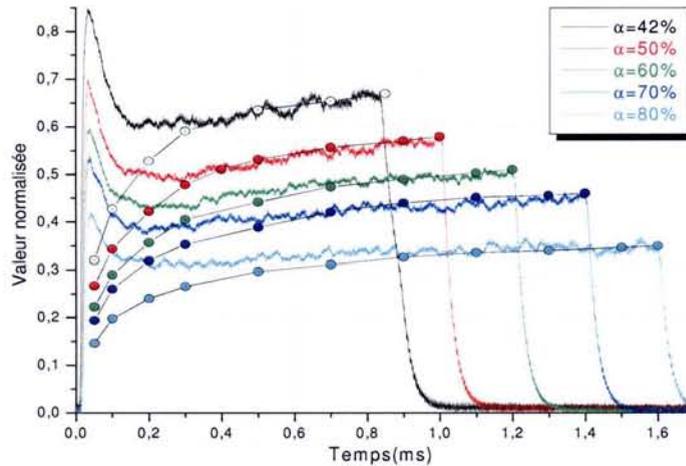


Figure III-17 : Comparaison entre TROES (sur H_β) et LIF (sur H_α) dans la phase de décharge

Cette figure nous montre que globalement, pour un rapport cyclique donné, les courbes obtenues soit par la technique TROES, soit par la méthode LIF se superposent à partir de 300 μ s après l'amorçage. La figure montre aussi clairement l'influence du pic d'amorçage sur les mesures TROES au début de la décharge ; ce phénomène est bien lié à l'augmentation brutale de la température électronique T_e et pas directement à la densité de H-atomique.

Rappelons que les mesures sont faites à une distance de 4 mm du porte-substrat, ce qui veut dire que le fait de pulser les décharges micro-ondes permet d'augmenter la concentration de H-atomique au voisinage de l'échantillon. Cependant, dans une décharge pulsée, les phases de décharge et de post-décharge ont chacune un rôle spécifique, d'où l'intérêt d'étudier chaque phase à part, et particulièrement la phase de post-décharge qui engendre le refroidissement du gaz et les pertes des espèces.

Pour regarder l'effet de la durée de post-décharge sur la relaxation de la densité de l'hydrogène atomique dans la post décharge, nous avons tracé sur une même échelle l'évolution de la densité relative normalisée de l'hydrogène atomique dans la post-décharge comme présenté sur la figure III-18.

Selon ces courbes, et dans la limite d'erreur sur l'évaluation de la densité normalisée par LIF, la relaxation de cette dernière semble indépendante du rapport cyclique, donc de la puissance crête. Le terme de relaxation dans la post-décharge, dû uniquement aux processus de perte sur la surface $\frac{[H]}{[H]_0} = \exp(-k_p t)$, prévoit une évolution indépendante de la valeur initiale $[H]_0$.

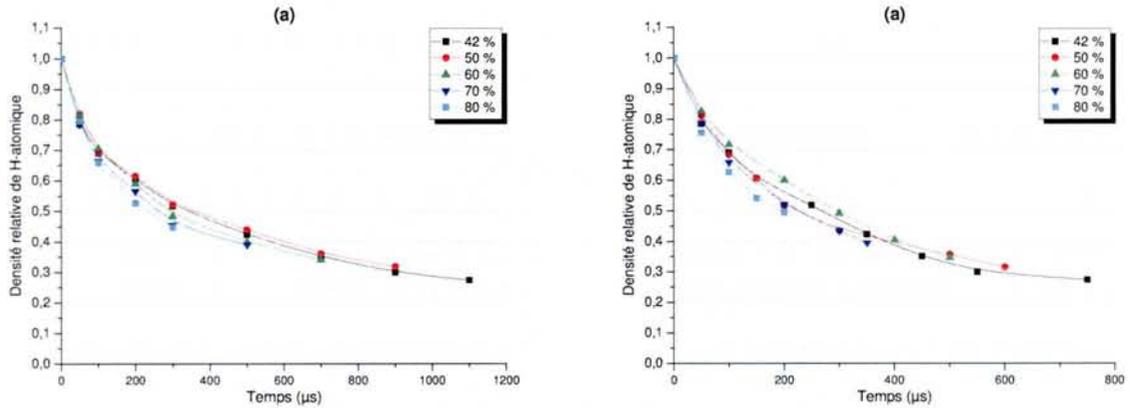


Figure III-18 : Evolution de la densité relative normalisée de H-atomique dans la post-décharge en fonction du rapport cyclique. (a) fréquence de 500 Hz, (b) fréquence de 715 Hz

Pour en tirer une conclusion nous devons considérer les variations du coefficient de diffusion $D(T_g)$ car la température du gaz chute rapidement dans la post-décharge. Nous allons étudier ultérieurement son évolution dans le cas des longues post-décharges.

III.3.2.3. Influence de la durée de post-décharge

La puissance moyenne est maintenue constante à 2500 W en faisant varier la puissance crête en fonction de la durée de post-décharge ; cela implique une variation en fréquence et en rapport cyclique à la fois, comme le montre le tableau suivant :

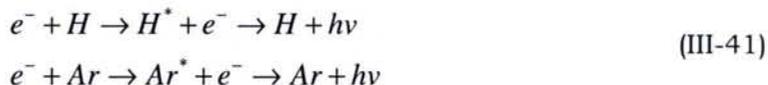
Tableau III-2 : Paramètres dépendant de la durée de post-décharge

t_{pd} (μs)	Période (μs)	f_r (Hz)	α (%)	Pw crête (W)
200	1200	833	83,3	3000
400	1400	714	71,4	3500
600	1600	625	62,5	4000
800	1800	555	55,5	4500
1000	2000	500	50	5000
1200	2200	455	45,5	5500

III.3.2.3.1. Etude par la technique TROES

Nous avons étudié également les évolutions temporelles des trois espèces indiquées précédemment et celle de la raie Ar (750,5 nm). L'argon est introduit dans le mélange gazeux CH₄-H₂ en faible quantité (3 %) pour jouer le rôle de témoin, c'est-à-dire, pour comparer son évolution en terme d'intensité d'émission avec les autres espèces. En fixant une durée de décharge constante (1 ms) et en modifiant la durée de post-décharge, nous avons enregistré les évolutions temporelles des raies H_β, CH, C₂ et Ar (750,5) par la technique TROES afin de d'observer le comportement de chaque espèce sur une période.

Comme présenté dans la figure III-19, les deux raies H_β et Ar évoluent de la même manière dans la décharge. Après le pic d'amorçage les intensités se stabilisent après 200 μs ou subissent une légère augmentation dans le cas des longues post-décharges, c'est-à-dire dans le cas des puissances crêtes élevées. Elles atteignent par la suite rapidement leur état d'équilibre. Cette ressemblance est due aux processus d'excitation par impact électronique qui sont identiques pour ces deux espèces (eq III-21). Bien que la concentration de l'argon ne varie pas dans le temps, la concentration de l'hydrogène atomique semble atteindre rapidement son équilibre après 500 μs selon la figure III-17 :



Pour les deux autres espèces, les processus de dissociation et d'excitation sont plus complexes, et par conséquent leurs intensités augmentent continûment dans la décharge, surtout la raie de C₂. Le rapport des deux intensités augmente aussi avec le temps de décharge, d'où l'intérêt de couper le pulse afin de limiter la domination de C₂ au détriment de CH. Nous avons également observé une saturation d'intensité pour les raies CH et H_β ce qui justifie le choix de limiter le temps de décharge à 1 ms.

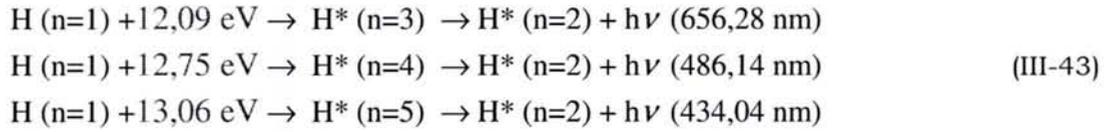
Remarque : Sur la figure III-19, l'intensité de la raie C₂ est divisée par 4, ce qui produit un signal moins bruité par rapport à ceux des raies d'Ar et de H_β. Quant à la raie CH, à cause de sa faible intensité, le gain d'amplification a été multiplié par 10.

Dans la post-décharge, nous observons une fluorescence de toutes les raies sauf pour la raie H_β. Si on se souvient de la spécificité de fonctionnement du générateur en mode pulsé, on connaît l'origine de cette fluorescence. En effet, dans la post-décharge, la puissance micro-onde n'est pas complètement coupée, mais existe encore sous forme d'une puissance résiduelle de 600 W. Cette puissance, si elle est insuffisante pour dissocier ou créer des espèces chargées, elle est capable de mobiliser des électrons et

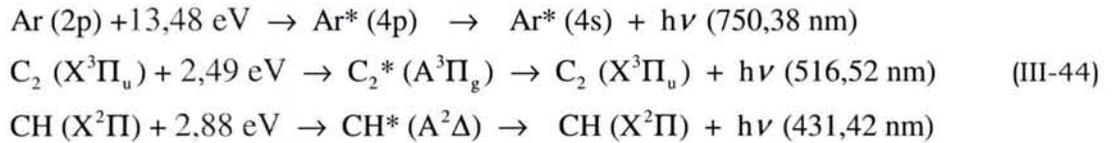
d'exciter des espèces existant encore dans la post-décharge possédant une faible énergie d'excitation :



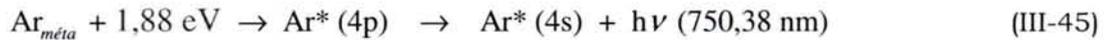
Les processus d'excitation et de désexcitation de chaque espèce avec les énergies d'excitation correspondantes ainsi que la longueur d'onde d'émission sont les suivants pour l'hydrogène atomique (l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est de 13,597 eV) :



Pour les autres espèces :



Quant à l'argon, il existe aussi sous forme métastable avec une durée de vie plus longue (quelques millisecondes) et l'écart énergétique par rapport à l'état fondamental est de 11,6 eV [McMillina 1995], donc la transition vers l'état excité (4p) est rendue plus aisée et l'énergie d'excitation dans ce cas est faible $E_{ext}(Ar_{méta} \rightarrow Ar^*) \approx 1,88 \text{ eV}$.



A partir de ces valeurs, nous comprenons pourquoi les raies d'émission de CH, C_2 et de l'argon peuvent être observées au début de la post-décharge et pas celle de l'hydrogène.

⇒ Une conséquence qui semble intéressante, qui n'était pas recherchée à l'origine de cette étude, concerne les variations d'intensité de la raie Ar (750,5 nm). Nous avons vu que les atomes d'argon dans leur état excité (4p) proviennent de deux états différents, qui sont l'état fondamental (2p) ou l'état métastable. En se basant sur la figure III-19 et sur notre analyse pour interpréter la fluorescence qui reste dans la post-décharge, nous remarquons que la raie d'argon en début de post décharge subit un saut d'intensité, puis une décroissance progressive comme les deux autres radicaux étudiés (CH et C_2). Si on désigne par I_{Ar}^* l'intensité d'émission proportionnelle à la population des états métastables, et par I_{Ar} l'intensité d'émission spontanée proportionnelle à la population

de l'état fondamental, nous pouvons définir expérimentalement le rapport $\frac{I_{Ar}^*}{I_{Ar} + I_{Ar}^*}$, avec $I_{Ar} + I_{Ar}^*$ l'intensité totale mesurée à la fin de la décharge et I_{Ar}^* l'intensité mesurée juste au début de la post-décharge. En connaissant les sections efficaces d'excitation de chaque état nous pourrions ainsi déterminer le taux des états métastables d'argon dans le plasma. Les atomes métastables d'argon jouent un rôle important par de transfert d'excitation sur d'autres molécules.

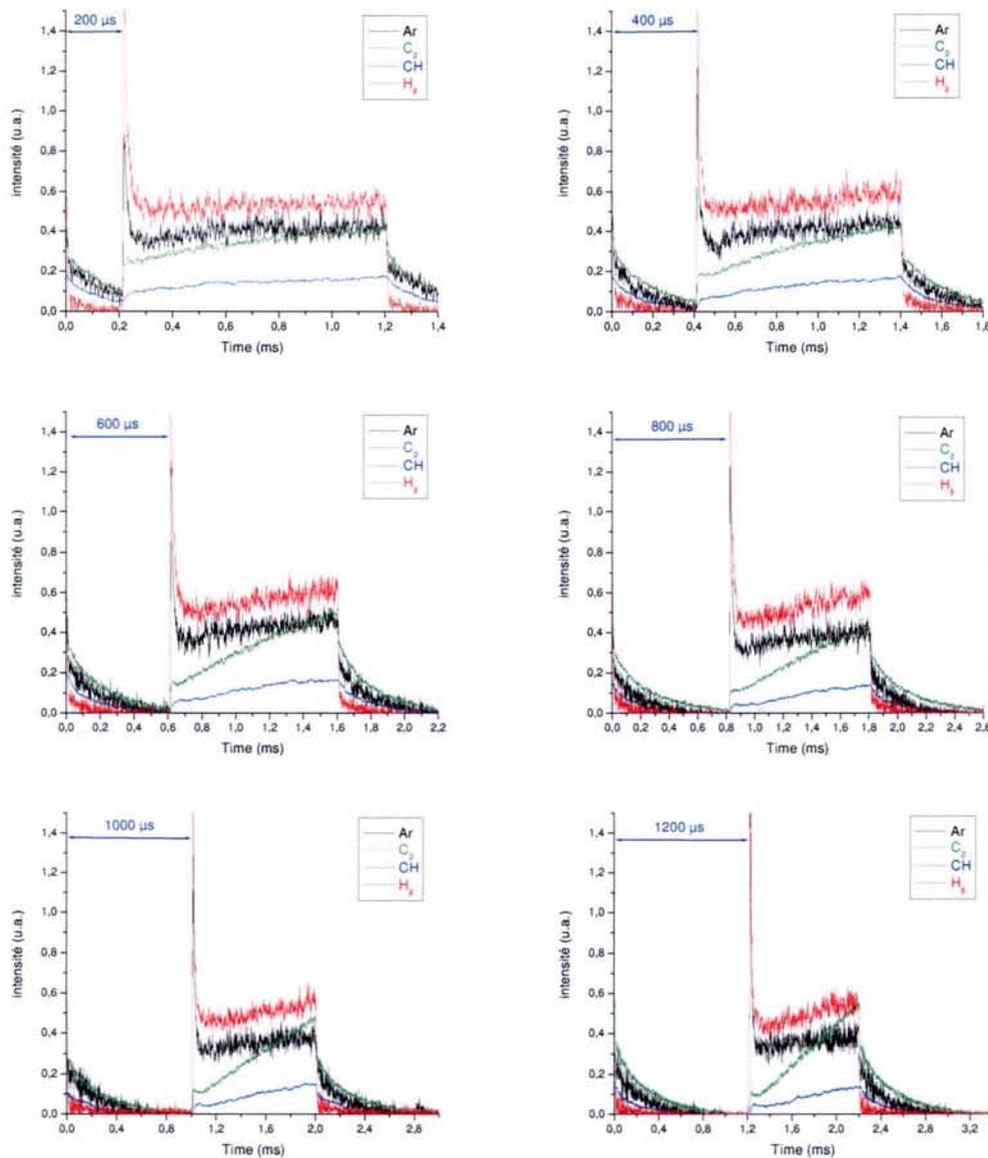


Figure III-19 : Spectres d'émission des raies H_{β} , CH, C_2 et Ar (750,5 nm) sur une période et demi en fonction du temps de post-décharge t_{pd} ($t_d = 1$ ms). (Mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$, 1,5 % de CH_4 et 3 % d'Ar, $P_r = 120$ Torr, $\langle P_w \rangle = 2500$ W)

La figure III-20 reproduit les variations des rapports d'intensité des trois raies étudiées avec celle de l'argon (pseudo-actinométrie) dans la décharge. L'avantage de ces courbes

expérimentales est de distinguer l'évolution continue de l'intensité de la raie de C_2 par rapport à l'intensité de l'argon. Cette évolution est d'autant plus remarquable avec des longues post-décharges ($> 600 \mu\text{s}$), donc des rapports cycliques inférieurs à 60 %, et des puissances crêtes supérieures à 4200 W.

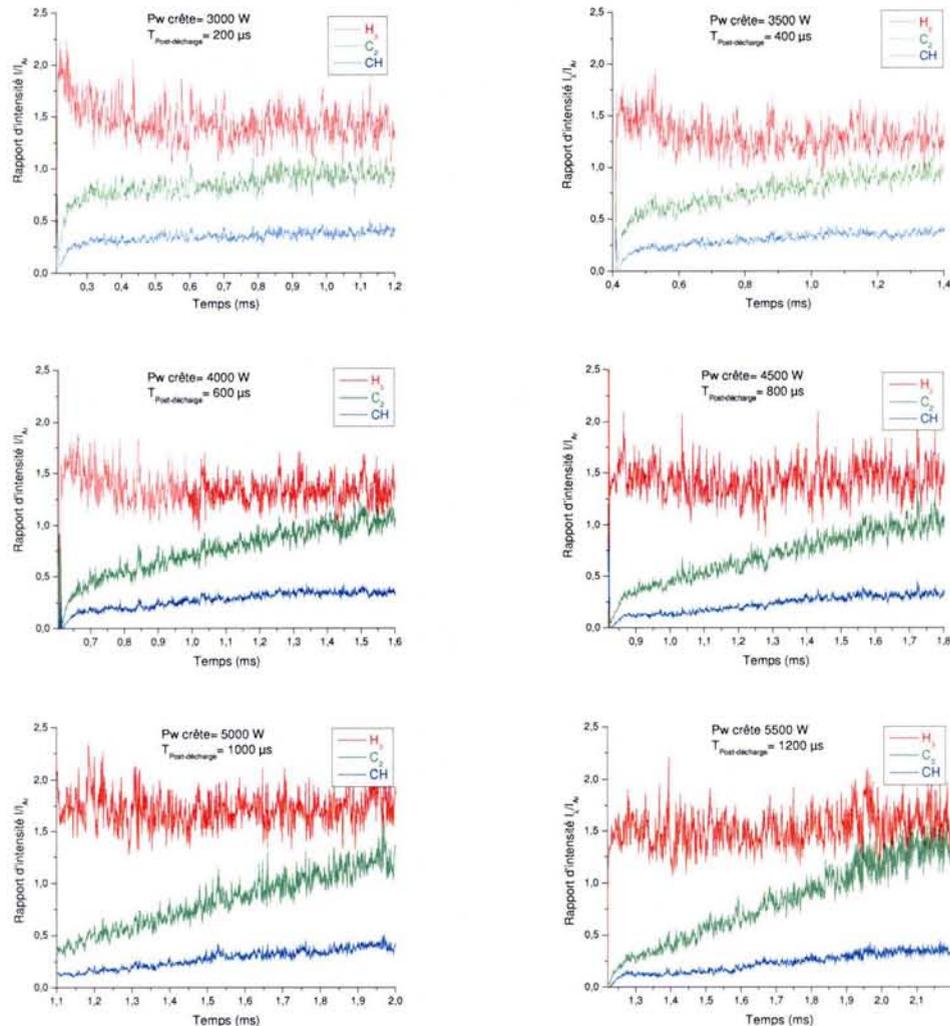


Figure III-20 : Rapport d'intensité d'émission des raies H_β , CH , C_2 et celle d'Ar (750,5) dans la décharge en fonction du temps de post-décharge t_{pd} (mêmes conditions que Figure III-19)

III.3.2.3.1. Etude par LIF sur l'hydrogène atomique

En complément de l'étude précédente portant sur l'évolution temporelle de différentes espèces réactives en fonction de la durée de post-décharge, nous présentons dans cette section l'évolution de la concentration relative de l'hydrogène atomique mesurée par LIF sur la raie H_α en fonction de la durée de post-décharge sur une période [Figure III-21-a].

Dans ce cas, pendant la phase de décharge, la densité relative n'est pas affectée par la durée de décharge qui est constante, elle dépend uniquement de la puissance crête,

donc de la fréquence et du rapport cyclique. Nous avons calculé le temps caractéristique pour tous les cas ; nous avons trouvé qu'il varie de 400 à 1700 μs . En effet, selon la résolution de l'équation cinétique dans la décharge (eq III-38), si les pertes des atomes d'hydrogène sont dues principalement aux recombinaisons sur la paroi, le temps caractéristique de croissance devrait être le même pour tous les cas, quelle que soit la puissance crête. Le processus de perte en volume peut être responsable, donc probable pendant la phase de décharge.

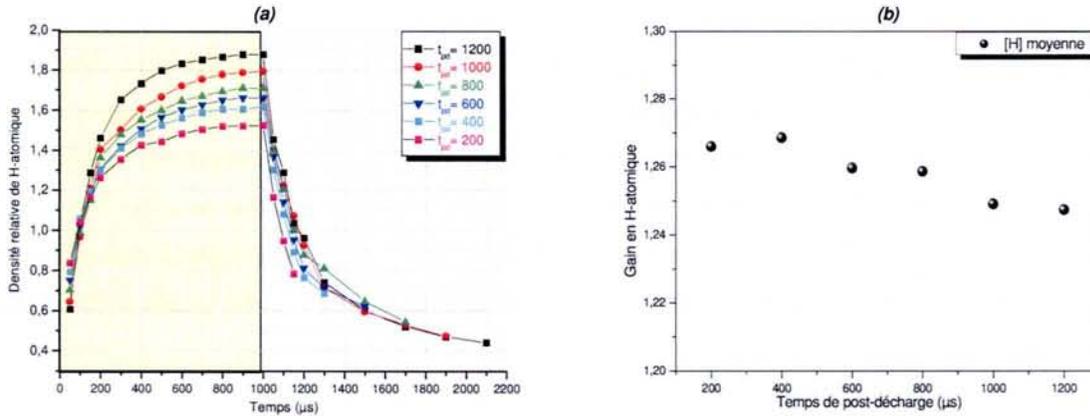


Figure III-21 : (a) Variations de densité relative de H-atomique sur une période, (b) Gain en densité moyenne sur une période par rapport au mode continu, en fonction du temps de post-décharge t_{pd} (mêmes conditions que Figure III-19)

Le gain en concentration d'hydrogène atomique cette fois est encore plus élevé [Figure III-21-b]. Il est au moins 25 % pour les longues durées de post-décharge étudiées, son maximum correspond à $t_{pd} = 400 \mu\text{s}$. Cette valeur est bien évidemment le cas d'une fréquence de 715 Hz et un rapport cyclique proche de 70 %. Ce résultat consolide les résultats obtenus auparavant lors de l'étude de l'effet de la fréquence et du rapport cyclique.

III.3.2.4. Etude des longues post-décharges

L'étude de l'effet de la relaxation sur les intensités des raies dans la post-décharge en utilisant la technique TDP n'est possible que dans le cas des post-décharges de longue durée (quelques millisecondes). Pour mettre en oeuvre la technique du double pulse, il faut donc travailler impérativement avec de longues post-décharges, cela permet d'injecter le pulse de sondage sans perturber le pulse principal de la décharge. Les conditions d'application de cette technique sont décrites dans le chapitre II (§ II.3.3.3.).

Nous rappelons ci-dessous les conditions expérimentales dans lesquelles les mesures sont faites durant toute cette partie :

- Mélange CH₄-H₂ avec 1,5 % CH₄
- Puissance micro-onde moyenne $\langle P_w \rangle = 2500$ W
- Pression totale $P_r = 120$ Torr
- Temps de décharge $t_d = 28$ ms
- Temps de post-décharge $t_{pd} = 12$ ms

III.3.2.4.1. Etude par la technique de double pulse TDP

Comme nous l'avons étudié pendant la décharge avec la méthode TROES, l'évolution des intensités d'émission des espèces réactives H_β, CH et C₂ a été étudiée par la méthode TDP le long de la post-décharge. En choisissant une fréquence de 25 Hz et un rapport cyclique de 70 %, nous avons une meilleure stabilité du pulse tout en travaillant avec une longue post-décharge (12 ms). Le pulse de diagnostic ainsi injecté dans la post-décharge fait 200 μs de largeur et une amplitude identique à celle du pulse principal de la décharge.

III.3.2.4.1.1. Limitation de la technique

Il s'agit d'utiliser une technique basée sur la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps. L'intensité d'émission $I(t)$ mesurée de la raie H_β (ou H_α) à chaque instant dépend des paramètres variables dans le temps :

$$I(t) \propto n_e(t) \cdot [H(t)] \cdot \sigma_{ext}(T_e(t)) \quad (\text{III-46})$$

T_e est la température électronique et $\sigma_{ext}(T_e)$ est la section efficace d'excitation.

Tout d'abord, on doit admettre que les variations de la densité électronique n_e et de la température électronique T_e sont très rapides au début du pulse de diagnostic. D'après *Ashida et al* [Ashida 1995] la température électronique augmente fortement pendant 50 μs induisant un pic intense d'émission (pic d'amorçage), puis elle subit une relaxation rapide en moins de 100 μs, ensuite le signal d'émission atteint un état pseudo-stationnaire. *Hassouni et al* [Hassouni 2000] & [Duten 2000] ont estimé le temps de mise à l'équilibre de la densité électronique pendant le pulse de sonde ; dans des conditions similaires aux nôtres, ce temps est inférieur à 75 μs. Ils ont étudié également la variation de la densité électronique dans la post-décharge en considérant les processus de perte en volume des particules chargées (couples électron-ion) dans un plasma composé d'hydrogène et de méthane ; le temps de vie n'est que de 30 μs. Ces résultats confirment le choix judicieux de 200 μs comme durée du pulse du diagnostic en considérant le temps de montée (<40 μs), ainsi que la possibilité d'appliquer cette

méthode pour sonder la post-décharge, sans avoir crainte d'être perturbé par des phénomènes électroniques.

En plasma continu, la contribution de l'excitation dissociative de H_2 peut devenir majoritaire dans la production d'atomes d'hydrogène [Gicquel 1998]. On peut prévoir la contribution de ce processus dans l'émission des raies H_β et H_α . Considérons les variations typiques du signal du pulse de diagnostic pour la raie d'émission H_β sur la figure III-22-a. Nous constatons rapidement que l'intensité du pic d'amorçage varie dans la post-décharge jusqu'à la disparition au-delà de 5 ms de retard. Cependant la puissance injectée pendant la durée du pulse est toujours la même. Si ce phénomène était affecté par l'excitation dissociative de H_2 [Duten 2000], l'intensité du pic d'amorçage serait indépendante de la position (ou le retard) du pulse dans la post-décharge.

⇒ Les mesures prises par cette technique ne sont pas affectées par des paramètres électroniques, ni par l'excitation dissociative de l'hydrogène moléculaire, donc l'intensité mesurée ne dépend que de la densité des atomes d'hydrogène [$H(t)$].

III.3.2.4.1.2. Evolution des espèces dans la post-décharge par TDP

Ensuite, en balayant la post-décharge par le déplacement du pulse de diagnostic, nous pouvons ainsi suivre l'évolution d'intensité de la raie caractéristique de chaque espèce.

Les figures III-22 (a), (b) et (c) montrent l'évolution de l'intensité normalisée de chaque raie dans la post-décharge (la normalisation est faite par rapport à l'intensité de cette même raie en fin de décharge).

Sur la figure III-23 nous regroupons sur une même courbe, l'évolution temporelle de l'intensité normalisée de ces trois espèces au cours de la post-décharge. Nous constatons une chute brutale des intensités relatives des radicaux C_2 et CH (avec une décroissance plus rapide de l'intensité relative de CH). Quant à l'évolution de l'intensité relative de la raie H_β elle est beaucoup plus lente, ce qui est bénéfique dans le procédé du dépôt du diamant, car on continue à nettoyer la surface de l'échantillon pendant que le dépôt est quasiment arrêté durant la post-décharge.

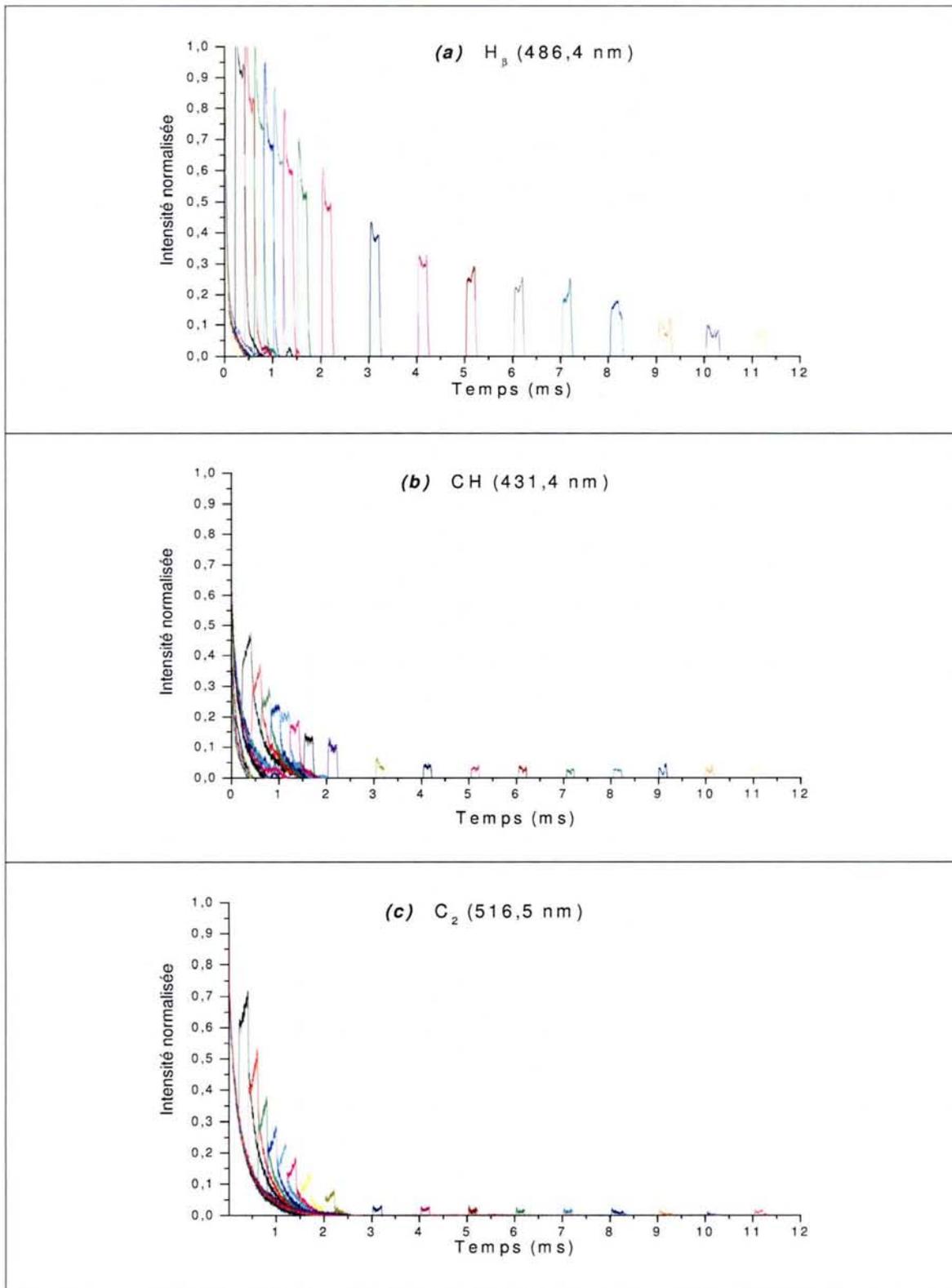


Figure III-22 : Evolution de l'intensité normalisée des raies H_β (a) CH (b) et C_2 (c) dans la post-décharge, (Mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$, 1,5 % de CH_4 , $P_r = 120$ Torr, $\langle P_w \rangle = 2500$ W)

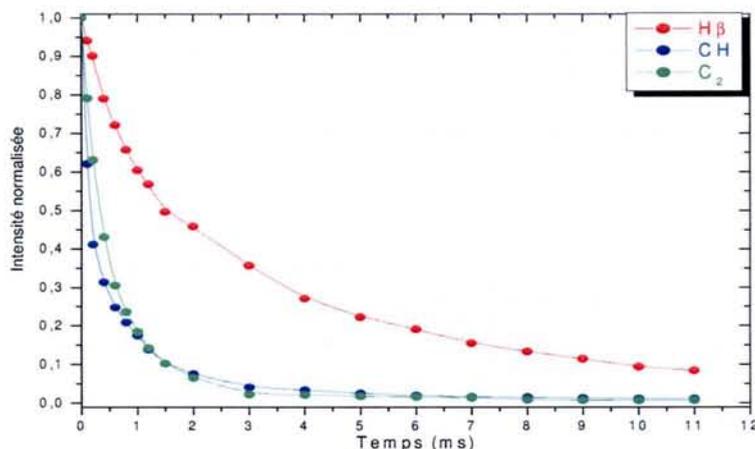


Figure III-23: Evolution des intensités normalisées des raies $\text{H}\beta$, C_2 et CH dans la post-décharge mesurées par la technique TDP, mêmes conditions que dans la figure III-22

Nous allons discuter ces évolutions en détail plus tard en comparant mutuellement les différentes techniques.

Remarque : Nous n'avons pas observé l'effet du refroidissement du gaz sur la raie C_2 en post-décharge, comme il a été observé par De Poucques [DePoucques 2000] dans le réacteur tubulaire. En effet, l'intensité de C_2 dans leur cas est mesurée au voisinage du porte-substrat, elle subit une chute rapide pendant 1 ms après l'extinction du pulse principale de la décharge, puis remonte soudainement vers un maximum avant de suivre une décroissance plus lente. Il faut noter que nos mesures sont globales, et sont basées sur la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps, mais pas dans l'espace.

III.3.2.4.2. Etude des longues post-décharges par TROES

Nous avons évoqué la possibilité de nous servir de la technique TROES pour étudier la post-décharge, grâce à la puissance résiduelle de 600 W. Cela concerne bien évidemment les espèces ayant une faible énergie d'excitation, telles que CH et C_2 dans notre cas.

III.3.2.4.2.1. Evolution des espèces dans la décharge

L'évolution temporelle des trois raies étudiées pendant une période (40 ms) est représentée dans la figure III-24, dans laquelle nous pouvons distinguer le comportement spécifique de chaque raie dans la décharge :

- L'intensité de raie $\text{H}\beta$ remonte rapidement après l'amorçage pour atteindre son maximum après 600 μs , puis elle décroît légèrement pour atteindre l'état d'équilibre après 1 ms. Ce qu'il faut retenir aussi c'est qu'autour de la valeur maximale, l'intensité est plus importante qu'à la fin de la décharge.

- L'intensité de la raie CH est caractérisée par une remontée rapide jusqu'à $600 \mu s$ après l'amorçage puis une légère augmentation jusqu'à la saturation vers environ 20 ms dans la décharge.
- L'intensité de C_2 augmente moins rapidement jusqu'à la saturation à environs 20 ms aussi.

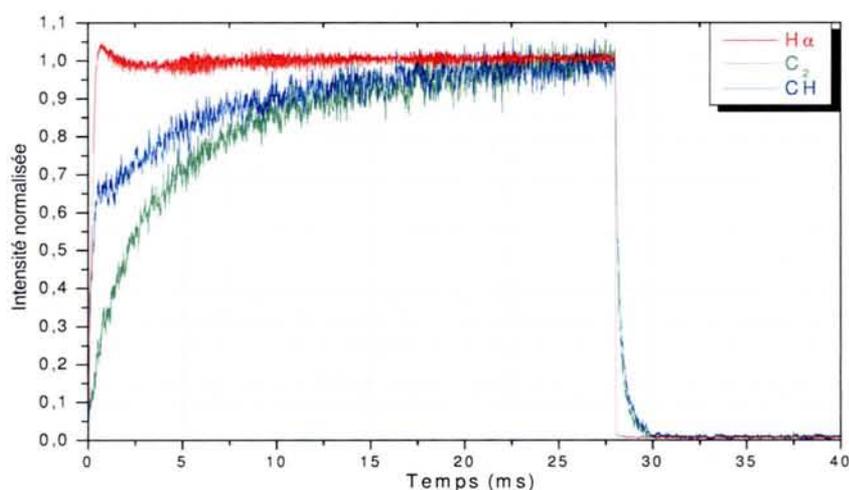


Figure III-24 : Evolution des intensités normalisées des raies H_α , C_2 et CH dans la décharge mesurées par la technique TROES, mêmes conditions que dans la figure III-22

Le temps caractéristique lié aux phénomènes thermiques est de l'ordre de 20 ms [Raiser 1987], ce qui signifie qu'au-delà de 20 ms dans ces conditions, les intensités n'évoluent plus dans la décharge.

Remarque : La bosse qui apparaît en début de décharge ($\approx 600 \mu s$) est probablement liée à la formation et à l'expansion du plasma [Duten 2000]. En tout cas, cette légère augmentation n'a pas été observée pour des périodes plus courtes < 2 ms.

III.3.2.4.2.2. Evolution des espèces dans la post-décharge

Si nous voulons voir de près ce qui se passe dans la post-décharge, nous devons agrandir l'image correspondant à cette phase. En effet, c'est en post-décharge que les évolutions des intensités des raie CH et C_2 nous intéressent, pour les raisons déjà décrites dans le paragraphe III.3.2.3. Il serait intéressant de comparer ces évolutions déduites par cette technique avec celles réalisées par la technique TDP. Nous avons reconstruit les courbes traduisant les évolutions temporelles de ces deux espèces dans un intervalle de 0 – 400 μs dans la post-décharge, ainsi que le montre la figure III-25.

Sur cette figure, nous constatons que les valeurs représentant l'évolution temporelle de l'intensité de chaque espèce obtenues par les deux techniques ne se superposent pas. Bien que les processus d'excitation des espèces par les deux techniques soient identiques

(excitation électronique) pour les deux raies, la technique TROES sous-estime les valeurs obtenues par TDP. Il est clair que la puissance micro-onde injectée, afin de sonder l'évolution temporelle des espèces, n'est pas la même pour les deux techniques (600 W pour TROES et 3500 W pour TDP) ; ce grand écart en puissance peut expliquer la différence entre les courbes.

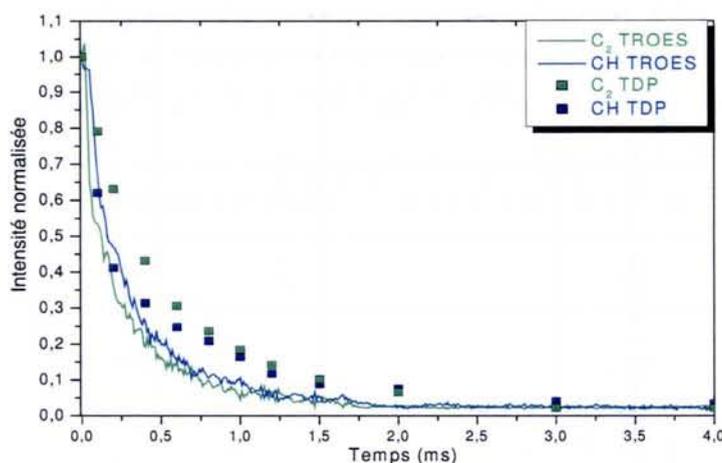


Figure III-25: Evolution des intensités normalisées des raies C_2 et CH dans la post-décharge mesurées par les techniques TROES et TDP, mêmes conditions que dans la figure III-22

Malheureusement, nous ne pouvons pas modifier la puissance résiduelle du générateur dans la post-décharge, sinon nous pourrions déduire une puissance minimale qu'il faut injecter pour que les deux courbes de chaque espèce se superposent, dans ce cas l'énergie d'excitation serait supposée juste suffisante.

⇒ Dans ces conditions, la technique TROES ne peut pas remplacer la technique TDP pour étudier les longues post-décharges. Au contraire, elle est d'un grand intérêt pour les études portant sur les plus hautes fréquences (500 – 1000 Hz), car en absence d'une méthode (comme la LIF) pour suivre en temps réel l'évolution de CH et de C_2 dans la post-décharge, elle reste le seul moyen qui donne accès aux évolutions de telles espèces.

III.3.2.4.3. Etude de H-atomique dans les longues post-décharges

Les mesures par LIF ont été réalisées dans les mêmes conditions que les études précédentes. La question qui se pose est peut-être l'intérêt d'ajouter 1,5 % de méthane à l'hydrogène même si nous étudions uniquement la raie H_α ? En effet, ce sont les mêmes conditions utilisées lors de l'étude par la technique TDP ; de plus nous avons vu dans le paragraphe III.2.3. dans ce chapitre que le pourcentage du CH_4 a une influence certaine sur la concentration de l'hydrogène atomique. L'étude expérimentale de l'évolution temporelle de l'hydrogène atomique a été effectuée par LIF, tout d'abord, dans le cas de

longues post-décharges, dans les mêmes conditions que celles utilisées lors de l'étude par la technique TDP afin de pouvoir comparer ces deux techniques.

Pour toutes les mesures de LIF, la résolution spatiale n'a pas été étudiée, car une étude fiable par cette technique exige que le faisceau d'excitation laser et le système de détection soient dans le même plan, afin de garder toujours le même angle solide de détection. La meilleure possibilité réside dans la construction d'un réacteur mobile ajustable en hauteur et en largeur, ce qui est trop compliqué techniquement. Nous nous sommes intéressés alors à deux endroits particuliers, le faisceau laser traverse le plasma au centre dans le premier cas (à peu près à 15 mm au-dessus du porte-substrat) et juste au niveau de la surface (4 mm au-dessus de porte-substrat) dans le deuxième cas.

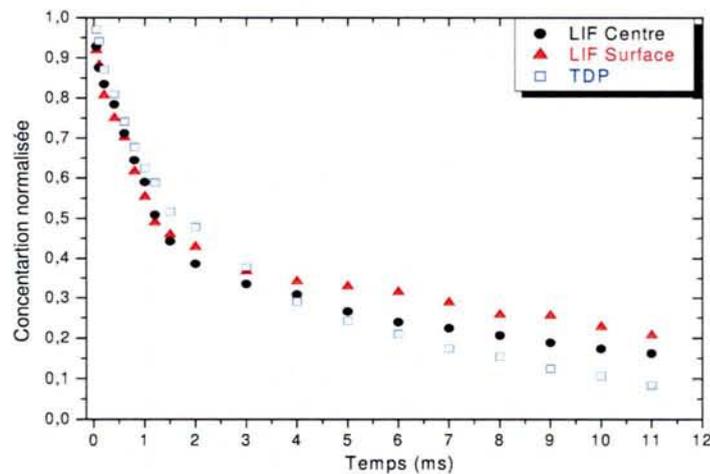


Figure III-26 : Evolution temporelle de la concentration normalisée de l'hydrogène atomique dans la post-décharge. Plasma CH_4-H_2 1,5 % CH_4 ; $\langle P_w \rangle = 2500$ W; $P_r = 120$ Torr; $t_d = 28$ ms; $t_{pd} = 12$ ms

Le sondage de la post-décharge par LIF sur la raie H_α a été effectué dans les deux cas (au centre du plasma et au voisinage du porte-substrat), en normalisant chacune des courbes par rapport à la valeur correspondant à la fin de la décharge. Les courbes traduisant l'évolution temporelle de la concentration normalisée de l'hydrogène atomique sont présentées sur la figure III-26, et elles sont comparées avec la courbe réalisée au moyen de la technique TDP.

Nous constatons immédiatement une similitude dans l'évolution des trois courbes surtout au début de la post-décharge ; rappelons que ces évolutions sont des valeurs normalisées par rapport à la valeur de fin de décharge. La courbe réalisée avec la technique TDP décroît moins rapidement au début de la post-décharge par rapport aux deux autres réalisées par LIF, mais plus rapidement à partir de 3 ms. Les courbes représentant les variations des concentrations relatives normalisées de l'hydrogène atomique en volume et à côté de la surface décroissent au départ de la même façon

jusqu'à 1,5 ms, puis, elles divergent et gardent un écart presque constant jusqu'à la fin de la post-décharge.

Remarque : Il est important de porter une attention particulière à la différence qui existe dans la résolution temporelle entre les deux méthodes. Elle est déterminée par la durée de l'impulsion laser (10 ns) pour la LIF, et de même, par la durée du pulse de diagnostic (200 μs) pour la technique TDP. C'est un inconvénient que l'on reproche à la technique TDP, car les processus de pertes en début de post-décharge sont très rapides. Bien évidemment, cet obstacle est inévitable pour les raisons décrites dans le chapitre précédent.

Nous avons déjà vu à l'aide de la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps TROES dans la décharge et la technique de double pulse dans la post-décharge, l'évolution temporelle de différentes espèces étudiées, notamment l'hydrogène atomique. Cela ne concerne, bien entendu, que les états radiatifs, mais pas les états fondamentaux qui sont plus nombreux. L'évolution de ces états excités (radiatifs) peut être représentative de l'hydrogène atomique dans l'état fondamental sous certaines conditions.

III.3.2.4.4. Evolution de la température de gaz dans la post-décharge

L'étude de la température du gaz en plasma pulsé est de grand intérêt pour étudier les autres paramètres qui sont dépendants de la variation de celle-ci, en particulier le coefficient de diffusion, et indirectement la densité des espèces. L'évolution temporelle de la température de gaz dans la post-décharge, ainsi que l'évolution du coefficient de diffusion D sont présentées sur la figure III-27. Le coefficient du diffusion de H dans H₂ est

calculé à partir de la formule donnée par Lede $D = 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{T_{\text{gaz}}^{1,72}}{P(\text{atm})} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ [Lede 1974].

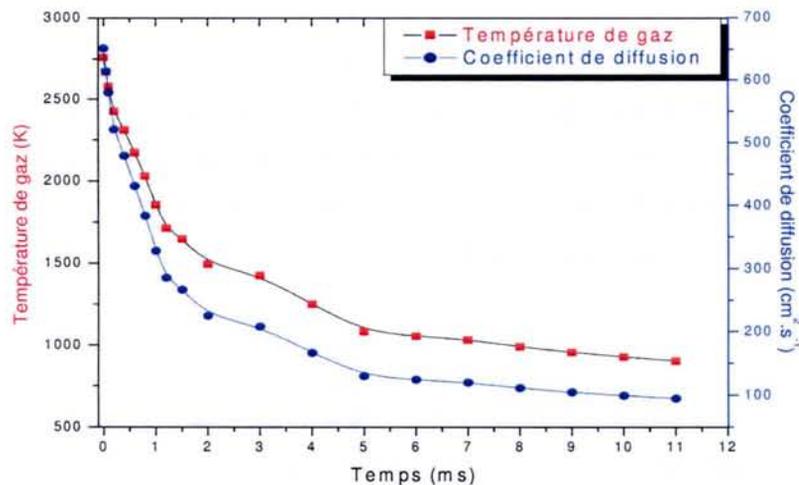


Figure III-27 : Evolution temporelle de la température de gaz et du coefficient de diffusion dans la post-décharge. Mélange CH₄-H₂ 1,5 % CH₄; <P_ω>= 2500 W ; P_r= 120 Torr ; t_d=28 ms ; t_{pd} = 12 m

L'estimation de la température du gaz, à partir de l'élargissement Doppler sur la raie H_α, est faite à l'aide des mesures LIF prises au centre du plasma (à 15 mm au-dessus du porte-échantillon).

Nous constatons sur la figure III-27 la décroissance rapide de la température du gaz et du coefficient de diffusion pendant les deux premières millisecondes. Ensuite une décroissance faible au-delà de 5 ms. Cette courbe est de grande importance dans l'interprétation de l'évolution de la densité d'espèce dans la post-décharge, en particulier l'hydrogène atomique, car nous avons une information sur le coefficient de diffusion qu'on considère désormais dépendant du temps $D(t)$. Il est intéressant de noter que la valeur de D chute de 650 cm².s⁻¹ en début de post-décharge à 100 cm².s⁻¹ en fin de post-décharge.

III.3.2.4.5. Analyse et discussion

Sur la courbe expérimentale de la figure III-22, nous observons une décroissance rapide sur l'évolution de la raie de C₂ dans la post-décharge, celle de CH est encore plus rapide. Sachant que nos mesures ne sont pas résolues dans l'espace, cette décroissance brutale et continue est due à la réduction importante de la densité globale de ces deux espèces en tout début de la post-décharge. Leur évolution est une conséquence d'un phénomène de perte rapide, qui se produit majoritairement en volume avec d'autres espèces. Cependant ce phénomène de recombinaison peut être décrit par une équation cinétique linéaire et l'évolution peut être assimilée à une décroissance exponentielle avec des constantes de temps très faibles, leur évaluation à partir de la courbe expérimentale de la figure III-23 donne $\tau_{CH} = 450 \pm 50 \mu\text{s}$ et $\tau_{C_2} = 550 \pm 30 \mu\text{s}$.

$$\begin{aligned} [CH](t) &= [CH]_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{CH}}} \\ [C_2](t) &= [C_2]_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{C_2}}} \end{aligned} \quad (\text{III-47})$$

Quant à l'hydrogène atomique (représenté ici par la raie H_β), son évolution est un peu plus lente par rapport aux deux raies précédentes, elle peut aussi être assimilée à une décroissance exponentielle, témoin du processus de recombinaison sur la paroi, mais avec une constante de temps plus grande, $\tau_0 = 2300 \pm 100 \mu\text{s}$.

$$[H](t) = [H]_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (\text{III-48})$$

ou selon une décroissance rapide réciproque, qui est une caractéristique de recombinaison en volume :

$$[H](t) = \frac{[H]_0}{1 + A \cdot [H]_0 \cdot t} \quad (\text{III-49})$$

avec $A = 2 \cdot k_r \cdot [H_2]$ selon la solution de l'équation cinétique (III-36).

La connaissance du mécanisme responsable des pertes des espèces, en particulier l'hydrogène atomique dans la post décharge, et même pendant la décharge repose sur le calcul approché des coefficients de recombinaison et des temps caractéristiques de chaque processus. Nous allons estimer ces coefficients en nous basant sur nos données expérimentales et celles trouvées dans la littérature afin de déterminer la part de chaque processus dans la cinétique.

Prenons le cas de l'hydrogène atomique, et analysons l'évolution temporelle de la raie H_β (ou celle de H_α qui évolue de la même manière). Dans un premier temps, nous étudions le mécanisme de recombinaison à trois corps, qui semble peu probable suivant le calcul effectué dans l'étude théorique (Paragraphe III.3.1.2.3.) Ce processus de perte dépend de la fréquence de collision, donc de la pression qui est relativement forte (120 Torr). Il dépend aussi du carré de la concentration de l'hydrogène atomique ($-2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]^2$) ; c'est au début de la post-décharge qu'il est supposé prépondérant.

Nous avons tracé sur la figure III-28 l'évolution temporelle du rapport $\frac{[H]_0}{[H]}$ dans la post-décharge tel que mesuré par les deux techniques TDP et LIF au centre du plasma et au voisinage du substrat. Nous constatons tout d'abord que l'évolution au début de la post-décharge est identique et peut être assimilée à une droite jusqu'à environ 2 ms. Dans la post-décharge plus lointaine (au-delà de 2 ms), nous constatons une divergence des trois courbes car nous n'avons pas la même résolution spatiale pour les deux techniques et nous n'effectuons pas la mesure au même endroit.

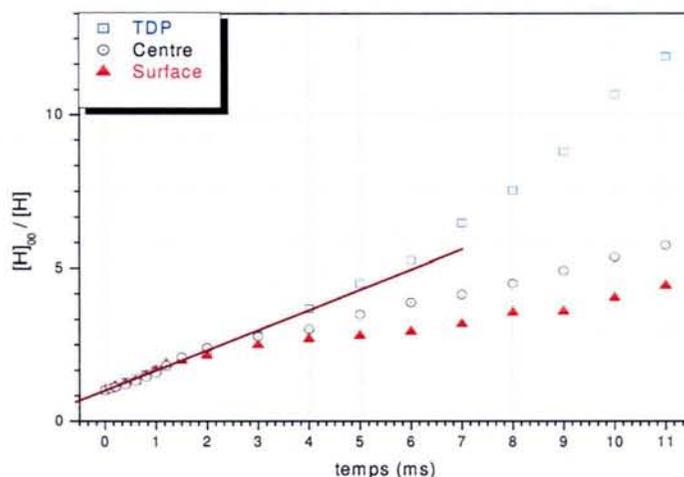


Figure III-28: Evolution temporelle du rapport $[H]_0/[H]$ dans la post-décharge

Nous pouvons ainsi estimer le taux de dissociation $\alpha_{diss} = \frac{[H]}{[H] + 2 \cdot [H_2]}$, avec $[H_2] \approx \frac{p}{k_B \cdot T}$.

A la fin de la décharge (t=0 dans la post-décharge) $[H] = [H]_0$ et $\alpha_{diss} = \frac{[H]_0}{[H]_0 + 2 \cdot [H_2]}$.

La connaissance de $[H]_0$ nous permet donc d'évaluer le taux de dissociation ; à partir de l'équation (III-36) et de la pente des trois courbes dans la figure III-28, nous trouvons : $2 \cdot k_r \cdot [H_2] \cdot [H]_0 = 780 \text{ s}^{-1}$.

La valeur du coefficient de recombinaison en volume k_r , mesurée par *Baulch et al* est donnée par $k_r = 2,7 \cdot 10^{-31} \cdot T^{-0,6}$ [Baulch 1992]. Si nous voulons donner une estimation sur le taux de dissociation en fonction de la température à une pression de 120 Torr

($\approx 15,8 \times 10^3 \text{ Pa}$), nous trouvons : $\alpha_{diss} = \frac{1}{1 + 1,8 \cdot 10^9 \cdot T^{-2,6}}$

Le taux de dissociation par impact électronique dépend principalement du coefficient de recombinaison à trois corps k_r et de la température. Dans la gamme de température caractéristique de notre plasma (1500-3500 K), et selon l'expression trouvée, il varie de 20 à 75 %. Ces valeurs surestiment le taux de dissociation rencontré dans les plasmas peu denses. Dans la littérature, d'après *Wouters et al* pour des conditions expérimentales voisines des nôtres, le taux de dissociation de l'hydrogène mesuré à 60 Torr, est inférieur à 2 % [Wouters 1998]. Et d'après les calculs de *Koemzopoulos et al* concernant la densité d'hydrogène atomique, le taux de dissociation est de l'ordre de 2,3 % [Koemzopoulos 1993].

De même, l'étude menée précédemment (Paragraphe III.3.1.2.3.) conduit à négliger l'effet des mécanismes de pertes en volume par rapport aux mécanismes de pertes en surface.

Nous allons maintenant étudier le mécanisme de recombinaison sur les parois. Des travaux antérieurs [Tomasini 1996] & [DePouques 2000] traitant les différents mécanismes de pertes de l'hydrogène atomique dans la post-décharge signalent l'existence de deux régimes de pertes différents, souvent décrits par une somme de deux exponentielles. Notre objectif dans cette section est d'expliquer l'origine de ces deux pentes, *De Pouques et al* [DePouques 2000] ont déjà avancé une hypothèse sur le fait que les pertes de l'hydrogène atomique dans la post-décharge sont liées à un seul processus qui est la diffusion et recombinaison sur la surface.

Comme nous pouvons le constater sur la courbe de la figure III-29, tracée en échelle logarithmique, l'évolution de la concentration normalisée de l'hydrogène atomique $\frac{[H]}{[H]_0}$

dans la post-décharge présente deux pentes distinctes. Ces dernières révèlent deux régimes de recombinaison dont le premier est dû au processus apparent rapide de perte avec un coefficient de perte de 130 s^{-1} indépendant des techniques de mesure utilisées. Le second qui apparaît pour des temps supérieurs à 2 ms, est lié au processus apparent de perte plus lent, avec un coefficient de perte qui varie selon la technique utilisée et l'endroit visé. Le coefficient de perte déduit de la deuxième pente, varie de 20 à 30 s^{-1} , il est en accord avec la majorité des valeurs trouvées dans la littérature [Kim 1991], [Bouchoule 1991] & [Tomasini 1996].

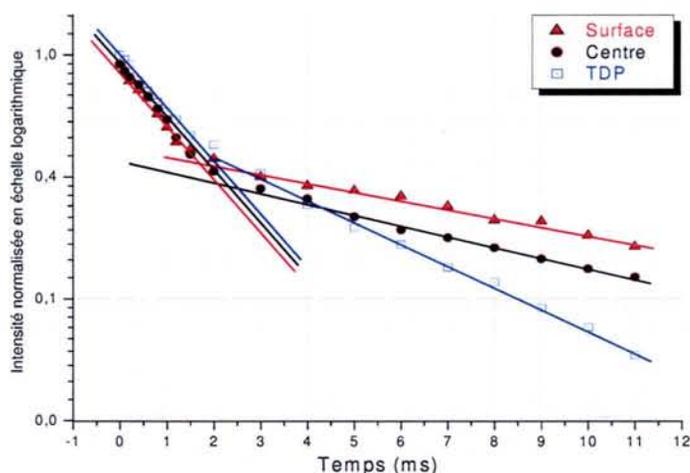


Figure III-29 : Evolution de la concentration relative de H-atomique dans la post-décharge (image de l'intensité de raie H_β mesurée par la technique TDP)

Afin de vérifier l'existence d'un seul processus de perte dans la post-décharge, notons dans un premier temps que le rapport entre les deux pente est de 6,5 ; ce qui correspond à une chute de valeur de D d'un facteur également de 6,5. Cette observation conforte bien l'hypothèse d'un seul processus de perte en post-décharge gouverné par la diffusion.

D'autre part, dans la partie théorique, nous avons considéré le coefficient de diffusion constant pour faciliter la résolution analytique de l'équation cinétique. Par contre, une résolution numérique est nécessaire si nous voulons tenir compte des variations de ce coefficient au cours du temps. En première approximation, en considérant la solution de l'équation cinétique [équation III-35], nous pouvons étudier l'évolution de la densité normalisée de l'hydrogène atomique en tenant compte des variations du coefficient de diffusion $D(t)$ dans la post-décharge :
$$\frac{[H]}{[H]_0} = \exp\left(-\frac{D}{\Lambda^2} \cdot t\right).$$

La valeur de Λ peut être déduite à partir de la deuxième pente de la figure III-29 où le coefficient de diffusion varie très peu : $D = 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, donc $\Lambda^2 = \frac{D}{20} \approx 5 \text{ (cm}^2\text{)}$. Sur la

figure III-30 nous avons tracé l'évolution dans la post-décharge de la concentration normalisée de l'hydrogène atomique calculée et mesurée par LIF.

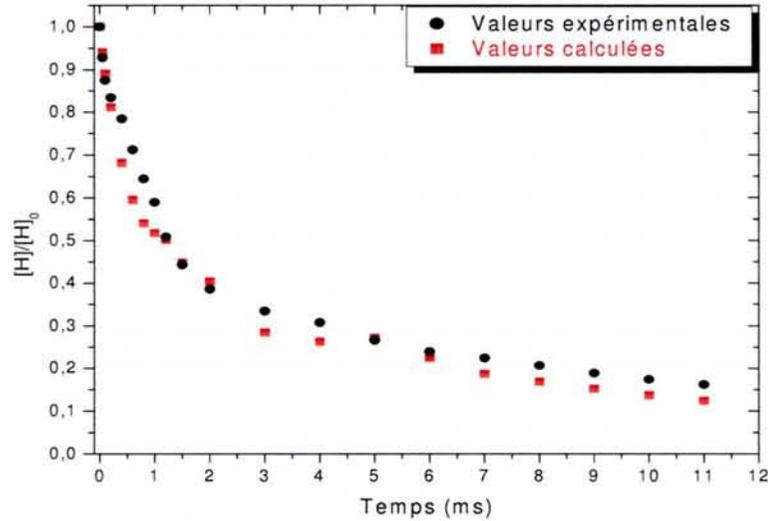


Figure III-30 : Comparaison entre l'évolution de la concentration normalisée mesurée par LIF et celle calculée à partir des variations du coefficient de diffusion.

Cette courbe montre, dans la limite d'erreur de nos estimations, un bon accord entre les valeurs expérimentales mesurées par LIF et les valeurs déduites à partir de l'expression $\exp\left(-\frac{D(t)}{\Lambda^2} \cdot t\right)$ en tenant compte les variations du coefficient de diffusion. Ce résultat est une réponse claire à nos investigations concernant l'origine des deux pentes observées dans la figure III-29, et renforce l'hypothèse que, dans nos conditions expérimentales, le processus de perte par « diffusion + recombinaison en surface » est le processus qui gouverne les pertes en post-décharge.

Nous allons pousser notre raisonnement un peu plus loin en essayant d'extraire un ordre de grandeur du coefficient de collage γ . Rappelons que la contribution des parois internes du réacteur aux processus de pertes en surface sont négligeables. Par ailleurs, nous avons montré précédemment que les pertes en surface se produisent majoritairement sur le substrat de diamant. En regardant le terme de diffusion de l'équation III-33, on peut calculer dans les conditions expérimentales suivantes : $P_r=120$ Torr, $T_g \approx 2750$ K en décharge, le terme de perte $k_p = \left(\frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{2 \cdot (2-\gamma) \cdot l}{\gamma \cdot \bar{v}}\right)^{-1} = 130 \text{ s}^{-1}$. A partir de cette relation et des pentes présentées sur la figure III-27, on déduit le coefficient de collage γ_{Diamant} .

La comparaison de nos valeurs avec celles de *Krasnoperov et al* [Krasnoperov 1993] doit être faite, soit dans la décharge, soit au début de la post-décharge. N'ayant pas

accès expérimentalement à ces valeurs dans la décharge, nous prenons celle mesurée au début de la post-décharge avec une température du gaz de 2750 K.

La valeur du coefficient de collage que nous avons déduit est $\gamma_{\text{Diamant}} \approx 0,18$, elle est très proche à celle mesurée par *Krasnoperov et al* $\gamma_{\text{Diamant}} = 0,15$ à même température. L'ensemble de ces résultats semble donc confirmer que le phénomène de diffusion associé aux pertes en surface, est le mécanisme de perte prépondérant dans la post-décharge.

III.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons confirmé par divers moyens de diagnostic (Spectroscopie optique d'émission et LIF) que le maximum de concentration d'espèces au sein du plasma se trouve proche de la surface, ce qui est bénéfique pour la croissance des films de diamant.

Nous avons pu mesurer la température du gaz à travers l'élargissement Doppler par LIF sur la raie H α de l'hydrogène atomique, en tenant compte, dans le profil mesuré, de la contribution supplémentaire apportée par l'appareillage à l'aide d'une comparaison avec l'élargissement Doppler sur la raie D α de deutérium. Dans le cas des plasmas continus nous avons étudié l'évolution de cette température en fonction de la puissance micro-onde, de la pression et du pourcentage de méthane, au cœur du plasma et au voisinage du substrat. La température dans le centre du plasma varie entre 1500 et 3500 K lorsque la pression varie de 80 à 160 Torr, elle est nettement moins sensible aux autres paramètres. Elle reste dans l'intervalle 2700–3000 K pour une pression de 120 Torr et pour des variations de puissance de 1500 à 4000 W et des variations de 0 à 4 % des pourcentage de méthane. En plasma pulsé, la température du gaz varie sensiblement dans la post-décharge, elle passe de 2750 K en début de post-décharge à environ 1000 K en fin de post-décharge.

Cette température mesurée de l'hydrogène atomique, associable à la température du gaz, est un paramètre important dans l'étude des processus de perte en hydrogène atomique : recombinaison à trois corps, diffusion et enfin recombinaison sur la surface du diamant qui, elle, dépendra de la température du substrat. Nous avons pu aussi montré que les processus de perte prédominants sont les pertes à la surface de l'échantillon.

Dans le cas du fonctionnement du plasma en mode pulsé, nous avons montré la faisabilité de coupler des fortes puissances micro-ondes tout en pulsant la décharge afin de garder une température adéquate du substrat. L'évolution au cours du temps des espèces réactives importantes pour le dépôt et la gravure du carbone a été étudiée pour différentes valeurs de la fréquence de modulation et du rapport cyclique. Pour ce qui concerne la fréquence, on a pu constater que le gain maximum de l'hydrogène atomique,

par rapport au régime continu, étant atteint pour une fréquence de l'ordre 700 Hz. Pour cette fréquence, le rapport cyclique offrant le gain maximum en hydrogène atomique est de l'ordre de 70 %. On pourra constater dans le chapitre suivant que ces valeurs sont assez proches de celles conduisant au meilleur rapport qualité/taux de croissance du film. Ceci conforte ce qui est déjà connu quant à l'importance de l'hydrogène atomique dans l'élaboration de films de diamant de haute qualité. Pour ce qui concerne les radicaux carbonés, l'intensité moyenne des raies, sur la durée de la décharge, décroît pour C_2 et augmente pour CH lorsque le rapport cyclique augmente, ce qui milite en faveur de valeurs élevées pour le rapport cyclique.

L'étude de la post-décharge, par LIF et par TDP de l'hydrogène atomique montre que la post-décharge n'est pas un temps mort pour la réactivité du milieu car la densité de l'hydrogène atomique reste non négligeable, alors que les concentrations des radicaux C_2 et de CH décroissent rapidement. Ceci montre que dans les conditions habituelles de dépôt, la décharge se rallume dans un milieu contenant encore des espèces réactives et l'équilibre des espèces est atteint plus rapidement pendant le pulse suivant. Par ailleurs l'expérimentation de longues post-décharges, même si elle ne correspond pas à notre mode habituel de fonctionnement, permet une étude détaillée des mécanismes de perte de l'hydrogène atomique en post-décharge et de conclure sur le processus de perte prépondérant dans notre cas.

L'étude théorique de la cinétique des espèces en plasma pulsé, nous a permis de séparer les phénomènes de perte dans la post-décharge. La comparaison avec nos mesures expérimentales sur l'évolution de la concentration normalisée de l'hydrogène atomique dans la post-décharge et le calcul de celle-ci en considérant les variations temporelles du coefficient de diffusion a donné des indices suffisants sur la nature des processus de recombinaison prédominants dans de telles conditions de plasma. Nous avons montré en conséquence que les pertes de l'hydrogène atomique, sont dues principalement au phénomène de diffusion puis recombinaison sur la surface de l'échantillon.

Ces résultats vont nous servir comme base de l'optimisation du procédé de croissance, qui doit être confirmé par des études de caractérisations des films de diamant.

Bibliographie III

- [Baulch 1992] D. L. Baulch, *J. Phys. Chem. Ref Data*, 21 (1992) 411.
[Bénédic 2000] F. Bénédic, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1* (2000).
[Bouchoule 1991] A. Bouchoule, P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A9* (1991) 317.
[Chantry 1987] P. J. Chantry, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 1141.

- [Chatei 1997] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, *Diam. & Relat. Mater.* 6 (1997) 107.
- [Gritsinin 1998] S. I. Gritsinin, I. K. Kossyi, N. I. Malykh, V. G. Ral'chenko, K. F. Sergeichev, V. P. Silakov, I. A. Sychev, N. M. Tarasova and A. V. Chebotarev, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 31 (1998) 2942.
- [DePoucques 2000] L. De Poucques, Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1 (2000).
- [DePoucques 2001] L. De Poucques, J. Bougdira, R. Hugon, G. Henrion and P. Alnot, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 34 (2001) 896.
- [Deson 1994] J. Deson, F. Haloua, C. Lalo, A. Rousseau, V. Veniard, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 27 (1994) 2320.
- [Duan 2004] X. R. Duan and H. Lange X R Duan and H Lange, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 37 (2004) 427.
- [Duten 2002] X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, K. Hassouni, P. Leprince, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1939.
- [e2v 2003] e2v technologies limited 2003, *Thermal Conductivity Gas Detector Elements A1A-VQ5 Series Issue 4*, Juin 2003.
- [Ehrich 1978] H. Ehrich, D. E. Kelleher, *Phys. Rev.* 17 (1978) 1686.
- [Frenklach 1991] M. Frenklach and H. Wang *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1520.
- [Gicquel 1996] A. Gicquel, M. Chenevier, Y. Breton, M. Petiau, J. P. Booth and K. Hassouni, *J. Phys. III France*, 6 (1996) 1167.
- [Gicquel 1998] A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi and M. Dubus, *L. App. Phys.* 83 (1998) 7504.
- [Gicquel 2001] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, *Current Appl. Phys.* 1 (2001) 479.
- [Goeckner 1993] M. J. Goeckner, J. Goree, and T. E. Sheridan, *Rev. Sci. Inst.* 64 (1993) 996.
- [Gorbachev 2001] A. M. Gorbachev, V.A. Koldanov, A. L. Vikharev, *Diam & Relat. Mater.* 10 (2001) 342.
- [Griem 1964] H. R. Griem, *Plasma spectroscopy*, Mac Graw Hill Book Company, 1964.
- [Hassouni 1998] K. Hassouni, O. Loroy, S. Farhat and A. Gicquel, *J. Appl. Phys. Plasma Chem. & Plasma Proc.* 18 (1998) 325.
- [Hassouni 2000] K. Hassouni, X. Duten, A. Rousseau, A. Gicquel, *Plasma Sour. Sci. Tech.* (2000)
- [Hassouni 2001] K. Hassouni, M. Capitelli, F. Esposito, A. Gicquel, *Chem. Phys. Lett.* 340 (2001) 322.
- [Herzberg 1950] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, Tome 1 : spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand Compagny, Inc. (1950).
- [Koemtzopoulos 1993] R. Koemtzopoulos, D. J. Economou, R. Pollard, *Diam. & Relat. Mater.* 2 (1993) 25.
- [Krasnoperov 1993] L. N. Krasnoperov, I. J. Kalinowski, H. N. Chu, D. Gutem, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11787.
- [Lamara 2003] T. Lamara, M. Belmahi, G. Henrion, J. Bougdira, M. Rémy, *Colloque IEACM-I, Innovation dans l'Elaboration et les Applications des Couches Minces*, Nancy, France (2003) 88.

- [Lang 1996] T. Lang, J. Stiegler, Y. Von Kaenel, E. Blank, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 1171.
- [Laux 2003] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, *Plasma Sources Sc. Technol.* 12 (2003) 125.
- [Lede 1974] J. Lede and J. Villermaux, *J. Chimie Physique* 71 (1974) 85.
- [Lombardi 2003] G. Lombardi, X. Duten, K. Hassouni, A. Rousseau, A. Gicquel, *J. Electro. Soc.* 150 (2003) 311.
- [McMillina 1995] B. K. McMillina and M. R. Zachariah, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5538.
- [Raiser 1987] Y. P. Raiser, « Gas discharge physics » USSR academy of sciences, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1987)
- [Ricard 1981] A. Ricard « Spectroscopie des plasmas atomique et ioniques », rapport L.P 186 (1981).
- [Ricard 1995] A. Ricard, « Plasmas réactifs » Société Française de Vide, Ed 1995 (1995) 29.
- [Roberts 1995] J. R. Roberts, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 100 (1995) 353.
- [Roth 1995] J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering, Vol 1 "Principles"*, University of Tennessee, Knoxville. Institute of physics publishing, Bristol and Philadelphia (1995).
- [Rousseau 1994] A. Rousseau, L. Tomasini, G. Gousset, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 27 (1994) 2439.
- [Sharda 1996] T. Sharda, D. S. Misra, D. K. Avasthi, G. K. Mehta, *Solid State Comm.* 18 (1996) 879.
- [Snyder 1995] S. C. Snyder, A. B. Murphy, D. L. Hofeldt, L. D. Reynolds, *Phys. Rev. E*, 52 (1995) 2999 .
- [St-Onge 1994] L. St-Onge, M. Moisan, *Plasma Chem. Plasma Process.* 14 (1994) 87.
- [Striganov 1968] A. R. Striganov, N. S. Sventitskii. *Table of spectral lines of neutral and ionized atoms*, I. V. Kurchatov Institute of atomic Energy. Russie (1968).
- [Sultan 1988] G. Sultan, G. Baravian, M. Gantois, G. Henrion, H. Michel and A. Ricard, *Chem. Phys.* 123 (1988) 423.
- [Tawara 1990] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimma, M. Yoshino, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19 (1990) 6.
- [Tomasini 1996] L. Tomasini, A. Rousseau, G. Baravian, G. Gousset, P. Leprince, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1553.
- [Wouters 1998] M. J. Wouters, J. Khachan, I. S. Falconer, B. W. James, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 2004.
- [Zlobina 1998] Y. V. Zlobina, V. M. Shibkov, L. V. Shibkova, *Plasma Phys. Reports*, 24 (1998) 617.

CHAPITRE IV

Optimisation du procédé de croissance du diamant en plasmas continu et pulsé

IV.1. Introduction

Les caractéristiques des films de diamant élaborés dépendent fortement des conditions de dépôt et de la préparation préalable des substrats employés. L'optimisation du dépôt de couches minces de diamant ne se fait qu'après des études rigoureuses du procédé de croissance d'une part et l'analyse des propriétés des couches d'autre part. Les travaux précédemment accomplis au laboratoire avaient permis la mise au point et le contrôle du dépôt de diamant dans les deux réacteurs de dépôt CVD assisté par plasma micro-onde, permettant ainsi de réaliser des films minces avec des vitesses de croissance qui restent relativement faibles :

- $<1 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ à 2 % de CH_4 pour les dépôt dans le réacteur métallique utilisant un plasma continu [Bénédic 2000].
- $<0,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ à 1 % de CH_4 utilisant un plasma pulsé dans le réacteur tubulaire [Chatei 1997] & [Depouques 2000].

Rappelons aussi que l'objectif de notre travail d'optimisation du procédé consiste à améliorer à la fois la qualité chimique des films et la vitesse de croissance. La combinaison de ces travaux a priori pourra nous ouvrir une perspective pour atteindre cet objectif.

Dans ce chapitre, nous commencerons par montrer l'effet bénéfique de l'augmentation de puissance sur la vitesse de dépôt et sur la qualité des couches de diamant en comparant nos résultats obtenus à forte puissance ($\sim 2500 \text{ W}$) avec ceux obtenus par Bénédic [Bénédic 2000] dans le même réacteur mais avec des puissances plus faibles ($\sim 1400 \text{ W}$). Ensuite, dans le domaine des plasmas continus, nous étudierons l'effet de la composition gazeuse (la teneur en méthane et en azote) sur les propriétés des films et sur le taux de croissance.

Après, nous nous intéresserons à l'étude du plasma pulsé, en particulier, l'influence des paramètres temporels (fréquence, rapport cyclique et temps de post-décharge) sur les propriétés des films et la vitesse de croissance, en comparant ces résultats avec ceux obtenus par plasma continu.

Enfin, en liaison avec les résultats du chapitre III, nous établirons des corrélations entre les caractéristiques du plasma, en particulier la densité des espèces actives, et les propriétés des dépôts. Ces corrélations seront traduites par des expressions prédictives empiriques liant la vitesse de croissance et la qualité des films aux concentrations d'hydrogène atomique et des radicaux C_2 et CH dans la post-décharge.

IV.2. Meilleurs résultats obtenus en plasma continu

La mise au point du procédé a été tout d'abord réalisée en plasma continu, permettant l'optimisation de certains paramètres, tels que la puissance micro-onde injectée et la pression totale de travail (ou la densité de puissance), ainsi que la composition gazeuse, notamment l'effet de la teneur en méthane et en azote.

IV.2.1. Avantages de travailler à forte puissance

Nous avons montré dans le chapitre précédent, en comparant nos résultats avec des résultats obtenus auparavant dans le même réacteur [Benédic 2000] & [Lamara 2003], que l'augmentation de la densité de puissance micro-onde dans ces plasmas fonctionnant, soit en mode continu, soit en mode pulsé, conduit à une nette amélioration du procédé.

Le couplage de fortes densités de puissance en plasma micro-onde a pour conséquence d'augmenter la dissociation des molécules d'hydrocarbure et d'hydrogène moléculaire, ce qui permet d'avoir une plus forte densité d'espèces réactives et notamment d'hydrogène atomique dans la décharge.

L'augmentation de la concentration de l'hydrogène atomique [H] avec la densité de puissance (§ paragraphe III.3) aura certainement un effet bénéfique sur les caractéristiques des films déposés en termes de qualité chimique. Ainsi, en doublant à la fois la pression et la puissance injectée, c'est-à-dire en multipliant la densité de puissance [W] par un facteur $\sqrt{2}$, la vitesse de croissance est améliorée d'un facteur voisin de 3 tandis que le facteur de mérite est presque doublé (tableau suivant). [Benédic 2000] & [Lamara 2003*].

Tableau IV-1 : Intérêt de travailler à forte densité de puissance

Puissance	Pression	CH ₄	Vitesse du dépôt	Facteur de qualité R
2500 W	120 Torr	2 %	2,2 $\mu\text{.h}^{-1}$	0,59
1300 W	60 Torr	2 %	0,79 $\mu\text{.h}^{-1}$	0,35

Les résultats présentés dans cette partie montrent tout l'avantage de travailler à forte densité de puissance et l'intérêt de diagnostiquer l'hydrogène atomique et d'étudier son rôle dans le procédé de croissance du diamant en plasma micro-onde H₂-CH₄. L'effet des paramètres pression, puissance et pourcentage de CH₄ a été mis en évidence, tant sur le comportement de la décharge que sur les propriétés des films obtenus.

IV.2.2. Effet du méthane

L'effet de la concentration en méthane sur la qualité chimique et la vitesse de croissance des films a été étudié pour plusieurs échantillons préparés de la même façon et élaborés dans des conditions similaires. L'évolution de la morphologie traduite par l'imagerie MEB est montrée sur la figure IV-1. Des échantillons élaborés pour différents pourcentages de méthane dans un plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, les paramètres du plasma ont été maintenus à 2500 W de puissance et 120 Torr de pression totale, ce qui correspond à une densité de puissance de 36 W.cm^{-3} . Enfin, le débit total maximal permis varie selon le pourcentage du méthane, de 125 sccm pour 4 % de CH_4 jusqu'à une limite de 500 sccm pour des concentrations de CH_4 inférieures à 1 %. Nous avons maintenu le débit total à 125 sccm durant toute cette étude.

Nous constatons une augmentation de la germination secondaire avec le pourcentage de méthane surtout à 3 % de CH_4 où le film semble clairement pollué par la présence des phases graphitiques et du carbone amorphe. Pour les concentrations jusqu'à 2 %, la germination secondaire augmente légèrement, ce qui signifie que nous pouvons obtenir jusque là un film de bonne qualité dans les conditions de croissance décrites précédemment.

Pour confirmer l'hypothèse énoncée, nous présentons dans la figure IV-2 les résultats d'analyse par spectroscopie micro-Raman pour les mêmes échantillons observés par spectroscopie électronique MEB. La première remarque concernant ces spectres Raman étant le basculement entre l'intensité du pic de carbone sp^3 (à 1332 cm^{-1}) et l'intensité de la tête de bande vibrationnelle G (centrée à 1520 cm^{-1}) attribuée à la présence d'un mélange de phases amorphes [Anger 1994] au delà de 2 % de CH_4 , deuxièmement l'évolution de la fluorescence avec la concentration du méthane, à cela on peut avancer deux ou trois explications :

- La présence des phases de carbone amorphe (a-C) qui augmente avec la concentration de CH_4 .
- L'épaisseur du film qui est aussi proportionnelle à la concentration en méthane. La confirmation de cette explication semble plus cohérente en regardant la figure IV-3, où la pente de la fluorescence augmente avec le temps du dépôt, c'est-à-dire avec l'épaisseur, jusqu'à l'apparition d'une troisième bande centrée à 2100 cm^{-1} pour un traitement de 24 heures de dépôt (épaisseur ~ $45 \mu\text{m}$) [Wagner 1992].
- L'augmentation de la taille des cristallites avec l'épaisseur de film selon le model de *Van der drift* (Voir figure V-4). La diffusion de la lumière par les micro-cristallites de diamant est plus importante si la taille de ces dernières est plus grande, conduisant à une fluorescence plus importante.

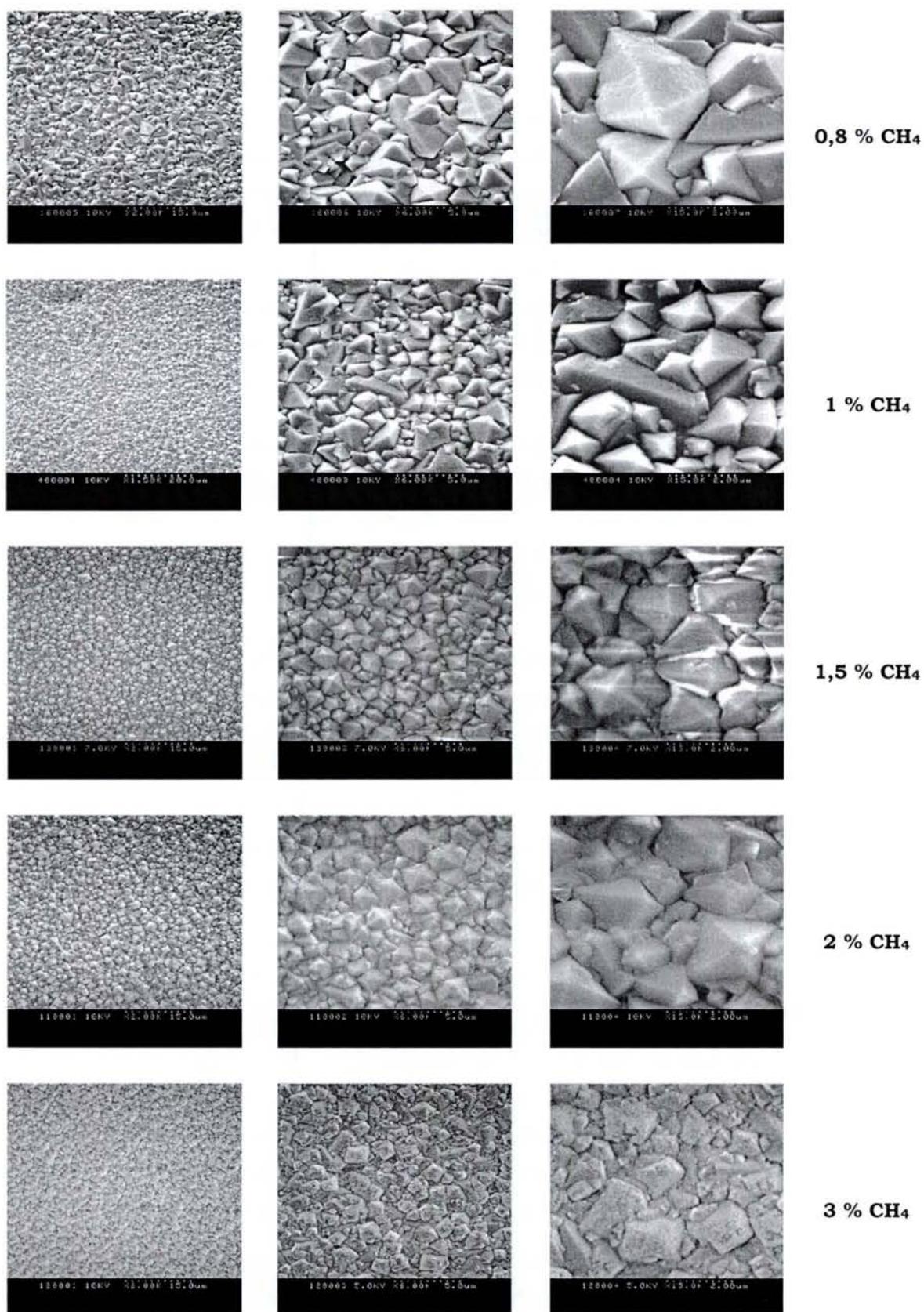


Figure IV-1 : Photos d'analyse MEB des films de diamant après 4 heures de dépôt par MPACVD pour différentes concentrations de CH₄ dans le mélange CH₄-H₂ (P_w = 2500 W et P_r = 120 Torr)

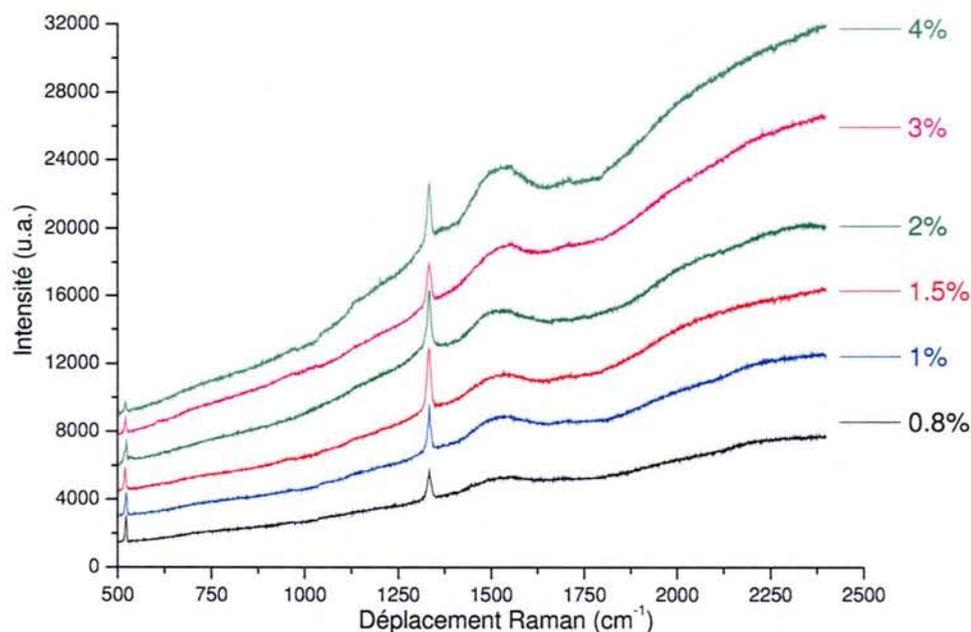


Figure IV-2 : Spectres Raman pour des échantillons réalisés dans un plasma CH_4-H_2 en fonction de la teneur en méthane ($P_w = 2500 W$ et $P_r = 120 Torr$).

Dans tous les cas, cette fluorescence n'est pas prise en compte dans notre calcul du facteur de mérite R [McCauley 1994], ni l'intensité de la tête de bande vibrationnelle G qui augmente aussi avec la concentration du méthane.

Seule l'intensité $\sum I_k$ de la tête de bande vibrationnelle D (centré à 1350) influence la valeur du facteur de mérite R .

Notons également la disparition progressive du pic de premier ordre du silicium, conséquence de l'augmentation de l'épaisseur des films avec le pourcentage de CH_4 [Figure IV-2] ou avec la durée du dépôt [Figure IV-3].

L'évolution de la vitesse de croissance et du facteur de qualité (qualité chimique des films) avec la teneur en CH_4 est présenté sur la figure IV-4. La vitesse de croissance et le facteur de qualité évoluent d'une façon opposée. Avec les pourcentages du méthane étudiés, nous constatons une dégradation non linéaire dans la qualité des films avec le pourcentage de méthane et en même temps une augmentation presque linéaire de la vitesse de croissance.

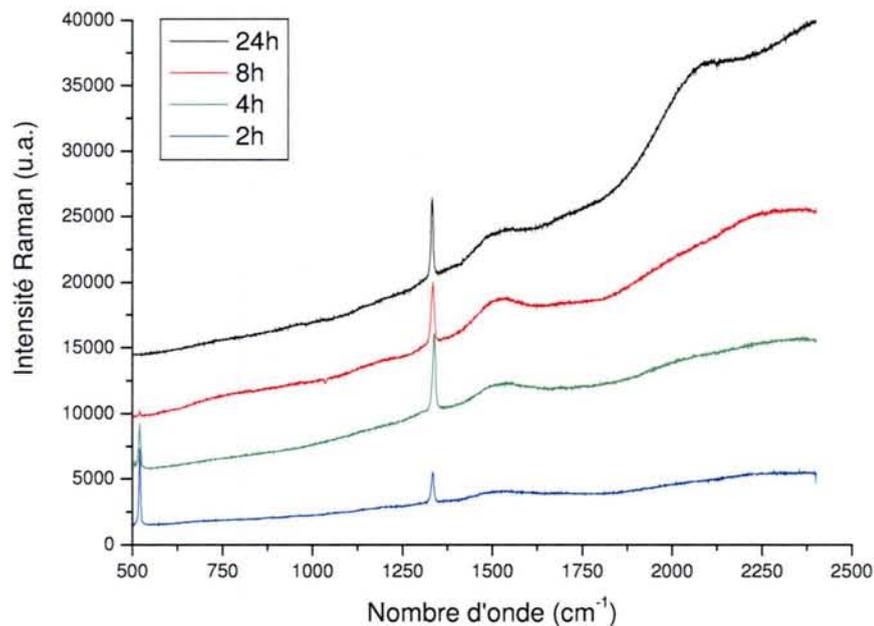


Figure IV-3 : Spectres Raman pour des échantillon élaborés dans un plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, dans les mêmes conditions (2 % CH_4 , $P_w = 2500$ W, $P_r = 120$ Torr) en fonction de la durée du dépôt.

Ces résultats sont conformes à la grande majorité des résultats qu'on trouve dans la littérature pour une gamme de concentrations en méthane comparable [Lang 1996], [Chatei 1997]. Les résultats qui montrent une amélioration de la qualité chimique des films avec la concentration de méthane sont probablement obtenus dans des conditions d'étanchéité du réacteur non maîtrisées [Silva 1998]. Cette hypothèse est confirmée à l'issue des travaux de *Bénédic* [Bénédic 2000]. L'auteur a justifié cette amélioration par l'évolution de la morphologie des films de diamant avec la teneur en méthane par un effet probable des impuretés d'azote.

Dans le chapitre III, nous avons présenté dans le paragraphe III.2.3. les résultats d'une étude qui permettent d'accéder à la compréhension de certains phénomènes qui gouvernent la cinétique des espèces réactives. Bien que l'ensemble des processus conduisant à la croissance hétérogène de films diamant soient encore mal connus, l'étude de l'évolution de certaines espèces mises en jeu dans les cinétiques de croissance peut donner des informations intéressantes pour optimiser le procédé. En particulier, il a été montré que les radicaux CH_x sont les espèces clés pour le dépôt de carbone diamant alors que les espèces C_2H_y sont plutôt responsables de la croissance de carbone graphite [Bou 1992] & [Gicquel 1994]. L'hydrogène atomique est connu pour être un agent de gravure du graphite, conduisant à une meilleure qualité des films [DePouques 2001].

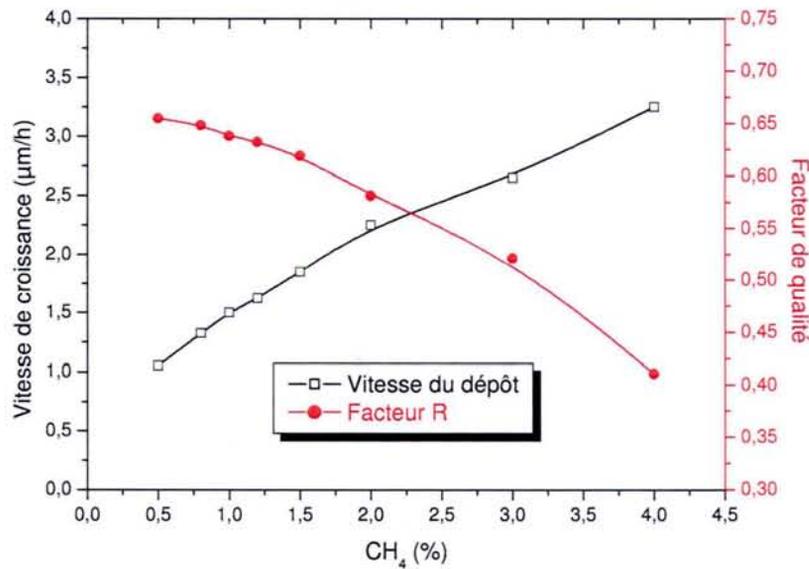


Figure IV-4 : Vitesse de croissance des films de diamant et leur qualité en fonction du pourcentage de CH₄ dans un plasma CH₄-H₂ (P_w = 2500 W et P_r = 120 Torr)

Nous nous sommes assurés de l'absence d'azote dans la cavité réactionnelle (peut être existe-t-il avec des quantités très faibles inobservables, et sans effet sur la structure des films) qui se résume dans la non-détection de la tête de bande du radical CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$). Après s'être affranchis des problèmes d'étanchéité, nous avons mené une étude détaillée de deux sortes : tout d'abord l'étude de la phase gazeuse et particulièrement de l'influence de la teneur en CH₄ sur la densité d'hydrogène atomique au centre du plasma et à la proximité de la surface du substrat (paragraphe III.2.3.), ensuite l'étude de la qualité chimique et la vitesse de croissance des films de diamant obtenus dans ces conditions. Nous verrons que la concentration de l'hydrogène atomique [H] a des effets conséquents sur la qualité des films de diamant et la vitesse de croissance.

En effet, la vitesse de dépôt augmente avec le pourcentage de CH₄, c'est-à-dire avec la quantité d'espèces carbonées dans le mélange gazeux. Par ailleurs le facteur de qualité R, estimé à partir des spectres Raman, est sensible à la présence excessive du méthane dans le mélange gazeux, il décroît avec l'augmentation de ce dernier [Figure IV-4]. Enfin, l'évolution de ce facteur, fortement dépendant de [H], suit la même évolution que ce dernier avec la teneur en CH₄ comme nous le pouvons constater sur la figure IV-5.

Cette constatation confirme une autre fois le rôle primordial de l'hydrogène atomique dans la pureté des films de diamant par le biais de la gravure sélective des phases non diamant présentes sur la surface du film.

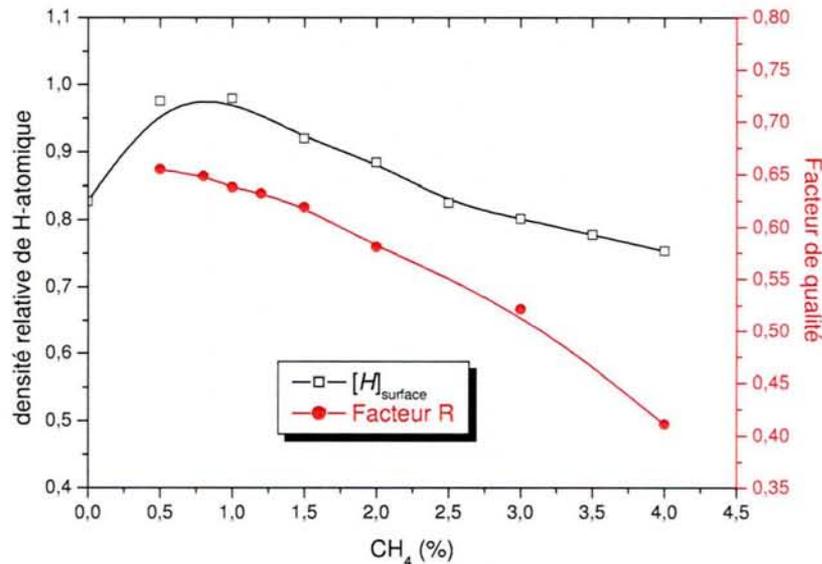


Figure IV-5 : Evolution du facteur de qualité et de la densité relative de H-atomique en fonction du pourcentage de CH₄ (Plasma CH₄-H₂, P_w = 2500 W et P_r = 120 Torr)

Remarque : Dans la limite de précision de nos appareils de mesure, on remarque une légère baisse du facteur de qualité entre 0,5 et 1 % du méthane alors que la densité [H] est similaire. De plus, on observe une dégradation importante de qualité entre 3 et 4 % alors que [H] varie légèrement. Cela signifie que l'hydrogène atomique n'est pas la seule espèce qui influence la qualité des films.

IV.2.3. Effet de l'azote

Il convient de s'assurer de l'étanchéité de l'enceinte et de la qualité du vide limite avant tout processus de croissance, pour s'affranchir de l'intrusion d'azote atmosphérique dans l'enceinte de dépôt résultant de défauts d'étanchéité au niveau des joints du bâti. En effet, les mécanismes de croissance des films de diamant sont très sensibles à la présence d'azote même en très faible concentration. Pour étudier ce phénomène, nous avons réalisé une étude du plasma par spectroscopie optique d'émission sans addition volontaire d'azote, les spectres ont été effectués pour des longueurs d'onde variant de 300 à 700 nm, comprenant les bandes vibrationnelles caractéristiques de l'azote (1^{er} négatif notamment) et celles du radical CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) à 388,4 nm dans un plasma CH₄-H₂. A l'issue de cette étude, nous n'avons détecté aucune trace d'azote dans l'enceinte.

Pour un pourcentage de méthane donné, nous avons réalisé avec un taux d'azote variable une série d'échantillons subissant la même préparation chimique ex-situ,

préparés ensuite dans les mêmes conditions de pression et de puissance. Les films de diamant ainsi obtenus sont caractérisés par deux méthodes qui sont la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la détermination de la morphologie et de l'épaisseur des films, et la spectroscopie micro-Raman pour déterminer leur qualité chimique. Les résultats d'analyse Raman sont montrés dans la figure IV-6.

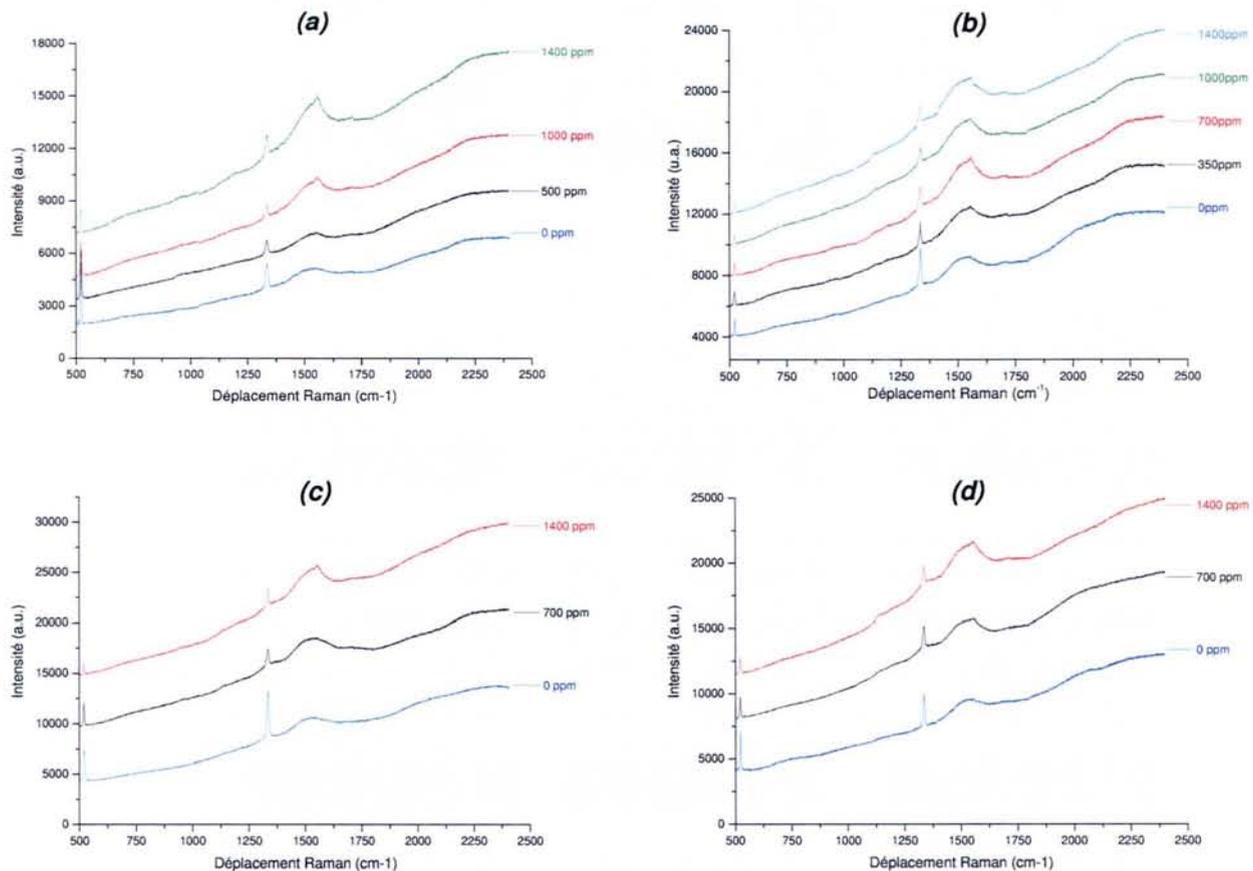


Figure IV-6 : Spectres Raman pour des échantillons réalisés dans un plasma $CH_4-H_2-N_2$ à différentes concentrations d'azote ($P_w = 250 W$ et $Pr = 120 Torr$)

(a) 0,5 % de CH_4

(b) 1 % de CH_4

(c) 1,5 % de CH_4

(d) 2 % de CH_4

La figure IV-6 montre clairement l'effet indésirable de la présence d'azote dans le plasma. Le pic du diamant à 1332 cm^{-1} est plus intense dans le cas sans azote, et il se dégrade d'autant plus que la proportion d'azote est plus importante, contrairement aux bandes D et G qui sont sensibles à la présence d'azote en dépassant l'intensité de pic du diamant. Sans faire de calcul du facteur de mérite, nous pouvons constater que la qualité des films se détériore avec le pourcentage d'azote, avec les proportions choisies. Une petite perturbation apparaît aux alentours de 1140 cm^{-1} conjointement avec l'augmentation de la teneur en azote, nous l'attribuons à la présence de la germination

secondaire activée par l'azote, cette bosse est associée par de nombreux auteurs à la présence de diamant nanocristallin [Nemanich 1988] & [Obraztsova 1995].

0,5 % de méthane

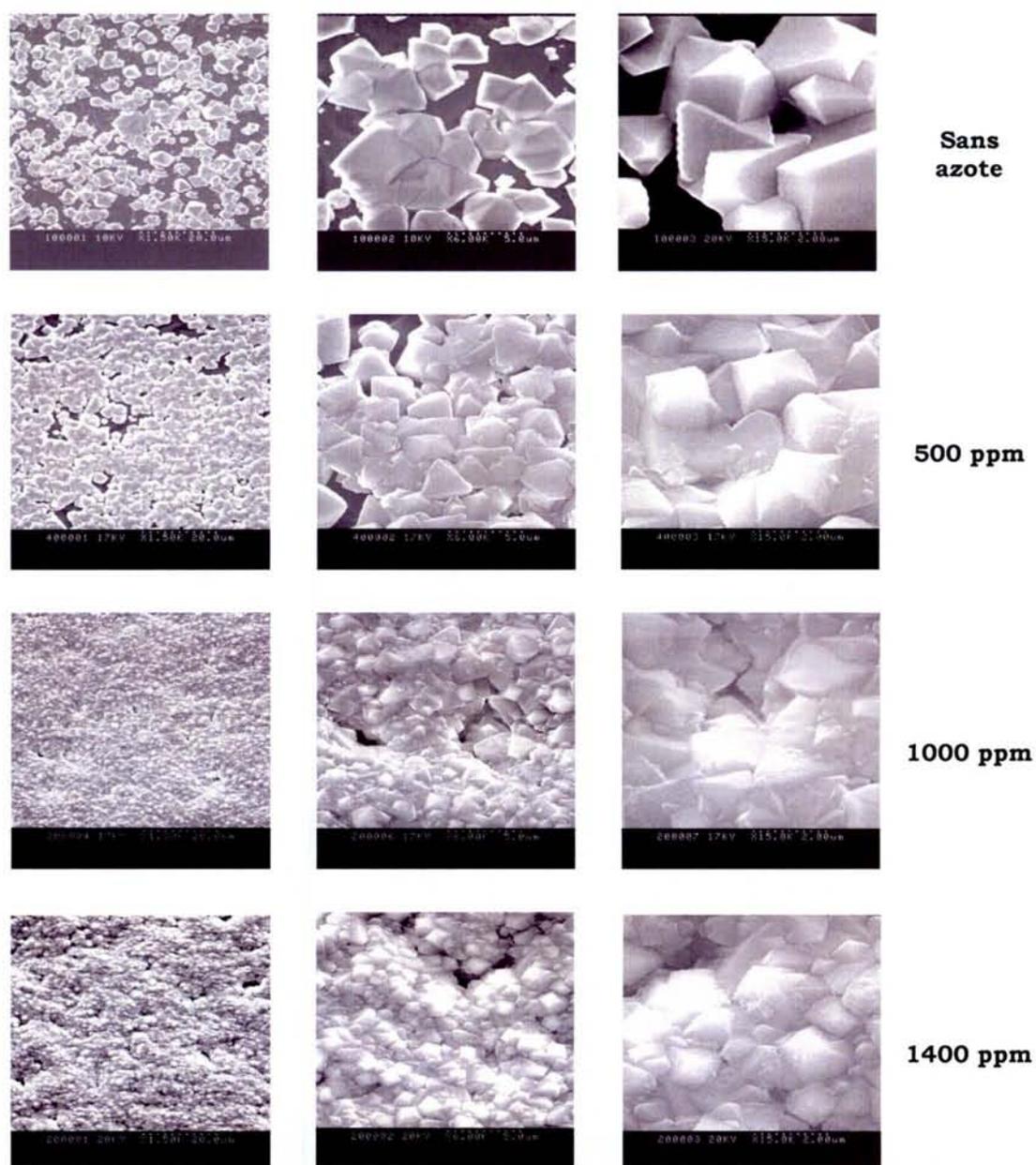


Figure IV-7-a : Photos d'analyse MEB des films de diamant après 4 heures de dépôt par MPACVD pour différentes concentrations d'azote dans le mélange CH₄-H₂ (0,5 % CH₄, P_w= 2500 W et P_r= 120 Torr)

1 % de méthane

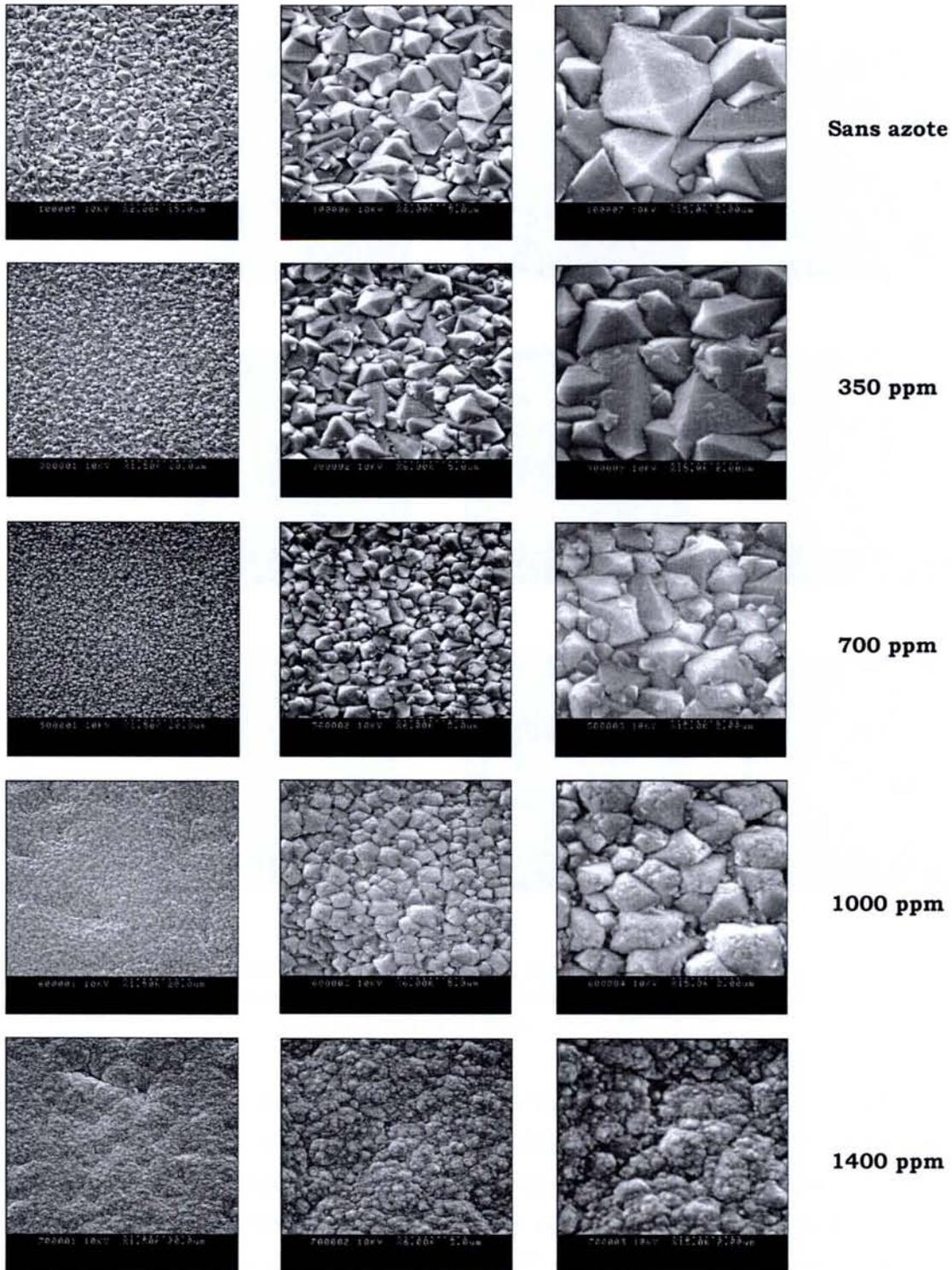


Figure IV-7-b : Photos d'analyse MEB des films de diamant après 4 heures de dépôt par MPACVD pour différentes quantités d'azote dans le mélange CH₄-H₂

(1 % CH₄, P_w = 2500 W et Pr = 120 Torr)

2 % de méthane

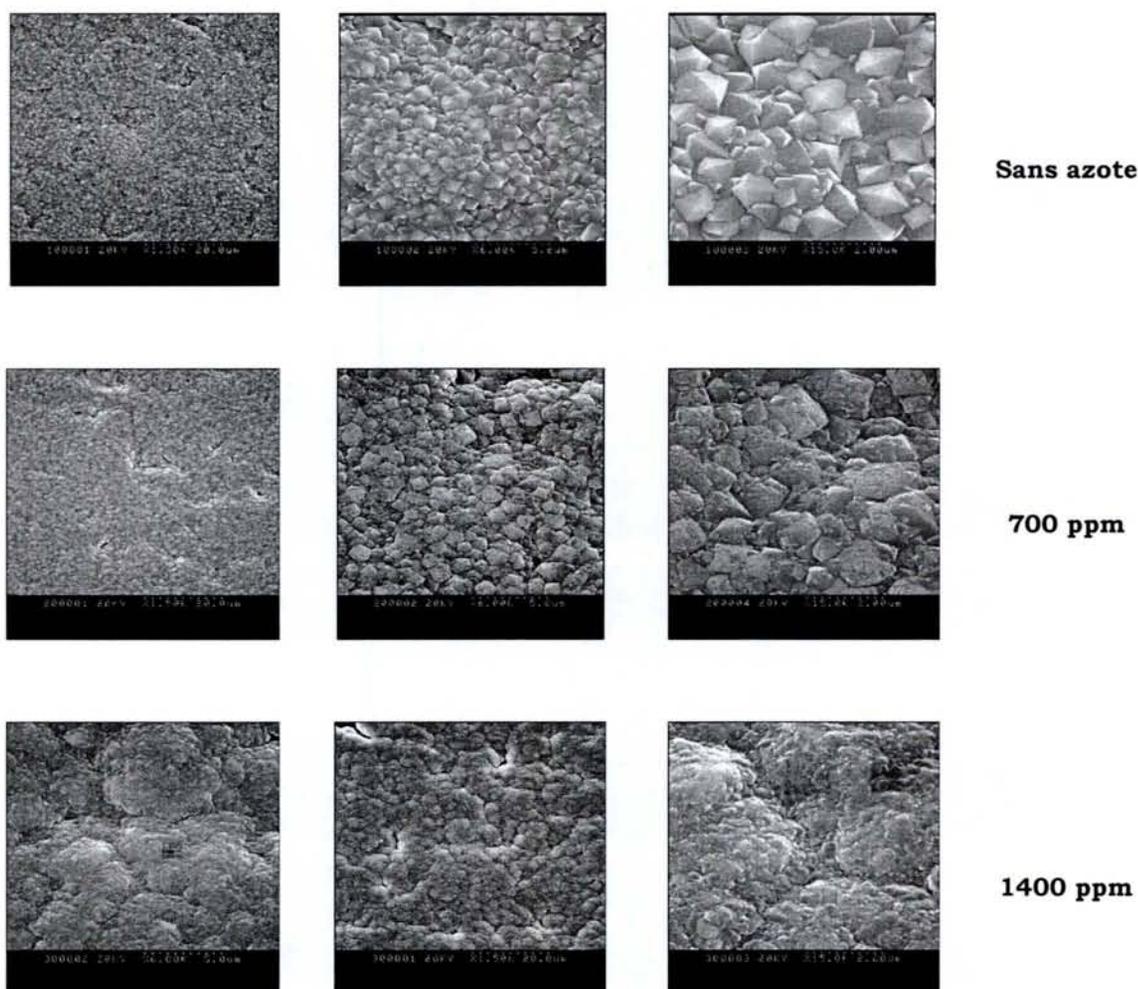


Figure IV-7-c : Photos d'analyse MEB des films de diamant après 4 heures de dépôt par MPACVD pour différentes concentrations d'azote dans le mélange CH₄-H₂ (2 % CH₄, P_w= 2500 W et P_r= 120 Torr)

Une dégradation dans la morphologie des films est également rapidement observable sur les résultats d'analyse par imagerie MEB [Figures IV-7-a, IV-7-b & IV-7-c] en augmentant la teneur en azote. La taille des cristallites diminue avec la proportion d'azote jusqu'à l'apparition d'une structure de type choux-fleurs caractéristique du carbone amorphe et d'une forte incorporation de l'azote et des phases du carbone en hybridation sp². Notons que certains auteurs [Barrat 1994], [Chatei 1997*] et [Bénédic 2000-2003] ont montré l'intérêt d'ajouter de l'azote en faible quantité au mélange CH₄-H₂ (cela dépend aussi du pourcentage du méthane et des conditions de nucléation et de dépôt), bien que leurs conditions de croissance soient à faible puissance micro-onde et presque la moitié de

la pression de travail. Leur travail était basé essentiellement sur le contrôle de la morphologie et de la texture des films.

Selon les séries des images MEB présentées dans les figures IV-7-a, IV-7-b et IV-7-c nous constatons l'effet de la germination secondaire sur la croissance des films. A 0,5 % de méthane les échantillons traités en absence d'azote ou avec une légère quantité, présentent un film discontinu. Cette discontinuité disparaît en augmentant le pourcentage du méthane à 1 % ou par l'addition d'au moins 1000 ppm d'azote. Comme conclusion, l'addition d'azote favorise la germination secondaire, donc augmente la vitesse de croissance, par contre la qualité des films devient médiocre. Dans ce type de réacteur avec nos conditions, l'ajout de l'azote à la composition gazeuse affecte la qualité chimique des films et cela aura des effets néfastes sur les applications qui exigent une grande pureté chimique des films diamant. Pour les autres applications où la qualité ne joue pas un rôle central, l'addition d'azote est par contre souhaitable pour accélérer la croissance.

IV.3. Ouverture sur les plasmas pulsés

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, particulièrement dans l'équation (III-21) la concentration locale de l'hydrogène atomique $[H]$ dépend principalement de deux paramètres qui sont la densité électronique n_e et la concentration locale de l'hydrogène moléculaire $[H_2]$. L'utilisation de décharges pulsées permet de surmonter la saturation de $[H]$ observée à forte puissance en régime continu, conséquence de l'échauffement de gaz, et selon l'équation d'état des gaz parfaits $P \cdot V = n \cdot k \cdot T$. Cette saturation est liée à l'exhaustion des molécules du gaz et particulièrement l'hydrogène moléculaire au centre du plasma et leur diffusion vers les bords.

En effet, ce mode de fonctionnement (mode pulsé) permet d'injecter une puissance crête plus élevée pendant la phase de décharge. Pendant la phase de post-décharge, l'effet de refroidissement du gaz a pour conséquence de favoriser la diffusion de H_2 des bords du réacteur vers le centre du plasma, ce qui conduit à une production plus importante de l'hydrogène atomique lors de l'impulsion micro-onde suivante. Ce processus est illustré dans la figure IV-8 qui englobe les étapes d'amorçage et d'extinction du plasma pulsé c'est à dire les deux phases : de décharge et de post-décharge.

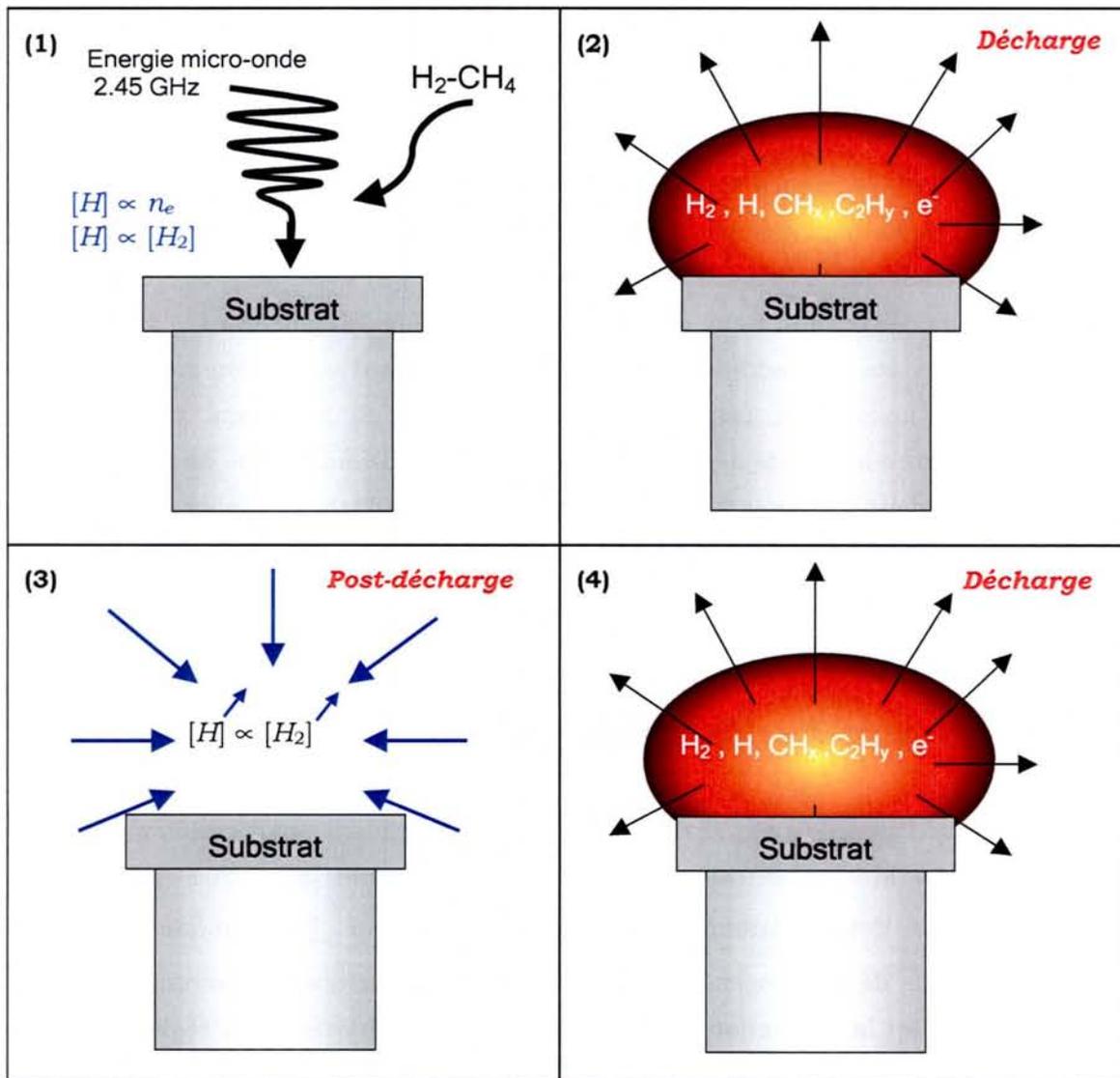


Figure IV-8 : Intérêt du plasma pulsé micro-onde

- (1) activation de la phase gazeuse par l'énergie micro-onde.
- (2) création des espèces et diffusion des molécules par effet thermique.
- (3) effet de refroidissement du gaz pendant la post-décharge et augmentation de $[H_2]$.
- (4) création de plus d'espèces pendant l'impulsion suivante et augmentation de $[H]$.

IV.3.1. Comparaison continu-pulsé

La figure IV-9 représente des images obtenues par imagerie électronique MEB de deux films de diamant réalisés dans le réacteur métallique. Sur la figure (a) à gauche, correspondant à un film réalisé en plasma continu à une puissance de 2,5 kW, une pression de 120 Torr et 1 % de CH_4 , de la germination secondaire apparaît clairement sur les faces des cristallites. Celle-ci disparaît presque totalement sur le film réalisé en plasma pulsé, dans les mêmes conditions de température et de pression (puissance moyenne 2,5 kW, pression 120 Torr, rapport cyclique 50 %, fréquence 750 Hz et 1 % CH_4).

Durant toute cette étude nous allons comparer d'une part, les résultats obtenus en mode pulsé avec ceux obtenu en mode continu, et d'autre part les résultats obtenus en fonction de différents paramètres temporels. Cette comparaison cible principalement la pureté chimique des films évaluée à partir des spectres Raman, et la vitesse de croissance déduite de l'épaisseur des films mesurée à partir du MEB.

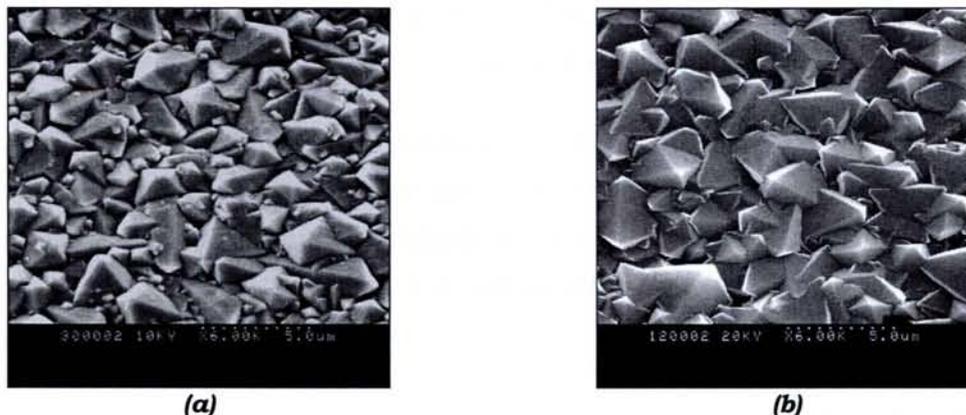


Figure.IV-9. Photographies MEB de la surface des Echantillons élaborés dans un plasma CH_4-H_2 .
 a) Plasma continu : 1 % CH_4 , $P_r = 120$ Torr, $P_w = 2500$ W;
 b) Plasma pulsé : 1 % CH_4 , $P_r = 120$ Torr, $P_{w_{crête}} = 5000$ W, $f_r = 750$ Hz, $\alpha = 50$ %

Des études antérieures, réalisées par l'équipe de Vikharev, sont présentées comme une tentative de comparaison entre les deux régimes, continu et pulsé, [Vikharev 2003]. Les auteurs ont focalisé leur étude sur les changements ayant lieu quand on passe d'un régime continu vers un régime pulsé (les fréquences étudiées sont 1 kHz et 60 Hz) en gardant une puissance moyenne constante, et similaire à celle utilisée en mode continu de 1500 W et des pressions dans la gamme 25 – 70 Torr. La première constatation figure dans le changement de volume du plasma, conséquence de la puissance crête élevée dans le cas du régime pulsé, donc il est proportionnel au rapport cyclique. Deuxièmement, la différence de température du substrat entre les deux régimes, elle est de 100°C plus faible dans le cas du mode pulsé à 50 % de rapport cyclique, et diminue jusqu'à 50°C à 90 % de rapport cyclique. Selon les auteurs, dans le cas du régime pulsé, la pression doit être ajustée (augmentée avec la diminution du rapport cyclique) afin de maintenir un volume constant. En effet, l'augmentation de la pression conduit forcément à une augmentation de densité de puissance et de densité de l'hydrogène moléculaire et par conséquent une augmentation de densité de H-atomique et du radical méthyle à la surface, conduisant enfin à une vitesse de croissance plus élevée avec une qualité chimique comparable.

IV.3.2. Stratégie d'optimisation des paramètres temporels

A l'issue du travail effectué par *De Poucques*, précédé par *Chatei* sur l'optimisation des paramètres temporels d'un plasma pulsé micro-onde afin d'améliorer le procédé de

croissance des couches minces de diamant dans le petit réacteur tubulaire [Chatei 1997] & [DePoucques 2000], nous avons étendu cette étude vers le grand réacteur en couplant en même temps des fortes puissances. Cette étude vise dans un premier temps à une comparaison entre des résultats obtenus d'un côté en plasma permanent et de l'autre côté en plasma pulsé, et d'autre part, une comparaison entre nos résultats en mode pulsé (dans le réacteur métallique à forte puissance) et ceux obtenus par *De Poucques et al* à faible puissance dans le réacteur tubulaire.

Notre travail par la suite a consisté à rechercher les temps caractéristiques de décharge et de post-décharge pour lesquels nous obtenons un meilleur compromis entre les propriétés des couches et le taux de croissance. L'étude a donc été effectuée selon une stratégie concernant les paramètres suivants :

- La fréquence de modulation f_r
- Le rapport cyclique α
- La durée de post-décharge t_{pd} en maintenant une durée de décharge constante

Afin de trouver les meilleurs paramètres temporels correspondant aux meilleures propriétés physico-chimiques des films, l'étude initiale a porté tout d'abord sur l'effet de la fréquence et du rapport cyclique dans les mêmes conditions considérées auparavant comme optimales dans le réacteur tubulaire. Ensuite, en fonction de ces résultats, nous avons testé l'effet de la durée de la post-décharge uniquement sur les propriétés des films en utilisant une durée de décharge constante. Des études de diagnostics ont contribué au choix de cette durée en se basant sur des hypothèses et des résultats confirmés par de nombreux auteurs. Cette étude nous permet de trouver le nouveau rapport cyclique optimal avec la fréquence optimale déduite précédemment.

En ce qui concerne l'interprétation des résultats trouvés sur la pureté du diamant et la vitesse de croissance, nous avons cherché à établir des corrélations entre les propriétés des films (qualité et vitesse de croissance) et l'évolution temporelle de différentes espèces actives responsables en partie de la croissance.

IV.3.3. Etude de l'effet des paramètre temporels

Comme les mécanismes de création et de perte de différentes espèces dans le plasma sont variés, les paramètres temporels tels que la fréquence et le rapport cyclique, autrement dits les temps caractéristiques de la décharge d'un côté et de la post-décharge d'un autre côté, vont jouer sur les constantes de temps de chaque espèce. Par conséquent

les périodes pendant lesquelles la réactivité du plasma et en particulier l'interaction plasma-surface, ou les échanges thermiques et de matière vont énormément varier.

IV.3.3.1. Effet de la fréquence (taux de répétition)

Le rapport cyclique a été fixé durant toute cette série d'étude à 50 %. La concentration du méthane choisie durant le procédé de croissance est de 1,5 %. Ce pourcentage d'après les résultats obtenus en mode permanent favorise la vitesse de croissance tout en maintenant une qualité raisonnable des films. En outre, les conditions de dépôt étaient 2500 W de puissance de 120 Torr de pression et 325 sccm de débit total du gaz.

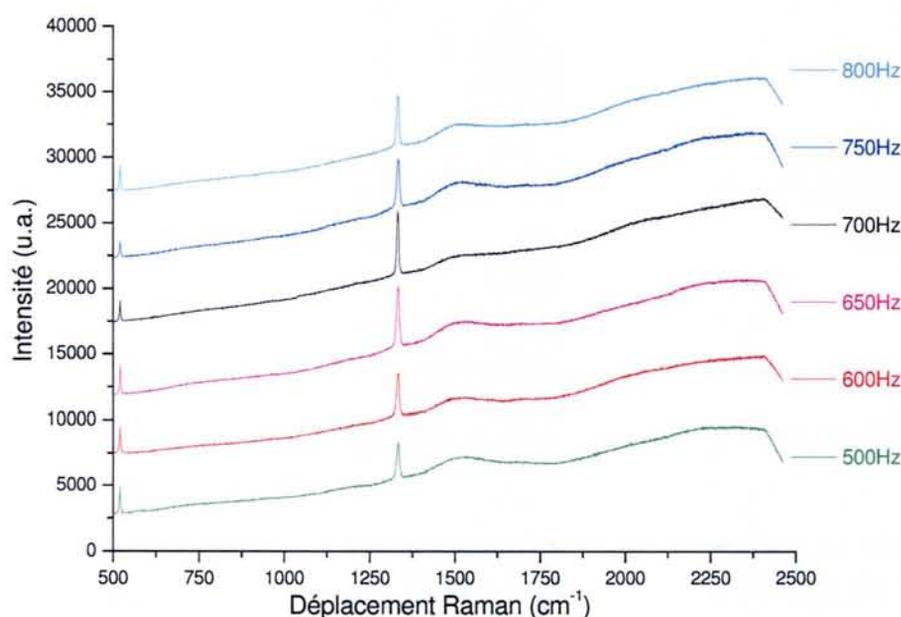


Figure IV-10 : Spectres Raman des films de diamant élaborés dans un plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ pour différentes fréquences: $\alpha = 50\%$, 1,5 % de CH_4 , $\langle P_w \rangle = 2500\text{ W}$, $P_r = 120\text{ Torr}$.

Les résultats d'analyse Raman pour des échantillons traités à des fréquences variant de 500 à 800 Hz sont montrés sur la figure IV-10. L'ensemble des spectres présente une allure presque identique pour toutes les fréquences, sauf une remarquable évolution de l'intensité du pic du premier ordre du diamant situé à 1332 cm^{-1} et de la tête de bande G centrée autour 1520 cm^{-1} . La fréquence de 700 Hz montre un meilleur rapport d'intensités du pic du diamant (sp^3) et de la tête de bande vibrationnelle G.

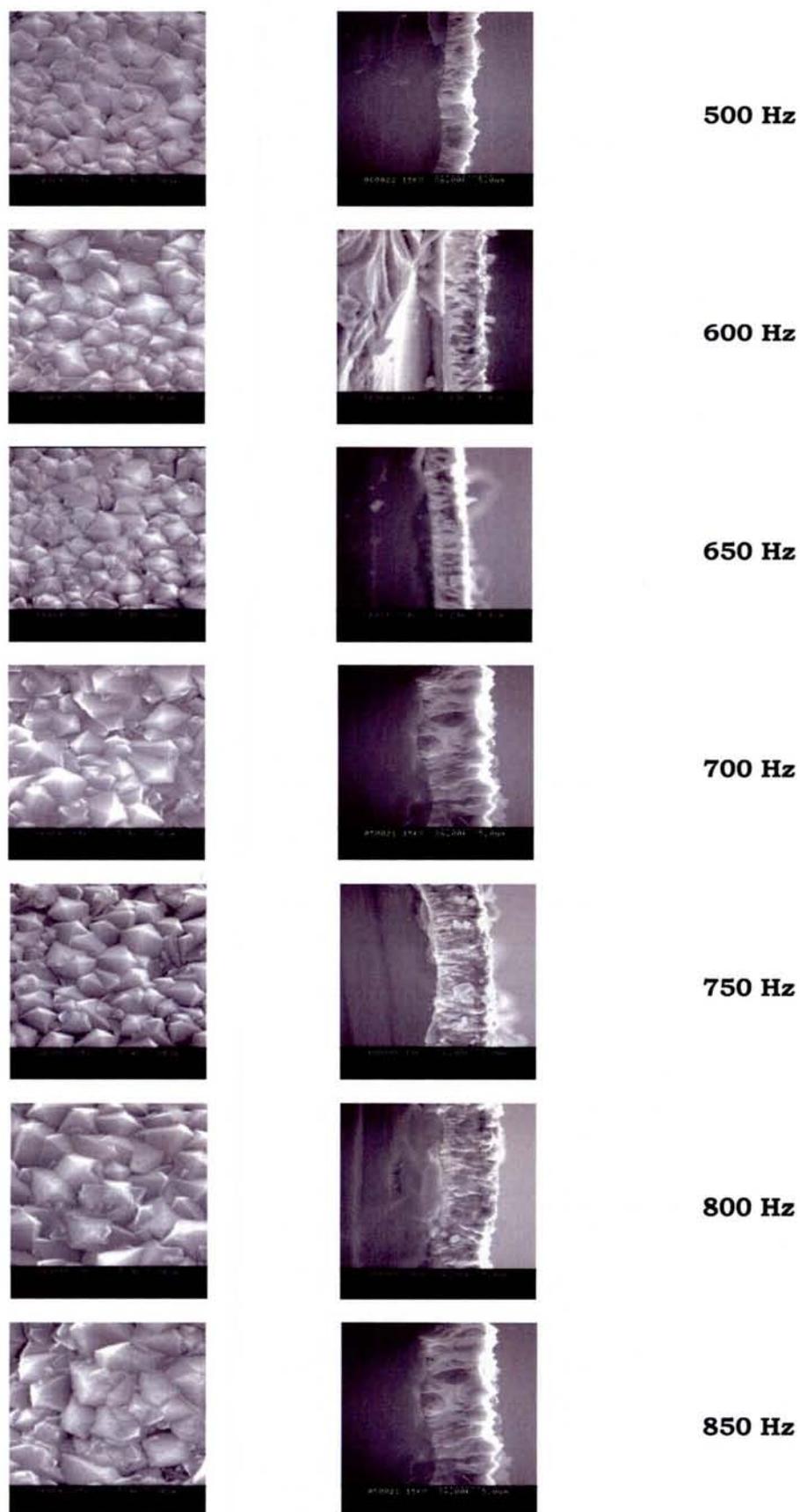


Figure IV-11 : Photos d'Analyse MEB des films diamant après 4 heures de dépôt par MPACVD en fonction de la fréquence CH_4-H_2 . (1,5 % CH_4 , $\langle P_w \rangle = 2500$ W et $P_r = 120$ Torr, $\alpha = 50$ %)

Les résultats d'analyse effectués par microscopie MEB pour les mêmes échantillons traités à des fréquences variant de 500 à 850 Hz sont montrés dans la figure IV-11, sur la face de croissance et sur la tranche des échantillons. Nous pouvons observer l'évolution de l'épaisseur des films avec la fréquence, ainsi que leur morphologie (les tailles des cristallites et la présence ou l'absence de la germination secondaire). L'épaisseur des films dépend de la fréquence, il prend des valeurs comparables à partir de la fréquence 700 Hz et plus. Les photos sur la face de croissance montrent un film plus net sans germination secondaire à 700 Hz.

La figure IV-12 représente l'évolution de la vitesse de croissance et du facteur de qualité pour des films de diamant réalisés dans les mêmes conditions de pression et de puissance, en fonction de la fréquence.

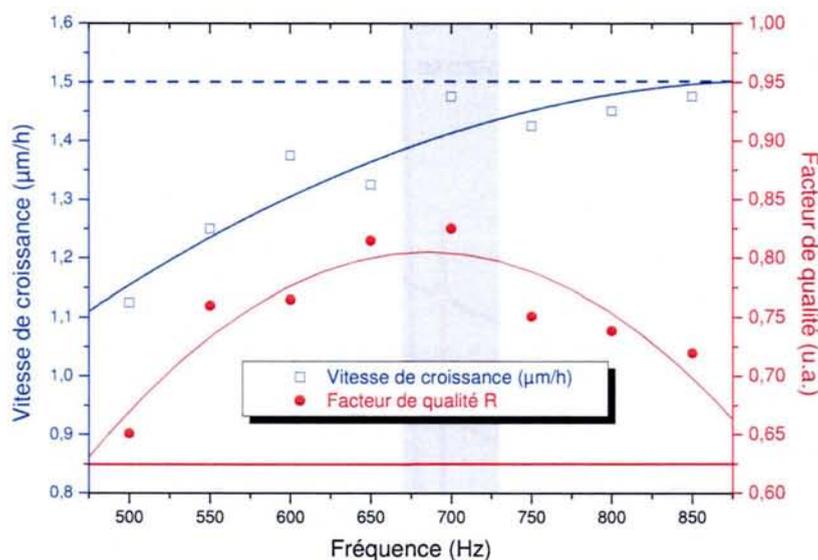


Figure IV-12 : Evolution de la vitesse de croissance et du facteur de qualité Raman en fonction de la fréquence (1,5 % CH₄, Pr = 120 Torr, <Pw> ≈ 2500 W, α = 50 %)

Nous constatons que la vitesse de croissance (en bleu) a tendance à augmenter avec la fréquence. Cependant, elle est toujours inférieure à celle du mode continu (ligne discrète bleue). Cela s'explique en considérant le temps d'exposition de la surface de l'échantillon à la phase de décharge. La vitesse de dépôt est mesurée sur la durée totale du traitement alors qu'en régime pulsé, le temps d'exposition au plasma est moitié moindre (rapport cyclique de 50 %) par rapport à un traitement réalisé en continu. On constate alors, qu'à durée d'exposition identique, la vitesse de croissance est plus importante en régime pulsé qu'en régime continu. Par contre, le facteur de qualité en

fonction de la fréquence présente un optimum autour de 700 Hz; il est toujours supérieur à celui obtenu en mode continu.

IV.3.3.2. Effet du rapport cyclique

Tout d'abord, il va falloir choisir une fréquence donnée pour laquelle nous réaliserons nos études concernant l'effet du rapport cyclique sur les caractéristiques des films, comme sur leur épaisseur. Le choix s'est fixé pour une fréquence de 500 Hz, cette valeur est inspirée des travaux de *De Poucques* et *Chatei* sur le petit réacteur tubulaire. D'autres auteurs se sont également prononcés pour que cette fréquence soit optimale dans leurs configurations particulières [Noda 1994], [Hatta 1996], [Chatei 1997] & [DePoucques 2000].

Sur la figure IV-13, des spectres Raman pour des rapports cycliques allant de 50 à 80 % sont présentés, nous constatons immédiatement que le pic du premier ordre du diamant (centré à 1332 cm^{-1}) est plus intense pour les rapport cycliques de 60 % et 70 %.

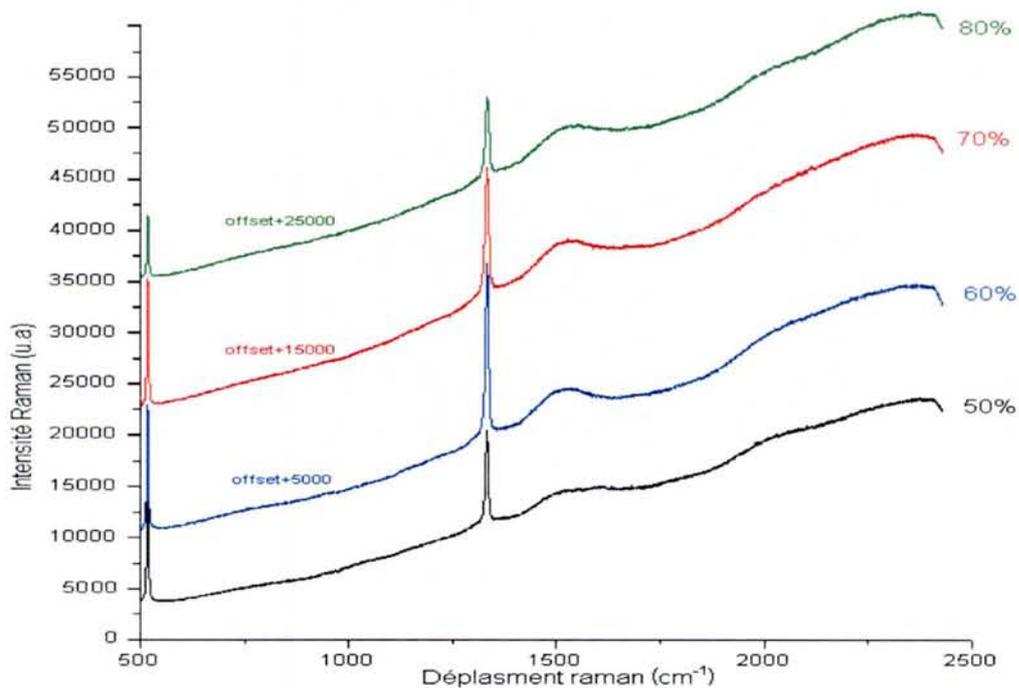


Figure IV-13 : Spectre Raman pour des échantillons réalisés en fonction du rapport cyclique: 1,5 % CH_4 , $P_r=120$ Torr, $\langle PW \rangle \approx 2500$ W, $f_r=500$ Hz

Le calcul du facteur de qualité et l'estimation de la vitesse de croissance pour ces films conduisent aux résultats présentés dans la figure IV-14. Nous constatons que le facteur de qualité présente un optimum pour un rapport cyclique de 60 %. La vitesse de croissance n'évolue plus à partir des rapports cycliques supérieurs à 60 %, et elle garde la même valeur proche de celle obtenue en mode continu.

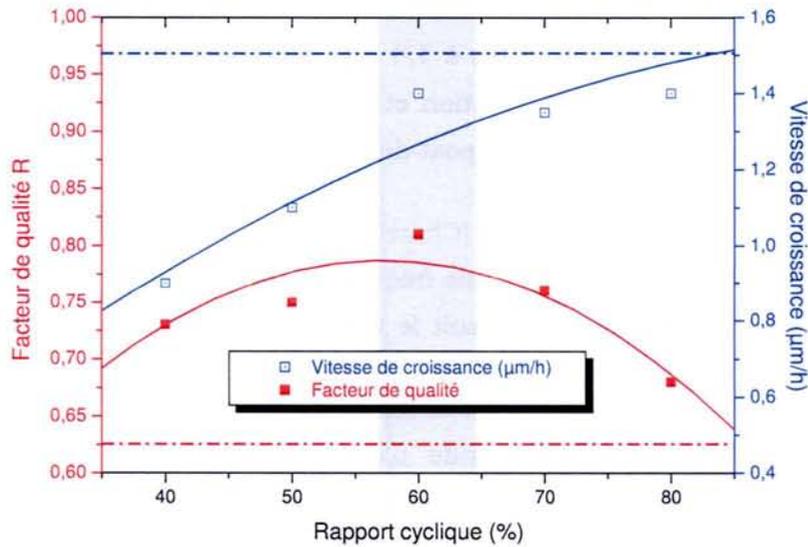


Figure IV-14 : Evolution du facteur de qualité et de la vitesse de croissance en fonction du Rapport cyclique: 1,5 % CH_4 , $P_r = 120$ Torr, $\langle P_w \rangle \approx 2500$ W, $f_r = 500$ Hz

La figure IV-15 présente l'évolution du facteur de qualité et de la vitesse de croissance en fonction du rapport cyclique en fixant la fréquence à 715 Hz. Nous verrons plus tard dans ce chapitre, la raison du choix d'une telle fréquence. Le rapport cyclique optimal pour lequel le facteur de qualité présente un maximum est compris entre 70 et 80 %. Pour des raisons technologiques (stabilité du plasma, puissance crête limitée à 6 kW), nous n'avons pas la possibilité d'effectuer des études pour des rapports cycliques inférieurs à 40 %, ainsi que pour des fréquences inférieures à 500 Hz.

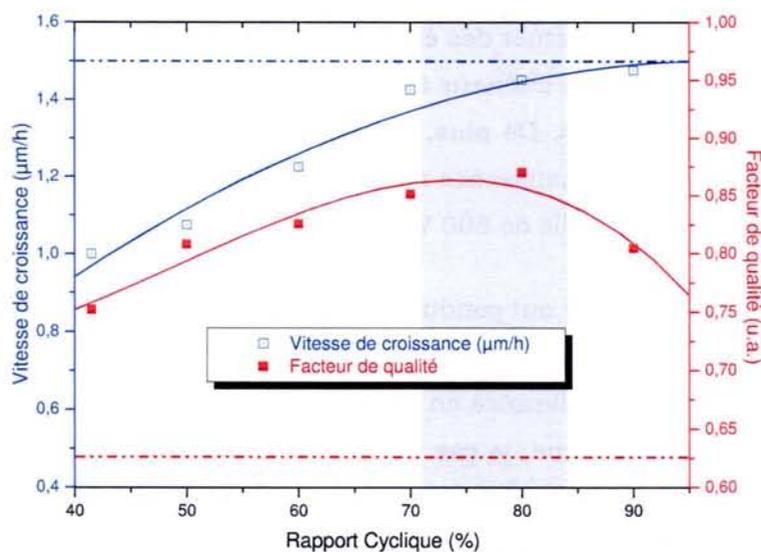


Figure IV-15 : Evolution du facteur de qualité et de la vitesse de croissance en fonction du Rapport cyclique: 1,5 % CH_4 , $P_r = 120$ Torr, $\langle P_w \rangle \approx 2500$ W, $f_r = 715$ Hz

Il est clair que les résultats en fonction du rapport cyclique obtenus pour une fréquence de 500 Hz sont différents de ceux à 715 Hz, pour une simple raison, qui est la durée d'une période qui passe de 2 ms à 1,4 ms. Cela influence les processus variants dans le temps responsables de la création et la relaxation des espèces actives pour le dépôt dans la décharge comme dans la post-décharge.

Cependant des études antérieures [Chatei 1997*] et [DePouques 2000] ont mis en évidence un optimum de qualité pour une fréquence de 500 Hz et un rapport cyclique de 50 %. Bien que le type de traitement soit le même, c'est-à-dire dépôt CVD assisté par plasma micro-onde, les différences entre nos études et les leurs sont nombreuses :

- Le mode d'excitation micro-onde n'est pas le même - mode guide d'onde résonant pour le réacteur tubulaire (TE_{10}) et mode cavité résonante (TM_{01}) pour le nôtre.
- Les dimensions du réacteur tubulaire sont très petites devant celles du réacteur métallique, on passe de 50 mm à 280 mm de diamètre. Donc les processus de perte sont différents, car la distance entre le plasma et les parois modifie partiellement ou totalement les mécanismes de recombinaison des espèces.
- Les conditions de dépôt étaient de l'ordre de 300 W de puissance moyenne et de 60 Torr de pression totale. Actuellement la puissance micro-onde est multipliée par un facteur 8 ou 9 alors que la pression est doublée, ce qui modifie le paramètre de diffusion .
- Et finalement , les limitations technologiques de notre générateur pulsé, qui rendent impossible la comparaison directe avec leurs résultats, car nous n'avons pas la possibilité d'effectuer des études pour des fréquences inférieures à 500 Hz ou un rapport cyclique inférieur à 40 %, en raison de l'instabilité de la décharge au delà de ces valeurs. De plus, il faut ajouter le fait que la post-décharge ne correspond pas à une puissance micro-onde injectée nulle, mais il reste toujours une puissance résiduelle de 600 W.

Des études du même genre ont conduit à des résultats plus au moins différents, tout d'abord *Khachan et al* [Khachan 1999-2000] ont étudié l'effet du rapport cyclique et de la fréquence sur le taux de croissance en utilisant un plasma micro-onde pulsé dans un réacteur de type cavité résonante, le gaz utilisé est un mélange CH_4-H_2 (0,6 % de CH_4), une puissance crête de 960 W et une pression de 40 Torr. Leur résultats indiquent que le taux de croissance est proportionnel à la fréquence jusqu'à une limite de 2 kHz où il atteint une valeur constante. En travaillant avec une fréquence de 200 Hz, le taux de croissance reste comparable pour des rapports cycliques entre 30 et 100 %, sachant que

l'importance est donnée à la valeur crête de la puissance et non à la puissance moyenne. De plus les échantillons de diamant ont été réalisés pour des durées de croissance différentes, sauf le temps d'exposition au plasma qui reste constant, soit 1 heure de dépôt dans un plasma continu (100 % de rapport cyclique) pour 13 heures et 20 minute dans un plasma pulsé avec 30 % de rapport cyclique. Ces résultats sont très contestables, car la puissance moyenne n'est pas la même pour chaque traitement et les températures du dépôt évoluent forcément de 720°C à 970°C, la conséquence est que l'effet de la température est compensée par la durée totale du dépôt. Les enjeux technologiques et économiques principaux de l'optimisation de la croissance résident dans la possibilité de produire des bonnes couches du diamant avec les caractéristiques requises pendant un temps réduit. Néanmoins, les auteurs déduisent de leur interprétation (bien que nullement concluante) que le dépôt du diamant a lieu principalement pendant la phase de décharge. La qualité des films quant à elle dépend selon eux du rapport cyclique, et l'intensité de la tête de bande G centrée à 1520 cm^{-1} décroît avec l'augmentation du rapport cyclique. Les résultats du calcul effectué par les mêmes auteurs utilisant le modèle cinétique proposé par *Tachibana et al* [Tachibana 1984] confirment l'effet de la fréquence sur le taux de croissance. Les densités moyennes calculées des espèces CH, CH₃ et C₂ augmentent avec la fréquence et convergent vers une limite supérieure pour 5 kW.

IV.3.3.3. Effet de la durée de la post-décharge

Comme nous avons montré dans le chapitre III que la phase de décharge et la phase de post-décharge agissent séparément sur les cinétiques des différentes espèces, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la durée de post-décharge indépendamment de la phase de décharge.

Pour ce faire, nous avons fixé la durée de la décharge à 1 ms et nous avons fait varier la durée de la post-décharge en maintenant une puissance micro-onde moyenne constante comme indiqué sur le tableau III-1 dans le chapitre précédent. Les résultats d'analyse par microscopie électronique à balayage sont présentés sur la figure IV-16.

Les images MEB réalisées sur la tranche, montrent clairement la dépendance sur l'épaisseur (donc la vitesse de croissance) de la durée de post-décharge. La réalité de la diminution de l'épaisseur des films en augmentant le temps de post-décharge nous prouve que le dépôt de diamant se fait essentiellement pendant la phase de décharge, donc elle est proportionnelle au temps total d'exposition de l'échantillon au plasma.

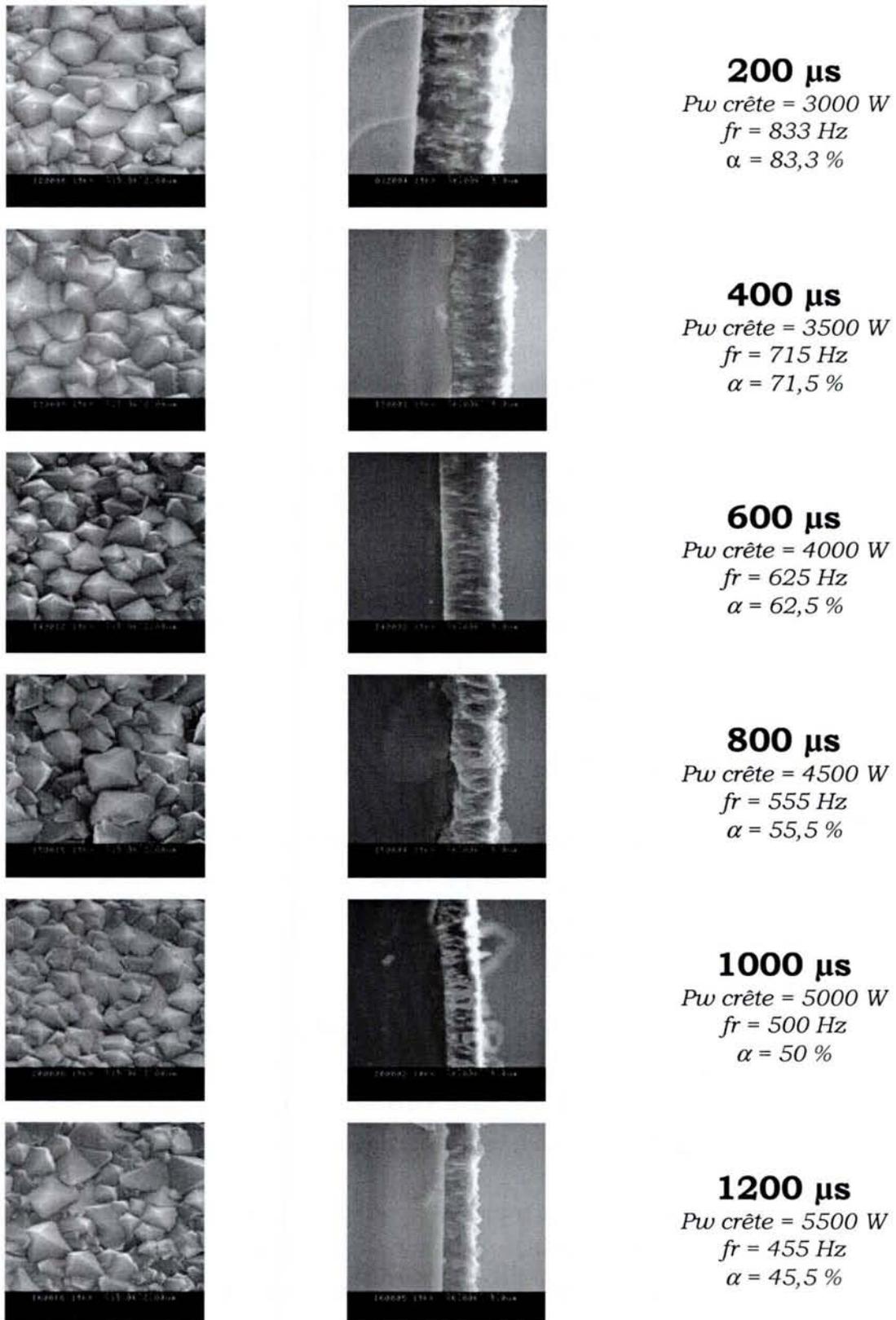


Figure IV-16 : Photographies MEB de la surface et de la tranche des échantillons en fonction du temps de post-décharge, 1,5 % CH₄, Pr = 140 Torr, <Pw> = 2500 W, T_d = 1 ms

Des images MEB réalisées sur la face de croissance, nous observons une dégradation de la morphologie des films (attribuée à la présence de la germination secondaire) pour des durées de post-décharge supérieures à 600 μs .

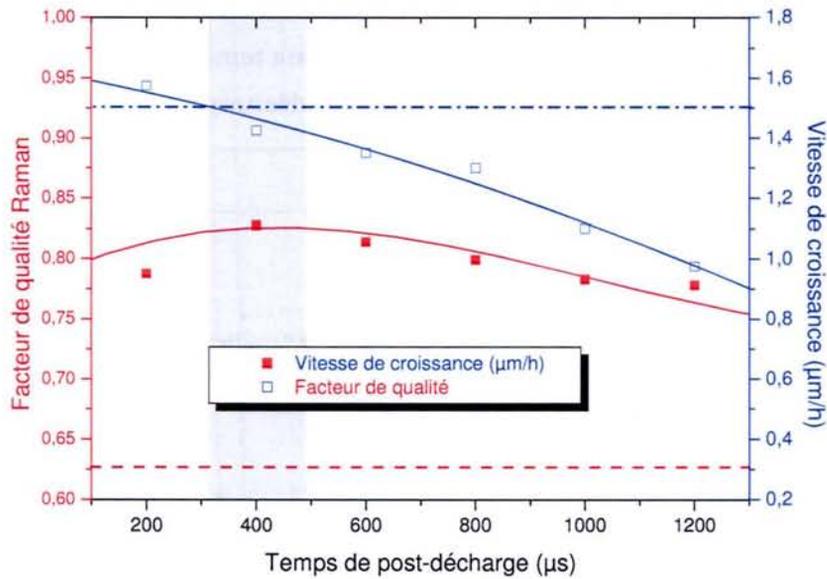


Figure IV-17 : Evolution du facteur de qualité et de la vitesse de croissance en fonction du temps de post décharge: (1,5 % CH_4 , $P_r = 120$ Torr, $t_d = 1$ ms)

Les résultats d'évaluation de la vitesse de croissance par analyse MEB, ainsi que le calcul du facteur de mérite déduit à partir des spectres Raman sont présentés sur la figure IV-17. Le facteur de mérite est bien optimal pour les couches réalisées avec une durée de 400 μs de post-décharge ($t_{pd} = 600$ μs présente aussi un bon compromis qualité/vitesse du dépôt), sans trop affecter la vitesse de croissance qui est voisine à celle du mode continu. Les constantes de temps choisies après ces séries d'étude sont alors 1ms de décharge et 40 μs de post-décharge. Cela correspond à une fréquence de 715 Hz et un rapport cyclique environs 70 %.

IV.4. Corrélations entre les caractéristiques des films et les paramètres de dépôt

Dans le but de comprendre les processus de base qui gouvernent les différentes contributions sur le dépôt, des études spectroscopiques de la phase gazeuse dans les mêmes conditions de la croissance ont été réalisées. Ces études visent notamment à expliquer l'influence de certains paramètres temporels de la décharge, en particulier le temps de relaxation des espèces dans la post-décharge sur les propriétés des films et à trouver des corrélations entre la qualité des films déposés et les paramètres de gestion du réacteur, permettant enfin, un contrôle meilleur du procédé.

IV.4.1. Corrélation avec la densité de l'hydrogène atomique

Dans le chapitre précédent, nous avons effectué une estimation du gain d'hydrogène atomique en mode pulsé par rapport au mode continu pour différentes conditions temporelles. Nous allons maintenant comparer l'évolution du gain des atomes d'hydrogène avec l'évolution du facteur de qualité pour les conditions temporelles étudiées, c'est-à-dire, la fréquence, le rapport cyclique et la durée de la post-décharge [Figure IV-18].

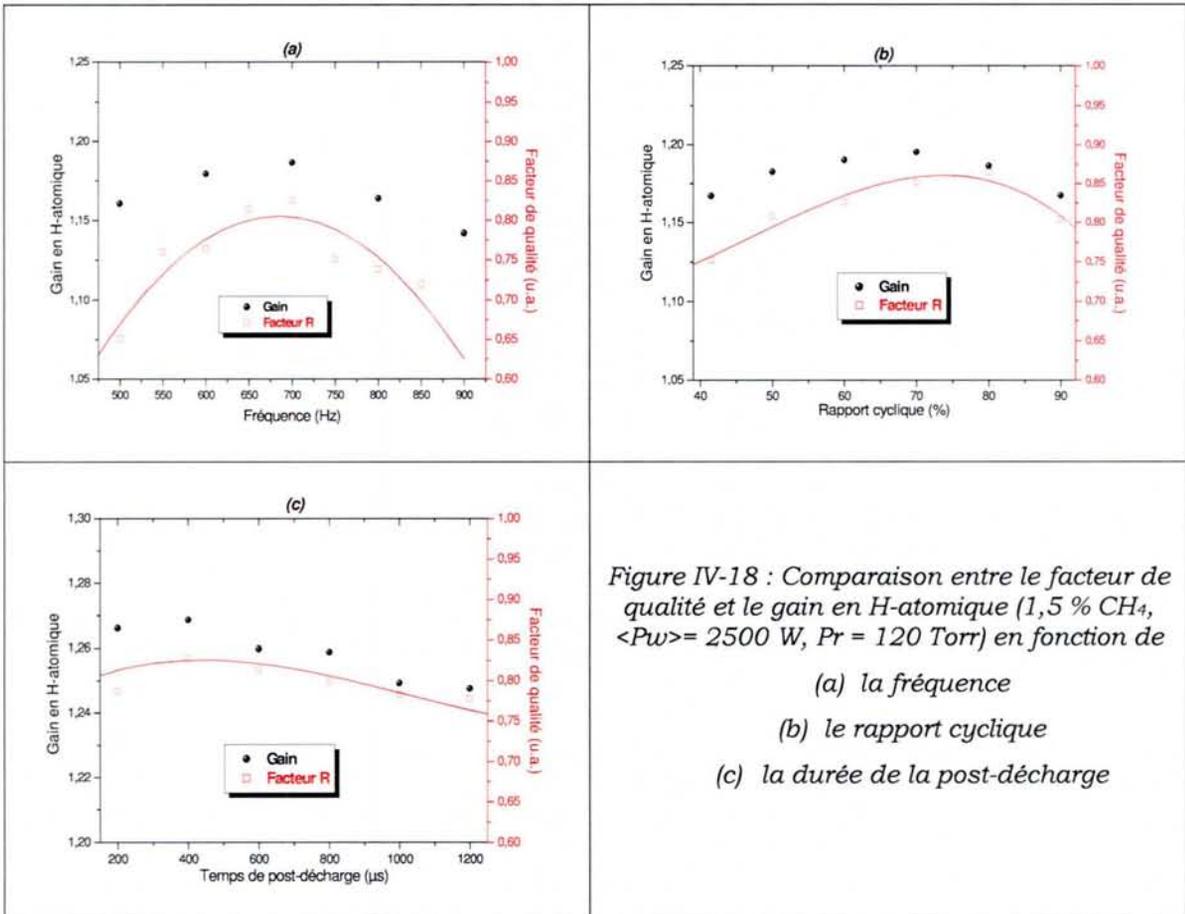


Figure IV-18 : Comparaison entre le facteur de qualité et le gain en H-atomique (1,5 % CH₄, <P_w>= 2500 W, Pr = 120 Torr) en fonction de
 (a) la fréquence
 (b) le rapport cyclique
 (c) la durée de la post-décharge

Mis à part l'étude en fonction du rapport cyclique où nous mesurons un gain optimal à 70 % alors que le meilleur facteur de qualité se trouve à 80 % [Figure IV-18-b], les trois figures IV-18 montrent une évolution similaire et une bonne corrélation entre le facteur de qualité R et le gain en H-atomique par rapport au mode continu.

IV.4.2. Interprétation des résultats obtenus par la technique TDP

Comme nous l'avons conclu à l'issue du chapitre III, la figure III-20 permet de valider les mesures sur la raie H_α obtenues par la technique TDP. L'évolution temporelle de cette même raie dans la post-décharge obtenue par LIF présente presque la même allure, c'est à dire, une décroissance rapide au début de la post-décharge, suivie par une décroissance

moins rapide [DePouques 2001]. Une fois cette technique validée, nous l'avons utilisée pour étudier l'évolution temporelle des autres espèces influentes dans le procédé, à savoir les radicaux CH (431,4 nm) et C₂ (516,5 nm). Nous avons présenté l'évolution temporelle de ces espèces étudiées par TDP à différents instants de la post-décharge. L'intérêt de cette étude est fondamental, car des processus réactionnels différents persistent dans la post-décharge et les densités des espèces actives varient donc différemment, ce qui permet de choisir les conditions expérimentales conduisant à des films présentant les meilleures propriétés. Nous pouvons ainsi optimiser les paramètres temporels de sorte que la concentration de C₂ (précurseur du carbone sp²) soit minimum, celles de CH (précurseur du carbone sp³) et de l'hydrogène atomique soient suffisantes pour obtenir des films de diamant présentant le meilleur compromis entre la qualité et la vitesse de dépôt.

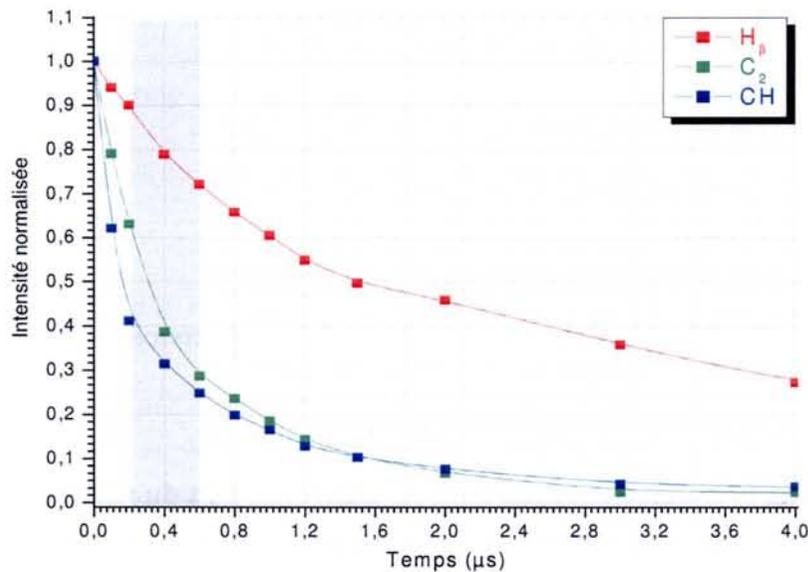


Figure IV-19 : Evolution des intensités normalisées des raies H_β, CH et C₂ dans la post décharge: Plasma CH₄-H₂ avec 1,5 % CH₄, Pr = 120 Torr, <Pw> = 2500 W, t_d = 28 ms et t_{pd} = 12 ms)

La figure IV-19 présente l'évolution temporelle des intensités normalisées des raies H_β, CH et C₂ dans l'intervalle 0 – 4 ms dans la post-décharge. Notons que cette courbe n'est qu'une partie déduite de la courbe présentée dans la figure III-14, et que nous avons soustrait le bruit de fond pour chaque intensité avant normalisation. La zone délimitée par la bande ombrée dans la courbe et qui couvre un intervalle de temps compris entre 200 et 600 μs, correspond aux meilleurs résultats d'optimisation de la croissance, qui fournissent un bon compromis entre la qualité chimique des films de diamant et le taux de croissance.

IV.4.3. Définition des paramètres d'optimisation

La comparaison entre la caractérisation des échantillons (MEB et micro-Raman) et l'étude des plasmas (LIF, OES & TDP), nous a permis d'estimer l'influence des concentrations relatives des espèces réactives $[H]$, $[CH]$ et $[C_2]$ inspirées des résultats de mesure d'intensités par la technique TDP sur l'épaisseur (E) et la qualité (Q). Nous allons définir alors, deux paramètres d'optimisation d'une manière différente à celle déjà suggéré par *De Poucques et al* [DePoucques 2000], ou *Goodwin et al* grâce à un modèle chimique de surface [Goodwin 1993] utilisé plus tard par *Gorbachev et al* [Gorbachev 2001].

$$E \propto A \frac{[CH_3]_{surf} \cdot [H]_{surf}}{B + [H]_{surf}} \quad [\text{Goodwin 1993}]$$

$$Q \propto \frac{[H][CH]}{[C_2]} \quad \text{et} \quad E \propto \frac{a[C_2] + b \frac{[CH]}{[C_2]}}{[H]} \quad [\text{DePoucques 2000}]$$

$$E \propto \frac{[CH_3]_{surf} \cdot [H]_{surf}}{3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} + [H]_{surf}} \quad [\text{Gorbachev 2001}]$$

Goodwin a par ailleurs proposé une expression reflétant la concentration de défauts des films, de type sp^2 , sous la forme suivante : $X_{def} \propto \frac{E}{[H]_{surf}^2}$

Comme nous ne connaissons pas pour le moment la part du radical de méthyle CH_3 , et qu'en plus nous nous intéressons aussi au radical C_2 , nous proposons une approche empirique d'estimation qui résume les résultats du diagnostic par la technique TDP en examinant l'évolution des intensités normalisées des espèces dans la post-décharge :

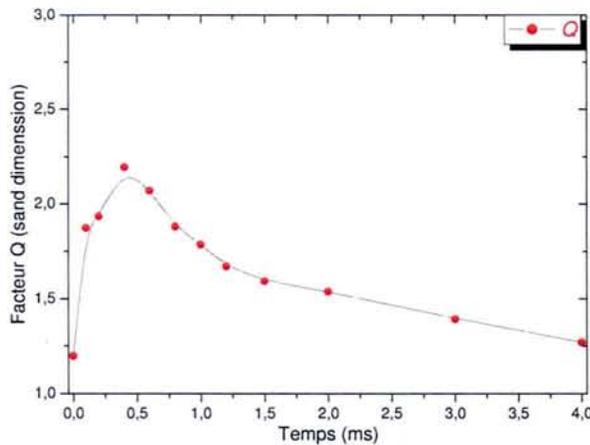
- $Q \propto \frac{(1 - b \cdot [C_2])}{(1 - a \cdot [H]) \cdot (1 - c \cdot [CH])}$ qui est proportionnel à la décroissance de $[C_2]$

(image de $[C_2H_y]$ soupçonné être responsable du dépôt de carbone sp^2), donc favorable à la pureté du diamant.

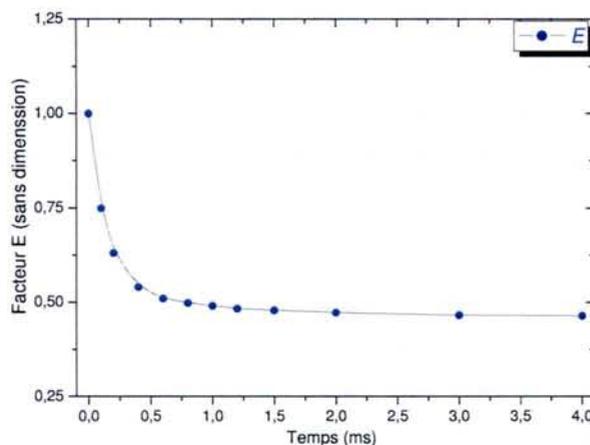
- $E \propto \frac{(1 - a' \cdot [H])}{(1 - b' \cdot [C_2]) \cdot (1 - c' \cdot [CH])}$ qui est proportionnel à la décroissance de $[H]$

l'agent principal de la gravure, surtout pour les phases de carbone sp^2 , donc favorable à la croissance.

Les concentrations relatives des espèces dans la post-décharge sont supposées être proportionnelles aux intensités normalisées telles que présentées sur la figure IV-19. Elle sont normalisées par rapport à leurs valeurs à la fin de la décharge, (c'est à dire : à l'instant $t = 0$ dans la post-décharge). Comme ces concentrations au cours de la post-décharge sont en baisse, les facteurs a, b, c et a', b', c' sont à déterminer.



$$Q = \frac{(1 - [C_2])}{2 \cdot (1 - 0,75 \cdot [H]) \cdot (1 - 0,5 \cdot [CH])}$$



$$E = \frac{(1 - 0,25 \cdot [H])}{2 \cdot (1 - 0,5 \cdot [C_2]) \cdot (1 - 0,5 \cdot [CH])}$$

Figure.IV-20 : Estimation spectroscopique de l'évolution des paramètres d'optimisation dans la post-décharge (a) Q facteur favorable à la pureté du diamant (b) E facteur favorable à la croissance du film

Nous présentons sur la figure IV-20, une estimation de l'évolution de ces paramètres dits d'optimisation, dans la post-décharge, à partir des études spectroscopiques par la technique TDP. Il est évident qu'il s'agit d'une approche qui ne donne que des tendances quant à la variation de la qualité et de l'épaisseur issue de nos différentes études

d'élaboration et de caractérisation des films d'un côté et de caractérisation du plasma pulsé de l'autre côté.

Le meilleur compromis est donc compris dans l'intervalle entre 400 μs et 600 μs après l'extinction de la décharge, c'est-à-dire un écart favorable de concentration d'espèces entre $[CH]$ et $[C_2]$ avec une concentration de l'hydrogène atomique encore suffisante dans la post-décharge afin de continuer à nettoyer la surface des phases graphitiques et du carbone amorphe.

IV.5. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre consistent essentiellement dans l'optimisation de la croissance de films de diamant et par la mise en évidence, tout d'abord, du gain sur la vitesse de croissance et ensuite sur la qualité, apporté par un fonctionnement à forte puissance en plasma permanent. Ainsi en doublant la puissance micro-onde et la pression, on triple le taux de croissance et le facteur de qualité est presque doublé. Ces améliorations peuvent être associées à un plus fort taux de dissociation des molécules.

L'intérêt particulier de ce travail est, en fait, basé sur l'utilisation et la caractérisation des décharges micro-ondes pulsées, nous avons mis en évidence l'intérêt de pulser la décharge dans ce type de procédé pour améliorer essentiellement la qualité chimique des films sans diminuer significativement la vitesse de croissance. A puissance moyenne constante, tous les autres paramètres restant égaux par ailleurs, le régime pulsé permet d'obtenir des films avec un facteur de qualité plus élevé. Ceci est lié à l'augmentation de la densité d'hydrogène atomique en régime pulsé, ce qui assure une élimination plus efficace des phases non diamant du carbone. Par ailleurs, l'optimisation des paramètres temporels, c'est-à-dire les durées optimales de décharge et de post-décharge, a permis de désigner une fréquence de 715 Hz et un rapport cyclique de l'ordre de 70 % pour obtenir le meilleur facteur de qualité, de l'ordre de 0,85 avec une vitesse de croissance proche de 2 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, qui est du même ordre de grandeur que la vitesse de croissance en plasma permanent. Notons à cette occasion que le facteur de qualité est déduit de la spectroscopie Raman. Cette méthode d'analyse est beaucoup plus sensible au graphite qu'au diamant, le rapport des sections efficaces est de l'ordre de 50 en faveur du graphite [Solin 1970]. Un facteur de qualité de 0,85 correspond donc à un film de diamant extrêmement pur.

Si l'on compare ces résultats avec l'étude de la décharge micro-onde pulsée, on peut constater une corrélation très nette entre l'optimum de qualité du film de diamant et le

maximum de densité relative de l'hydrogène atomique. Pour ce qui concerne les concentrations en C_2 considéré comme marqueur du graphite, et en CH, considéré comme marqueur du diamant, elles dépendent nettement du rapport cyclique mais présentent une variation monotone. Il s'agit donc de trouver un compromis entre les concentrations $[H]$, $[CH]$ et $[C_2]$. Nous avons donc, pour éviter une exploration systématique pour optimiser les paramètres de travail, qui peuvent dépendre de la géométrie du réacteur et de nombreux autres paramètres, proposé une approche empirique, basée sur des expressions connues dans la littérature, de croissance de couche du diamant et que nous avons adaptée au cas du plasma pulsé. Cette première approximation empirique des paramètres d'optimisation a le mérite de fournir des corrélations entre les propriétés des films et l'évolution des espèces réactives dans la post-décharge.

Bibliographie IV

- [Anger 1994] E. Anger « *Elaboration de couches minces de diamant par MPACVD* », Paris XIV, 1994.
- [Barrat 1994] S. Barrat, *Thèse de l'institut national polytechnique de Lorraine*, (1994).
- [Bénédic 2000] F. Bénédic, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1* (2000).
- [Bénédic 2003] F. Bénédic, M. Belmahi, O. Elmazria, M. B. Assouar, J. -J. Fundenberger and P. Alnot *Surf. & Coat. Technol.* 176 (2003) 37.
- [Bou 1992] P. Bou, L. Vandenbulcke and R. Herbin, *Diam. & Relat. Mater.* 1 (1992) 933.
- [Chatei 1997] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, *Diam. & Relat. Mater.* 6 (1997) 107.
- [Chatei 1997*] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, *Surf. & Coat. Technol.* 98 (1997) 1013.
- [DePoucques 2000] L. De Poucques, *Thèse de l'Université H. Poincaré, Nancy 1* (2000).
- [DePoucques 2001] L. De Poucques, J. Bougdira, R. Hugon, G. Henrion and P. Alnot, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 34 (2001) 896.
- [Gicquel 1994] A. Gicquel, E. Anger, S. Farhat, K. Hassouni, Y. Breton, C.O. Scott, M. Lefebvre, M. Pealat, *Club "Couches minces Diamant"*, Arc et Senans France, 1994.
- [Goodwin 1993] D.G. Goodwin, *J. Appl. Phys.* 74/11 (1993) 6888.
- [Gorbachev 2001] A.M. Gorbachev, V.A. Koldanov, A. L. Vikharev, *Diam. & Relat. Mater.* 10 (2001) 342.
- [Khachan 1999] J. Khachan and D. Gardner, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6575.

- [Khachan 2000] J. Khachan, B. W. James, A. Marfoure, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2973.
- [Lamara 2003] T. Lamara, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Bénédic, G. Henrion, M. Rémy, *Surf. & Coat. Technol.* 174-175 (2003) 784.
- [Lamara 2003*] T. Lamara, M. Belmahi, G. Henrion, J. Bougdira, M. Rémy, *Colloque IEACM-I, Nancy, France (2003)* 88.
- [Lang 1996] T. Lang, J. Stiegler, Y. Von Kaenel, *E. Blank Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 1171.
- [McCauley 1994] T.S. McCauley, Y.K. Vohra, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 5046.
- [Nemanich 1988] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Schroder, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 1783.
- [Obraztsova 1995] E.D. Obraztsova, K.G. Korotushenko, S.M. Pimenov, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.I. Konov, E.N. Loubnin, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 827.
- [Silva 1998] F. Silva, *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Nord, (1998)*.
- [Solin 1970] S.A. Solin and A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B-1* (1970) 1687.
- [Tachibana 1984] K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, *J. Phys. D* 17 (1984) 1727.
- [Wagner 1992] J. Wagner, C. Wild, W. Muller-Sebert, P. Koidl, *Appl. Phys. Lettr.* 61 (1992) 1284.

CHAPITRE V

Réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface à base de diamant

V.1. Introduction

Les dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) sont actuellement largement utilisés en tant que filtres passe-bande et résonateurs dans la gamme de fréquences 100 MHz – 2 GHz. Leur exploitation dans des domaines de la téléphonie mobile et les télécommunications haute fréquence représente une base fondamentale pour la communication numérique et les systèmes du contrôle à distance. Mais ils font également l'objet d'autres applications comme les capteurs de pression, de gaz et de température.

V.1.1. Principe

Les ondes acoustiques de surface sont générées et détectées sur des matériaux piézoélectriques par l'intermédiaire des transducteurs interdigités (IDT) comme le montre la figure V-1.

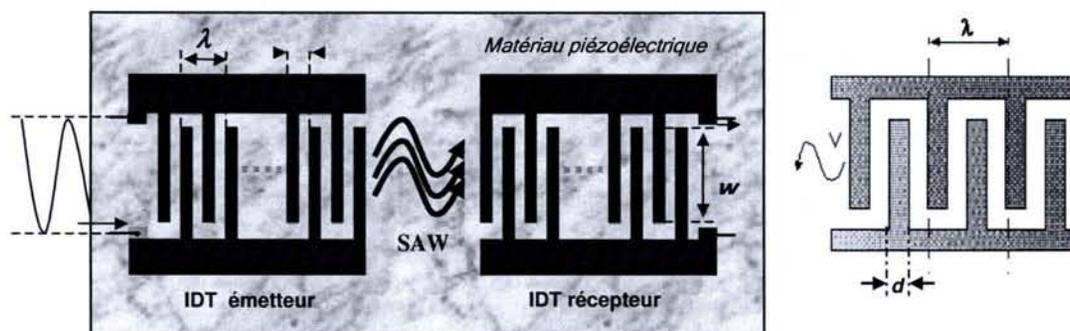


Figure V-1 : Schéma de principe d'un filtre à onde acoustique de surface.

Chaque IDT comprend deux électrodes en forme de peigne. L'application d'une tension électrique entre ces deux électrodes, crée un champ électrique périodique qui engendre des compressions et des dilatations au niveau de la surface. Un champ de déformation est généré dans le cristal piézoélectrique qui produit des ondes acoustiques de surface stationnaires (vibrations). Ces vibrations se propagent à la vitesse du son vers l'extrémité opposée et engendrent, par effet piézoélectrique inverse, une tension qui est la réplique de la tension d'entrée [Royer 1999]. L'effet filtre apparaît dans le fait que seuls sont propagés les signaux ayant une fréquence dans une bande de fréquence (bande passante), centrée sur une fréquence moyenne qui dépend de deux paramètres :

$$f_0 = \frac{v_R}{\lambda} = \frac{v_R}{4 \cdot d} \quad (V-1)$$

(où v_R représente la vitesse de phase de l'onde acoustique de surface de Rayleigh dans le matériau considéré, λ étant la périodicité spatiale des électrodes interdigitées et d la distance entre ces doigts qui est souvent égale à la largeur).

V.1.2. Structures multicouches d'un SAW

Avec des matériaux piézoélectriques conventionnels tels que le quartz, le niobate de lithium (LiNbO_3) ou le tantalate de lithium (LiTaO_3), la vitesse du son varie de 2500 à 4500 m.s⁻¹. Avec une résolution de lithographie classique au micron, la fréquence centrale f_0 du filtre est de l'ordre de 1 GHz. Le quartz était jusqu'à présent considéré comme le meilleur matériau pour satisfaire ces besoins, étant tout d'abord un bon matériau piézoélectrique, mais sa fragilité limite son champ d'application. L'augmentation des exigences en ce qui concerne le transfert de grandes quantités d'informations nécessite des fréquences de travail plus élevées (supérieures à 1 GHz) avec une large bande passante. A cette fin, une des techniques permettant d'augmenter la vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface consiste à déposer un film piézoélectrique sur un substrat permettant une plus grande vitesse de propagation des SAW [Dischler 1998].

Les paramètres requis conduisant à un dispositif SAW travaillant à haute fréquence et avec de bonnes performances sont :

- Une grande vitesse acoustique de surface pour augmenter la fréquence.
- Un grand coefficient de couplage électromécanique K^2 . Ce facteur traduit l'efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et vice-versa. Un coefficient K^2 élevé est souhaitable spécialement pour les filtres SAW avec des larges-bandes et faibles pertes.
- Un faible (voire nul) Coefficient Fréquence-Température TCF, sauf dans le cas des capteurs thermiques. Ce coefficient indique la stabilité de la fréquence centrale avec les variations de température. Selon la structure du dispositif SAW et la nature du matériau piézoélectrique, la fréquence centrale peut subir des déviations en fonction de la température.

V.2. Dispositif SAW à base de diamant

Etant le matériau qui possède la plus grande vitesse de propagation des ondes acoustiques [Hachigo 1998], le diamant CVD est un candidat très prometteur pour les filtres SAW haute fréquence. Notons qu'il n'est pas un matériau piézoélectrique, mais lorsqu'il est combiné avec une couche mince piézoélectrique de type ZnO [Nakahata 1994] ou AlN [Chalker 1999], la conversion électromécanique est assurée afin de pouvoir transformer le signal électrique en une vibration mécanique et vice-versa. L'énergie transmise dépend fortement de l'état de l'interface ainsi que du couplage entre les deux couches actives.

C'est pour ces propriétés que le laboratoire s'est engagé dans cette thématique afin de développer des technologies mettant en œuvre des dispositifs SAW à base de diamant CVD.

V.2.1. Structures multicouches « ZnO/Diamant »

Les matériaux piézoélectriques pouvant être combinés simplement et efficacement avec du diamant sont le nitrure d'aluminium AlN et l'oxyde de zinc ZnO. Ils est important d'étudier leurs propriétés physiques, conjointement avec celles du diamant, afin de prédire les configurations possibles qu'on peut imaginer pour cette structure multicouches. Le tableau suivant indique quelques valeurs des coefficients K^2 et TCF cités dans la littérature pour différentes structures : [Fujii 1997] & [Dischler 1998]:

Tableau V-1 : Quelques structures possibles de dispositifs SAW et leurs caractéristiques

Structures	Vitesse acoustique (m.s ⁻¹)	Vitesse acoustique (m.s ⁻¹)	Coefficient K^2 (%)	Facteur TCF (ppm/°C)
Quartz (ST)	[Yamamoto 1992]	3160	0,12	0
	[Nakahata 1993]	3158	0,16	
ZnO/Saphir	[Nakahata 2003]	5500	4,5	35-43
ZnO/IDTs/Diamant	[Nakahata 2000]	9500	1,5	22-30
	[Lamara 2004]	9696	0,75	
IDTs/ZnO/Diamant	[Nakahata 2003]	7300	0,5	20-30
	[Nakahata 2003]	10500	0,1	
SiO ₂ /ZnO/IDTs/Diamant	[Nakahata 2000]	9000	0,4	0
SiO ₂ /IDTs/ZnO/Diamant	[Nakahata 2000]	10000	1,2	

Le coefficient de couplage électromécanique (K^2) est calculé selon l'équation suivante :

$$K^2 = \frac{\pi^2}{4} \cdot \frac{(v_o - v_c)}{v_o} \tag{V-2}$$

Ici, v_o et v_c sont respectivement les vitesses limites quand les IDTs sont ouverts ou court-circuités.

Considérant les différentes structures présentées dans le tableau et conformément à des études de modélisation associées à des travaux expérimentaux de *Nakhata et al* [Nakahata 1992-1994-2003], le coefficient du couplage (K^2) dans une structure « ZnO/Diamant Silicium » est optimal dans la configuration (b) si on néglige l'effet de TCF, et dans la configuration (d) si le TCF est pris en compte [Figure V-2]. L'addition d'une couche de silice (SiO₂) permet de compenser la déviation de la fréquence avec la température. Il a déjà été montré qu'il est possible de rendre nulle la valeur de TCF dans une structure multicouches. En effet, la silice possède un TCF positif, et peut donc compenser les TCF négatifs de ZnO et du diamant indiqués dans le tableau.

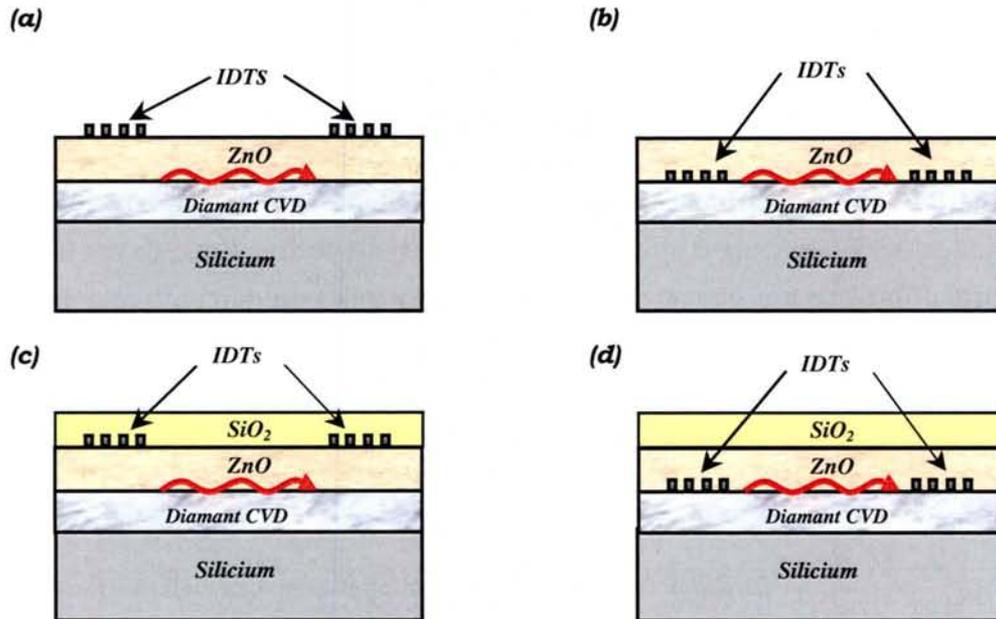


Figure V-2 : Structures possibles d'un filtre SAW à base de multicouches « ZnO/Diamant/Silicium »

V.2.2. Caractéristiques recherchées

Les films de diamant destinés à ce genre d'application doivent répondre à des exigences technologiques spécifiques afin de réaliser des filtres SAW présentant de bonnes performances. Les propriétés physico-chimiques requises sont les suivantes:

- **Une grande résistivité électrique :** Le diamant est un matériau très résistif, et sa résistivité dépend surtout de sa qualité chimique [Elmazria 2000]. Dans le cas où les transducteurs interdigités sont déposés à l'interface « Diamant/Matériau piézoélectrique », une grande résistance électrique est nécessaire pour éviter les courts-circuits et les courants de fuite entre deux doigts voisins des transducteurs interdigités. Ceci peut être obtenu en améliorant la pureté et/ou l'épaisseur des films de diamant (puisque la résistance dépend aussi de l'épaisseur).
- **Une épaisseur conséquente :** La vitesse de phase des ondes acoustiques de surface peut être influencée par le substrat du silicium si l'épaisseur normalisée $kh_{\text{diamant}} < 4$, ainsi que mesurée par Nakahata *et al* [Nakahata 1992]. Nous pouvons alors déduire la profondeur de pénétration des ondes acoustique de surface qui est égale à $\frac{2}{\pi} \lambda$. Afin d'éliminer l'influence du substrat, l'épaisseur de la couche de diamant considérée doit être alors supérieure à $\frac{2}{\pi} \lambda$.

- **Une faible rugosité de surface** : un film de diamant relativement rugueux, trouble le bon fonctionnement d'un filtre SAW. Cette rugosité peut empêcher la génération et la propagation correcte des ondes acoustiques de surface, et cause même un grand obstacle du point de vue technologique, car il est impossible de réaliser des transducteurs interdigités avec des peignes fins. Plusieurs solutions ont été proposées afin d'éliminer ce défaut du diamant CVD.

V.2.2.1. Problème de résistivité

Les résultats publiés par *Elmazria et al* [Elmazria 1999-2000] & [Assouar 2001] à ce sujet montrent à quel point la résistivité du film de diamant dépend du taux d'incorporation de l'azote dans le film. Les auteurs montrent que la résistance des films réalisés dans un plasma $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-N}_2$ ou $\text{CH}_4\text{-H}_2$ diminue globalement avec le contenu d'azote sauf pour des très faibles quantités. Ils expliquent cette augmentation par un effet de compensation du dopage intrinsèque « p » qui existe dans le diamant CVD, attribué à l'adsorption de l'hydrogène [Ravi 1993]. Nous savons que l'addition d'azote au mélange gazeux dans un procédé CVD de diamant augmente la vitesse de croissance, ce comportement a déjà été prouvé auparavant [Muller 1996]. La résistivité est proportionnelle à la résistance pour des films ayant la même épaisseur, donc les épaisseurs des films caractérisés doivent être identiques. Un travail similaire réalisé par *Bénédic et al* [Bénédic 2003] a conduit à la conclusion qu'on peut améliorer, sous certaines conditions, la résistivité du diamant par une optimisation du dopage en azote. La quantité d'azote optimale qu'il faut ajouter au mélange gazeux afin d'améliorer la résistivité dépend de la nature du mélange et d'autres conditions de dépôts. Une résistivité supérieure à $10^9 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ est suffisante pour que le film soit considéré comme un isolant parfait [Nakahata 1992].

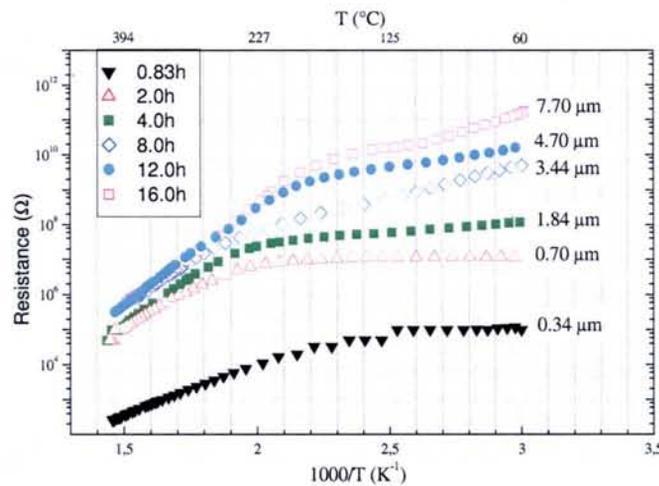


Figure V-3 : Evolution de la résistance des films de diamant avec la température, en fonction du temps de synthèse ; l'épaisseur du film est indiquée pour chaque courbe [Bénédic 2000].

La figure V-3 présente le diagramme d'Arrhenius de la résistance de surface de chaque film de diamant, réalisé grâce à la méthode quatre pointes. Les caractéristiques électriques des films de diamant qui nous intéressent particulièrement sont celles mesurées à température ambiante. Pour ce domaine de température, la résistance varie de $10^5 \Omega$ pour le film le plus mince ($0,34 \mu\text{m}$) à $10^{11} \Omega$ pour le film le plus épais ($7,7 \mu\text{m}$). Pour des films présentant la même qualité chimique (déduite de la valeur constante du facteur de qualité), cette évolution de la résistance ne peut être qu'un effet lié à l'épaisseur des films. Ceci montre que dans le cas de mesures longitudinales, pour des films de même qualité chimique, plus le film est épais plus les courants de fuite à travers le substrat de silicium (matériau plus conducteur que le diamant) sont faibles [Bénédic 2000].

Nos films sont globalement de bonne pureté chimique, dans la suite nous utilisons des films suffisamment épais ($> 8 \mu\text{m}$) pour assurer un isolement de bonne qualité.

V.2.2.2. Problème de rugosité

Le modèle de *Van der Drift* [Figure V.4] illustre le principe de croissance colonnaire du diamant CVD sur silicium et les structures obtenues par cette méthode, ainsi que l'évolution sélective pour des cristaux « cubiques » de diamant orientés aléatoirement, [Van der Drift 1967]. Ceci entraîne l'évolution de la rugosité de la surface du diamant avec l'épaisseur du film, conséquence de l'augmentation de la taille des cristaux. Le paramètre moyen de rugosité R_{rms} pour les échantillons analysés est déterminé soit par profilométrie, soit par microscopie à force atomique en moyennant les résultats obtenus à différents endroits de la surface du film.

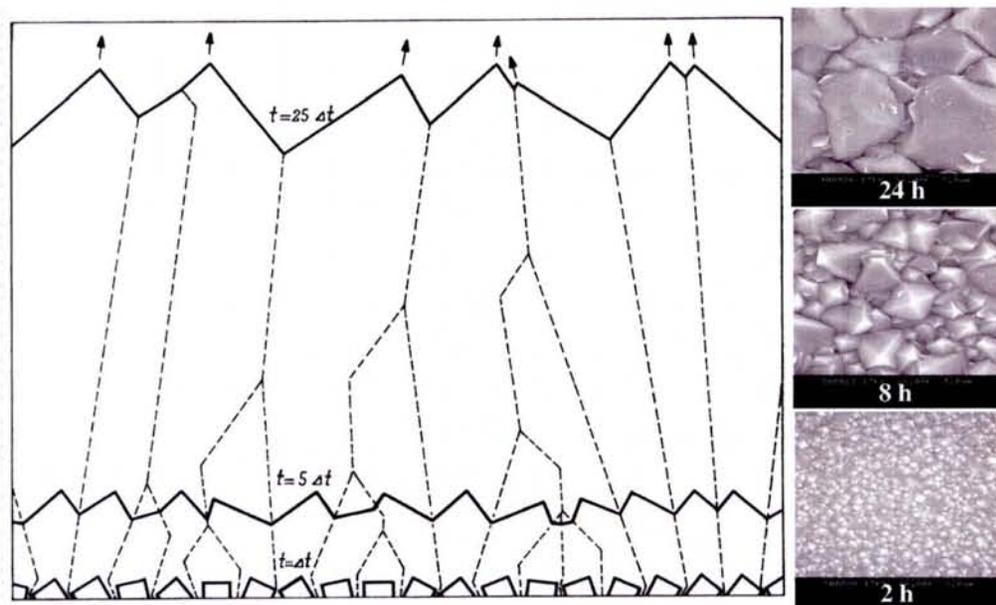


Figure V-4 : Modèle d'évolution sélective des tailles des cristaux « cubiques » orientés aléatoirement, illustré pour différents temps de dépôt $n \cdot \Delta t$ [van der Drift 1967]. Photos MEB des surfaces des échantillons après différents temps du dépôt de 2 heures, 8 heures et 24 heures.

La rugosité des films de diamant augmente donc fortement avec l'épaisseur. Les films réalisés au laboratoire, comme d'ailleurs tous les films élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde, présentent généralement une rugosité importante, pouvant aller jusqu'à 5 - 10 % de l'épaisseur du film (400 nm pour des films de 4 à 8 μm).

Malheureusement, la rugosité inhérente élevée ne pose pas seulement un problème au niveau de la propagation des ondes acoustiques, mais aussi une difficulté technologique lors de la réalisation des transducteurs interdigités étroits. Comme nous verrons plus loin dans ce chapitre [Figure V-12] où les doigts déposés sur un film de diamant relativement rugueux, présentent une discontinuité dans leur structure, ce qui empêche la génération des ondes acoustiques.

V.3. Des solutions pour réduire la rugosité

Le problème de la rugosité sur la surface de croissance du diamant comme nous avons vu précédemment est considéré comme un handicap majeur pour un grand nombre d'applications. Plusieurs équipes de recherche dans le monde se sont intéressées à la recherche d'astuces pour surmonter cette difficulté. Parmi les solutions possibles proposées, figure le polissage mécanique ou mécano-chimique [Matsumoto 1992]. Celui-ci, s'il présente une excellente efficacité pour réduire considérablement la rugosité de surface du film, possède également plusieurs inconvénients, car il consomme beaucoup de diamant, donc nécessite de grandes épaisseurs, et les temps de polissage sont souvent longs, donc coûteux.

Certains auteurs ont travaillé sur la maîtrise de la morphologie et de la texture du diamant CVD, car un film texturé (100) et hautement orienté présente une surface plus lisse qu'un film non texturé et/ou aléatoirement orienté [Bénédic 2000], [Assouar 2001] & [Barrat 2002]. Ce travail se réalise généralement par l'addition d'azote au mélange gazeux durant le procédé de dépôt [Locher 1994], une faible proportion d'azote peut favoriser l'orientation des faces (100) et améliorer la texture du film. Cela n'est pas forcément bénéfique pour les propriétés électroniques et chimiques du diamant, nous avons vu dans le chapitre précédent que la qualité du diamant se détériore avec l'addition d'azote. Cependant, le paramètre de rugosité R_{rms} reste relativement élevée (>50 nm), il reste donc impossible de réaliser des électrodes interdigitées très fines.

Un autre groupe de chercheurs suggère le diamant nano-cristallin comme une alternative potentielle pouvant remplacer le diamant micro-cristallin, comme la rugosité de la surface dépend de la taille des grains [Bi 2002] & [Bénédic 2003]. Ceci à nos jours reste

une perspective, car d'autres problèmes apparaissent difficiles à résoudre. La structure nano-cristalline est constituée par des nano-particules fusionnées par des joints de grain, ce qui affecte les propriétés acoustiques du diamant. En plus, les contraintes résiduelles sont souvent très élevées dans les films nano-cristallins.

Dans le cadre d'un travail de collaboration mené conjointement avec l'équipe « capteurs et micro-systèmes » du laboratoire, nous avons proposé plusieurs solutions permettant de réduire la rugosité selon divers procédés.

V.4. Planarisation

La planarisation des films de diamant a connu beaucoup de progrès ces derniers temps. Les travaux antérieurs [Ilias 1996], [Lee 1997], [Sirineni 1997] & [Bello 2000] consistent à graver le diamant par des sources d'ions ou plasma ECR ou encore par gravure ionique réactive RIE (Reactive Ion Etching). Un autre procédé de gravure par plasma d'hydrogène dans un réacteur ECR, basé sur la diffusion de carbone dans un alliage métallique (Fe, Cr, Ni) chauffé à 1100°C et placé sur la surface à polir a été proposé par *Kim et al* [Kim 2001]. Une autre technique consiste à déposer une couche planarisante de silice dont la rugosité est inférieure à celle du diamant une fois le dépôt réalisé. La seconde étape consiste à graver cette silice en même temps que le diamant en plasma SF₆-O₂ [Vivensang 1996].

V.4.1. Procédé de planarisation

Dans cette étude, nous présentons une méthode permettant la réduction de la rugosité par procédé plasma en plusieurs étapes. Tout d'abord, les films de diamant réalisés par procédé MPACVD, subissent un dépôt planarisant de carbone amorphe par plasma diode radio fréquence (13,56 MHz) de (CH₄-H₂), suivi d'une gravure ionique réactive en plasma d'oxygène dans le même réacteur [LeBrizoual 2002]. Ensuite, nous réalisons 4 étapes pour diminuer la rugosité effective R_{rms} du film :

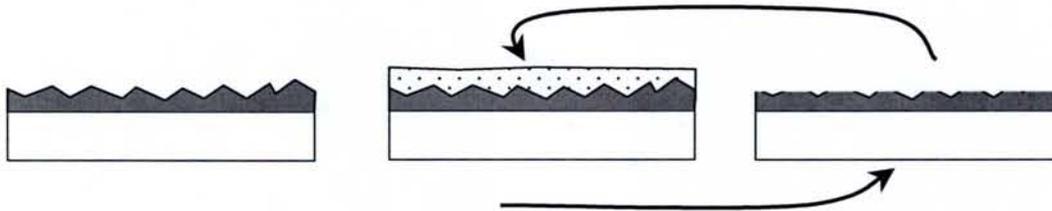
V.4.1.1. Dépôt de Carbone amorphe

Le dépôt de carbone amorphe est réalisé sur les échantillons de diamant dans un réacteur diode R.F. dans un mélange (CH₄ de 2 à 5 %, H₂) avec une puissance de 100 à 300 W et une pression totale de 55 à 100 mTorr. Durant le dépôt, la tension d'autopolarisation de la cathode est de -290 V. La température du substrat n'est pas contrôlable dans ce procédé, tandis que la tension d'autopolarisation varie avec la composition gazeuse et les paramètres du plasma [Lamara 2000].

V.4.1.2. Gravure des dépôts

La gravure RIE des dépôts s'effectue dans le même réacteur que le dépôt de carbone amorphe, en plasma d'oxygène pur avec une puissance de 260 W, une pression totale de 300 mTorr et une tension d'autopolarisation de la cathode de -180 V.

Les expériences préliminaires ont permis de déterminer la vitesse de gravure du diamant en plasma d'oxygène (12 nm.min⁻¹) et la vitesse de gravure du carbone amorphe de l'ordre de 45 nm.min⁻¹. La sélectivité de gravure définie par $S = V_{g_{\text{amorphe}}} / V_{g_{\text{diamant}}}$, est de 3,75 [Ekogo 2001] & [LeBrizoual 2002]. Partant d'un modèle simple d'une rugosité initiale de 400 nm, il faudrait répéter quatre fois les étapes de dépôt-gravure pour réduire la rugosité de façon importante. L'ensemble des étapes est schématisé sur la figure V-6, les traitements 2 et 3 sont répétés autant de fois que nécessaire.



Dépôt du film de diamant. Dépôt du film "planarisant" de carbone. Gravure Oxygène du film.

Figure V-6 : Succession des étapes du procédé de planarisation du diamant

V.4.2. Analyses par AFM et MEB

La rugosité des films est mesurée par microscopie à force atomique (AFM) à partir des images obtenues en utilisant principalement le paramètre de rugosité R_{rms} défini par

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - \bar{Z})^2}{(N-1)}} \text{ qui représente la valeur quadratique moyenne de la rugosité.}$$

Les résultats fournis par le procédé de planarisation présentées par des photographies AFM et MEB [Figure V-7], démontrent une amélioration notable de la rugosité (voir figures V-7-a et V-7-b). Néanmoins la surface présente une contamination importante par des poussières provenant du dépôt de carbone amorphe. Afin de résoudre ce problème de pollution, le procédé comporte une étape de nettoyage en solution basique (RBS) à 2 % dans un bain à ultrasons pendant 40 s, suivie d'un rinçage à l'eau désionisée. De plus, après le nettoyage humide, les échantillons subissent un traitement dans un plasma d'hydrogène pur pendant une minute (260 W, 50 mTorr et -160 de tension d'autopolarisation) afin de reconditionner la surface avant dépôt. Pour éliminer plus efficacement

On constate que la gravure par plasma d'oxygène du dépôt planarisant et du diamant permet d'obtenir une surface moins rugueuse. Le principe simple d'utilisation d'un dépôt planarisant est efficace, toutefois pour atteindre des rugosités plus faibles, quatre étapes ne sont pas suffisantes. Le principal inconvénient de la méthode réside dans le dépôt de carbone amorphe qui dure 60 minutes et est très polluant pour l'échantillon ce qui amène l'introduction d'une étape supplémentaire de nettoyage humide qui augmente la durée totale du procédé à 2 heures par étape. Il faut donc déposer un film planarisant qui ne pollue pas l'échantillon et le réacteur et qui présente une sélectivité de gravure par rapport au diamant proche de 1.

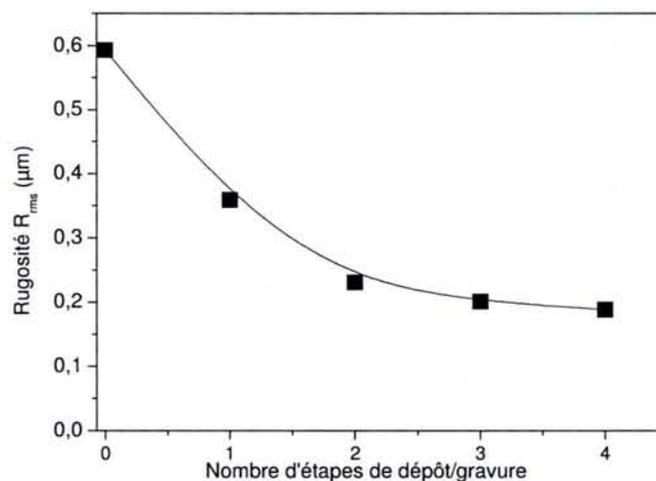


Figure V-8 Rugosité R_{rms} en fonction du nombre d'étapes (Dépôt de carbone amorphe dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et gravure ionique réactive RIE dans O_2).

Par ailleurs on constate que l'on perd la structure cristalline du diamant en surface. Les arêtes des cristallites de diamant sont rognées par le traitement de plasma d'oxygène ce qui donne à la surface un aspect plus lisse bien visible par l'AFM et le MEB [Figure V-7-a & V-7-b]. Il est probable que la surface du film, après planarisation, soit de moins bonne qualité que celle de la surface initiale, car un traitement de 10 min avec H_2 conduit à une augmentation de rugosité, il va falloir confirmer cette hypothèse par des mesures Raman.

Parmi les restrictions non favorables dans le procédé étant la température du substrat non contrôlable du réacteur RIE, nous connaissons que l'efficacité de gravure de diamant CVD (surtout de bonne qualité) par plasma d'oxygène augmente avec la température du substrat. Des résultats encourageants ont été obtenus par sur la gravure des couches de diamant dans un réacteur RIE avec un mélange de $\text{O}_2\text{-CF}_4$, mais à des températures du substrat élevées $\sim 900^\circ\text{C}$.

V.4.3. Conclusion

Le procédé de planarisation proposé a montré une efficacité sensible, mais insuffisante pour réduire la rugosité des films de diamant CVD. Il nécessite un grand nombre d'étapes de traitement (supérieur à 4) pour obtenir une rugosité plus faible. Après quatre étapes de traitement on ne distingue plus les arêtes des cristallites de diamant, avec une surface d'aspect plus lisse. Afin d'améliorer ce procédé, il s'avère indispensable de contrôler la température du substrat du réacteur RIE, d'autres types de dépôts planarisants peuvent être envisagés également, à condition de diminuer la rugosité après dépôt et de présenter une sélectivité de gravure proche de 1 par rapport au diamant. La rugosité après ce traitement demeure trop élevée pour que les films soient exploitables dans la réalisation des dispositifs SAW.

V.5. Dépôt et polissage du film piézoélectrique

La deuxième solution pour éliminer l'effet de la rugosité de la surface consiste à déposer "un film doux" comparé au diamant comme l'oxyde de zinc (ZnO), et qui présente une bonne adhérence sur la surface de diamant, puis un polissage mécanique au moyen de pâte à base de diamant. L'état de la surface obtenu après ce traitement doit rendre possible le dépôt des électrodes interdigités en utilisant la lithographie conventionnelle.

V.5.1 Dépôt et polissage d'une couche de ZnO

La couche dure de diamant peut subir un polissage mécanique spécial pour la rendre utilisable en lithographie. Pour ce faire, la face de croissance non polie de diamant MPACVD a été tout d'abord couverte par un film mince de ZnO qui présente moins de dureté par rapport au diamant. Le dépôt de ZnO a été effectué dans un réacteur de pulvérisation DC magnétron, utilisant une cible de Zinc (disque de 107 mm de diamètre et 6,35 mm d'épaisseur) de pureté de 99,99 %, et un mélange de gaz constitué de 70 % de O₂ et 30 % d'Ar. Ces paramètres ont été optimisés pour un substrat de silicium, puis extrapolés pour le diamant. La distance entre la cathode et le porte-substrat est de 80 mm. La pression totale a été fixée à 1,5 mtorr et la puissance DC à 120 W, ce qui induit une autopolarisation de -376 V. Les propriétés cristallographiques de ZnO déposé sur silicium, mesurées par diffraction de rayons X (XRD), correspondent à une structure de ZnO hexagonal avec l'orientation (002) perpendiculaire au substrat. Le polissage mécanique a été ensuite exécuté à l'aide d'une polisseuse Struers DAP-7 (vitesse 125-250 tour.min⁻¹) pendant 30 min sur le disque de polissage en suspension de poudre de diamant d'une taille de grain de 250 nm. Une étape de polissage final est entreprise pendant 10 min en

utilisant une suspension colloïdale de silice. Puis, une deuxième couche de ZnO de 1 μm a été déposée et suivie du même procédé de polissage afin d'éliminer les trous et les défauts principaux dans la structure de « ZnO/diamant/Si ».

V.5.2. Analyse AFM et MEB

Afin d'explorer la morphologie de la surface des films soumis au traitement précédent (Dépôt et polissage du ZnO) nous avons effectué des images par microscopie à force atomique AFM et microscopie électronique à balayage MEB et nous avons obtenu les résultats présentés sur la figure V-9. La valeur quadratique moyenne de la rugosité diminue, de 593 nm avant traitement, à 180 nm après avoir subi le dépôt et le polissage de ZnO.

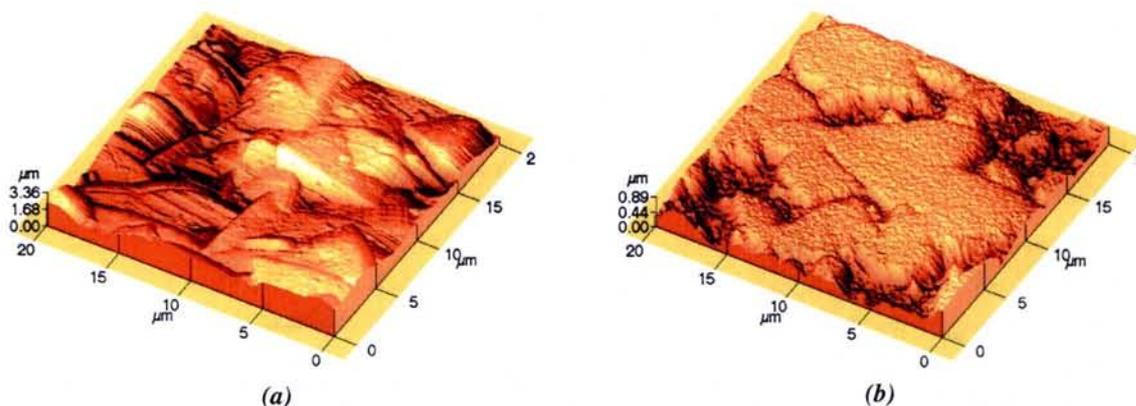


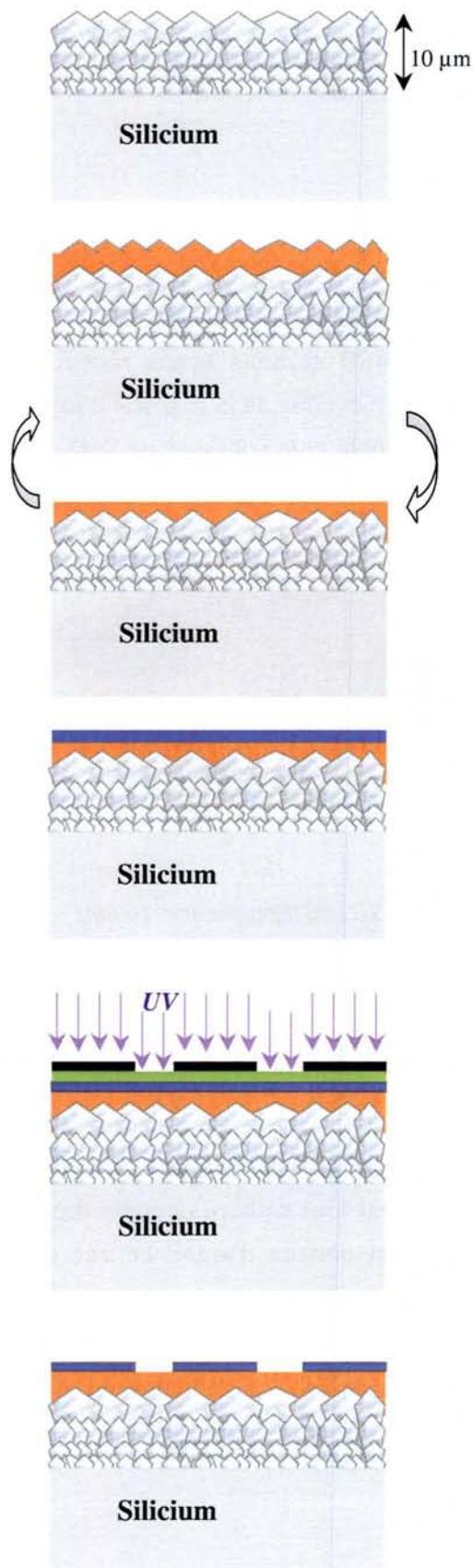
Figure V-9 : mesures AFM de la surface de film ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) (Épaisseur = $10 \mu\text{m}$)

(a) de la surface initiale de diamant avant traitement $R_{rms} = 593 \text{ nm}$

(b) de la surface ZnO/Diamant après 2 étapes de dépôt et de polissage mécanique : $R_{rms} = 180 \text{ nm}$

V.5.3. Elaboration d'un dispositif SAW d'une structure multicouches « ZnO / Diamant / Si »

Pour la réalisation des électrodes interdigitées sur la surface de ZnO-Poli traitée précédemment, une couche mince d'aluminium (150 nm) est tout d'abord déposée dans le même réacteur (Pulvérisation DC magnétron) utilisant un plasma d'argon et une cible d'aluminium. Ensuite, la technique de Lithographie UV conventionnelle et la gravure humide d'aluminium ont été utilisées pour arriver enfin à la structure IDT d'une longueur d'onde (périodicité) $\lambda=32 \mu\text{m}$. L'ensemble des étapes conduisant à l'élaboration de la structure multicouches « IDT/ZnO/Diamant/Si » est présenté sur la figure V-10.

Dépôt d'une couche de diamant :

(10 μm d'épaisseur) par procédé MPACVD dans le mélange CH₄-H₂

2 % de CH₄ , Pw=2500 W, Pr= 120 Torr

Dépôt d'une couche de ZnO :

x 2 fois, par DC Magnétron

Cible de Zinc

mélange gazeux (70 % O₂ + 30 % Ar)

Polissage mécano-chimique :

En suspension de poudre de diamant

En suspension colloïdale de silice

Dépôt d'une couche métallique :

150 μm d'aluminium par DC Magnétron dans un plasma d'Ar

Lithographie- Développement de la résine:

Dépôt de la résine (négative ou positive)

Irradiation UV à travers le masque

Gravure humide :

Gravure d'aluminium par solution d'acide

Elimination de la résine avec l'acétone

Rinçage à l'eau désionisée et séchage à l'azote sec.

Figure V-10 : Différentes étapes d'élaboration d'un SAW d'une structure « ZnO/Diamant/Si »

V.5.4. Caractérisation du dispositif SAW

Les premiers résultats de caractérisation fréquentielle obtenus pour deux structures testées « IDT/ZnO/Si » et « IDT/ZnO/ZnO-poli/Diamant/Si » avec une résolution de lithographie de $6\ \mu\text{m}$ (une longueur d'onde de $24\ \mu\text{m}$) sont présentés sur la figure V-11. Les courbes démontrent un décalage de fréquence, de 179 MHz pour les « SAW IDT/ZnO/Si » à 233 MHz pour la structure « IDT/ZnO/ZnO-poli/Diamant/Si ». Cette différence correspond à une augmentation de la vitesse du son de $4296\ \text{m.s}^{-1}$ à $5592\ \text{m.s}^{-1}$.

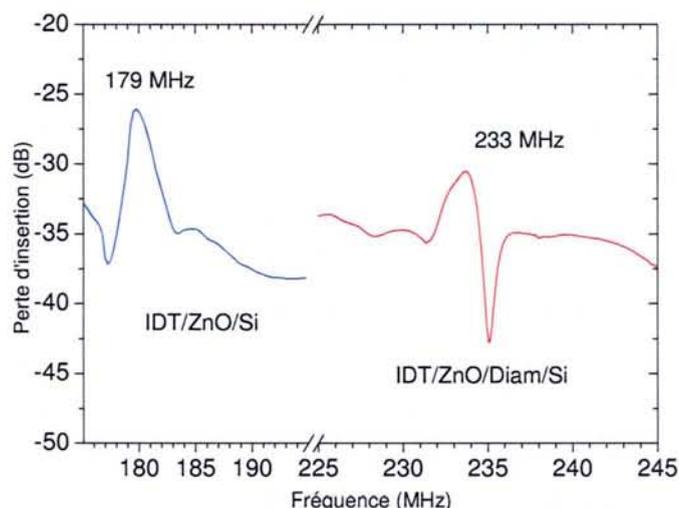


Figure V-11 : Réponse fréquentielle de deux dispositifs SAW des structures « ZnO/Si » et « ZnO/Diamant/Si ».

V.5.5. Conclusion

Si la vitesse de propagation des ondes acoustiques a été améliorée (même légèrement) dans la structure multicouche « ZnO/ZnO-poli/Diamant/Si », le taux d'insertion ou de réjection est plus faible par rapport à la structure de base « ZnO/Si ». L'atténuation du signal est trop importante dans cette structure à cause de la non uniformité de l'interface ZnO/Diamant, causée au départ par la forte rugosité du film de diamant.

V.6. Réalisation de couches de diamant autosupportées

Dans cette partie nous proposons un autre processus de fabrication des dispositifs SAW (filtres à onde acoustique de surface) à partir d'une structure « ZnO/diamant autosupporté ». La couche de diamant CVD polycristallin autosupportée est obtenue par deux étapes de croissance dans un plasma micro-onde pulsé dont les conditions nominales sont 2500 W de puissance moyenne, 120 Torr de pression et 950°C de

température de substrat. Nous utilisons un mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$ avec un pourcentage de méthane de 2 % pendant la 1^{ère} étape de la croissance et de 4 % au cours de la seconde étape. La couche de silicium est entièrement enlevée en utilisant la gravure chimique dans une solution de KOH (H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$).

V.6.1. Motivations

En général, les films polycristallins de diamant présentent une rugosité de surface élevée, de l'ordre de plusieurs centaines à quelques milliers de nanomètres et elle croît avec l'épaisseur du film, conséquence directe de l'augmentation de la taille des grains, ce qui rend le passage vers l'étape suivante (la réalisation des électrodes interdigitées IDT) quasi-impossible [Figure V-17-b]. Pour contourner cette difficulté, certains chercheurs ont proposé des méthodes prometteuses, telles que le polissage mécanique ou mécano-chimique [Seo 2002], la planarisation par procédé plasma [LeBrizoual 2002]. Les expériences précédentes n'ayant pas abouti à une amélioration importante des caractéristiques des dispositifs SAW, nous avons contourné la difficulté en exploitant la face de nucléation d'un film de diamant autosupporté. Cette face de nucléation est accessible après avoir enlevé le substrat de silicium et bien collé la face de croissance sur un support [Seo 2002] & [Mortret 2003]. La maîtrise de la nucléation précédant la croissance dans ce cas est de grande importance, car c'est là où les caractéristiques du film ont une influence majeure.

V.6.2. Méthode originale d'élaboration

La méthode que nous proposons pour bénéficier notamment de la surface lisse de la face de nucléation consiste à réaliser des films de diamant autosupportés, avec une première couche de diamant de bonne qualité (environ 20 μm d'épaisseur) dont la croissance est optimisée [Lamara 2003], puis une couche supplémentaire de diamant déposé dans des conditions favorisant la vitesse de croissance. Cette couche qui ultérieurement ne servira que de support est de moindre qualité que la précédente.

Comme les ondes de Rayleigh se propagent avec une faible pénétration dans le film de diamant, seule la première couche de bonne qualité influence la propagation de l'onde élastique dans le dispositif.

Le film polycristallin de diamant a été déposé par des méthodes CVD dans notre réacteur à plasma micro-onde (§ Chapitre II). Nous injectons une puissance de 2,5 kW (une puissance moyenne de 2,5 kW dans le cas du plasma pulsé) sous une pression de 120 Torr, soit une densité de puissance de l'ordre de 30 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$. Dans ces conditions, le taux de dissociation des molécules est supposé suffisant pour permettre d'injecter un pourcentage

de méthane dans la composition gazeuse pouvant aller jusqu'à 2 %, en gardant toujours une bonne qualité chimique des films [Lamara 2003]. Après avoir réalisé la première couche de diamant, une reprise de croissance est poursuivie afin d'augmenter l'épaisseur de film, avec les mêmes conditions de fonctionnement, mais cette fois avec un pourcentage de méthane doublé (4 %) pour favoriser la vitesse de croissance au détriment de la qualité.

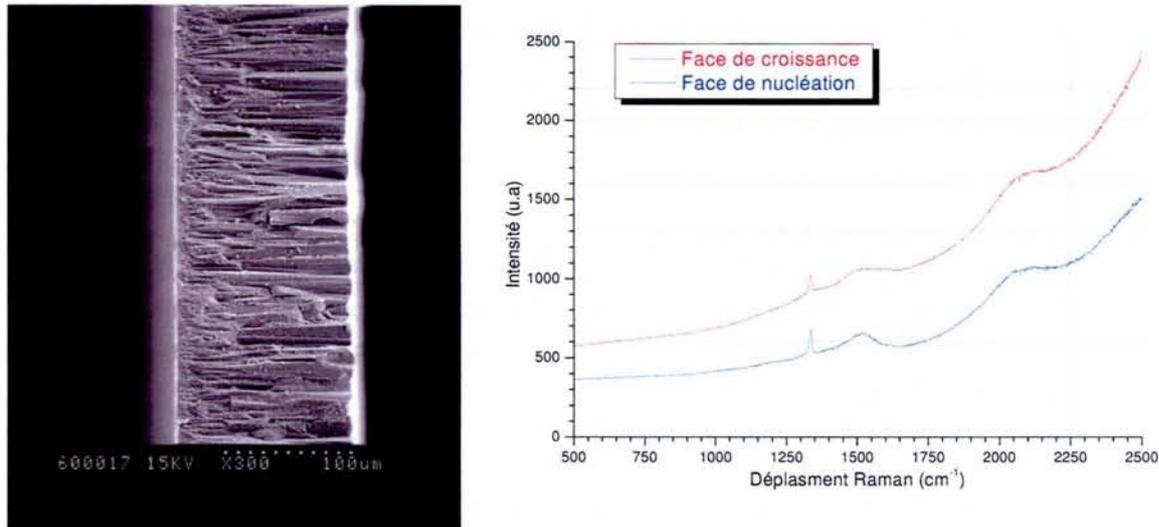


Figure V-12 : Image MEB de coupe d'un film épais (140 µm) autosupporté et spectres Raman réalisés sur les deux faces : de croissance et de nucléation

La rugosité de la face de nucléation, quant à elle, est complètement indépendante de l'épaisseur. Elle est sensée présenter une faible rugosité, puisqu'elle est l'image de la surface polie du substrat de silicium avant le dépôt, qui est généralement très lisse, même après l'abrasion ultrasonique, de l'ordre de 10-15 nm pour Si (100) [Borges 1996] & [Belmahi 1998]. L'accès à la face de nucléation s'obtient après l'enlèvement du substrat de silicium par gravure humide dans une solution « KOH/H₂O/n-Propanol », avec des proportions respectives: 23,4 / 63,3 / 13,3 %, chauffée à une température approximative de 80 °C. Ceci suppose que le diamant est suffisamment épais (>100 µm) pour qu'il soit autosupporté. Dans la figure V-12 nous présentons une photographie MEB du profil du film autosupporté (140 µm) où nous observons clairement l'évolution de la structure colonnaire partant de la face de nucléation à la face de croissance, ainsi que les spectres Raman réalisés sur les surfaces des deux faces. Rappelons que la face de croissance est celle d'un film épais réalisé avec 4 % de méthane, tandis que la face de nucléation est celle d'un film réalisé à 2 % de méthane. Nous pouvons déduire de ces courbes que les intensités du pic du diamant à 1332 cm⁻¹ et de la bande G centrée à 1520 cm⁻¹ sont plus élevées sur la face de nucléation, par conséquent, dans des conditions de croissance identiques, la face de nucléation est de moins bonne qualité que la face de croissance. Cette constatation a été déjà énoncée par d'autres auteurs [Lehmann 2001], la bande centrée à 2100 cm⁻¹ apparaît généralement pour des grandes épaisseurs (§ paragraphe IV-2-1).

V.6.3. Problème technologique

Le véritable problème que nous avons rencontré après la réalisation des couches autosupportées, était dans l'étape de lithographie. En effet, lors de la croissance du film de diamant, celui-ci déborde sur la tranche du substrat, après élimination du substrat, la face de nucléation du film autosupporté présente un rebord, comme indiqué sur la figure V-13. Il est impossible de développer des masques sur des échantillons creux, dont la surface présente des émergences au bord. Cette émergence est de l'ordre de l'épaisseur du substrat du silicium que nous avons enlevé.

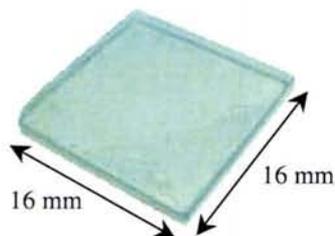


Figure V-13 : La forme creuse (assiette carrée) du film de diamant autosupporté après élimination de la couche du silicium

La grande dureté du diamant ne permet pas d'éliminer cette émergence par les moyens de polissage classique dont nous disposons dans notre laboratoire. Il a fallu trouver une autre méthode qui empêche la formation de ces excroissances latérales pendant le dépôt. L'idée est partie alors sur l'élaborations de films de diamant autosupportés en disposant un masque (de silicium ou d'autres matériaux convenables) pendant la croissance afin d'éviter le problème des bords émergents et la forme creuse du film [Figure V-14].

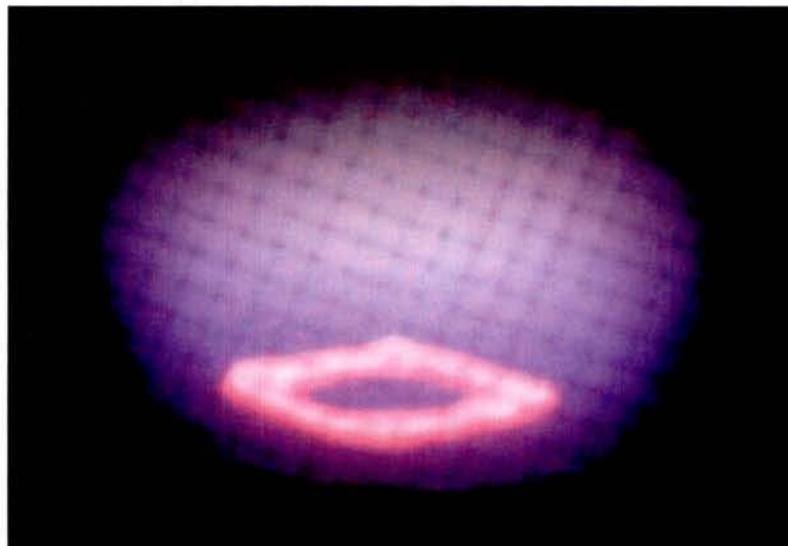


Figure V-14 : Dépôt d'une couche épaisse de diamant avec un masque du silicium par procédé MPACVD dans le mélange CH_4-H_2 .

Sur la figure, la couleur rouge (ou rose) est celle du masque de silicium utilisé dans le procédé d'élaboration dont la forme est proche du cercle, de diamètre interne de 20 mm, il est posé sur le substrat de silicium préparé préalablement en vue de la croissance du film de diamant. Après la croissance du film et l'exécution de la gravure humide pour enlever la couche de silicium, le film de diamant autosupporté obtenu est transparent coloré, avec une couleur brune claire [Figure V-15], car la plus grande partie de la croissance est effectuée dans un mélange gazeux riche en carbone (4 % de $\text{CH}_4 + \text{H}_2$). On peut s'attendre à un film plus transparent si le dépôt est réalisé entièrement dans des conditions pour lesquelles la qualité de film est optimisée.



Figure V-15 : Films transparent autosupporté (épaisseur $125 \mu\text{m}$) réalisé au laboratoire LPMIA.

V.6.4. Analyse par AFM

Les analyses d'images par microscopie à force atomique AFM, comme indiqué sur la figure V-16, permettent d'évaluer le paramètre quadratique moyen de la rugosité de surface, coté nucléation. L'image AFM a été prise à un endroit particulier (le plus défavorable) sur l'échantillon où nous pouvons remarquer une émergence d'un pic qui fait plus de 60 nm de hauteur. Se sont des trous créés sur le substrat de silicium lors de l'étape de nucléation par la poudre abrasive de diamant qui causent ce type de pics, d'où l'intérêt d'employer une poudre abrasive avec des grains très fins (de l'ordre du micron) pendant une durée optimisée.

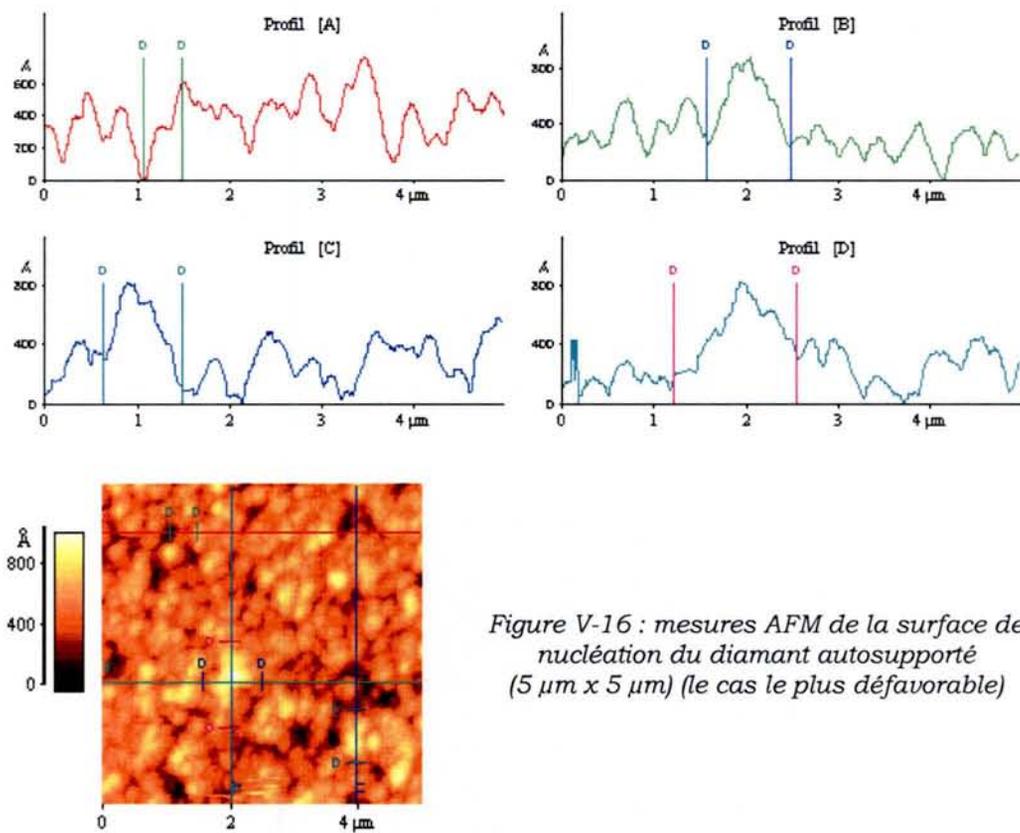


Figure V-16 : mesures AFM de la surface de nucléation du diamant autosupporté ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) (le cas le plus défavorable)

Nous indiquons dans le tableau suivant les différents paramètres d'analyse de l'image AFM précédente (R_{p-v} = valeur mesurée entre le pic le plus haut et le point le plus bas) , (R_{rms} = valeur quadratique moyenne) et (R_{moy} = rugosité moyenne) :

Tableau V-3 Caractéristiques de la rugosité mesurées par AFM

Ligne	Hauteur (Å)	Distance (μm)	R_{p-v} (Å)	R_{rms} (Å)	R_{moy} (Å)
[A]	622	0,412	766	151	118
[B]	188	0,922	879	179	134
[C]	195	0,843	816	181	145
[D]	126	0,135	823	187	152

La valeur quadratique moyenne de la rugosité varie entre 15 et 19 nm, donc la surface est suffisamment lisse pour permettre la réalisation de la lithographie pour le développement des électrodes interdigitées.

V.6.3. Réalisation du dispositif SAW sur la face de nucléation

Sur la figure V-17 nous présentons des images MEB réalisées sur les deux faces (agrandissement $\times 1500$) : la face de nucléation où la surface semble très lisse et la face de croissance constituée des cristaux pollués par la germination secondaire avec une taille de

grain d'environ 10 μm , engendrant une rugosité trop élevée. Sur les photos obtenues par micrographie optique, nous constatons l'effet dramatique de la rugosité de la face de croissance sur la structure des IDTs, au contraire, sur la face de nucléation, ce problème est complètement éliminé.

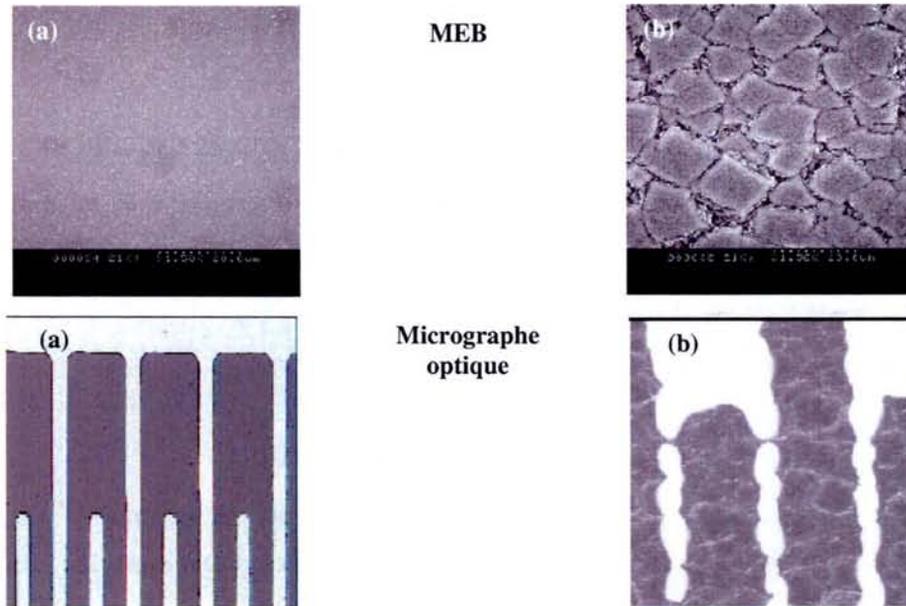


Figure V-17 : Photographie MEB et Microphotographie optique des IDTs

- a) face de nucléation
- b) face de croissance

Un premier dispositif SAW a été réalisé sur la face de nucléation du diamant, ainsi libéré de son substrat, en utilisant un film de ZnO d'environ 3 μm d'épaisseur et un IDT dans l'interface ZnO/Diamant dont la largeur des doigts est de 8 μm imposant une longueur d'onde de 32 μm . Le film de ZnO est déposé par pulvérisation réactive magnétron en utilisant une cible de Zinc et un mélange gazeux Ar-O₂ avec : 70 % O₂ et 30 % Ar. Le diagramme de diffraction XRD présente un pic caractéristique du ZnO hexagonal avec une orientation (002) perpendiculaire à la surface.

Les différentes étapes d'élaboration d'un dispositif SAW à base d'un film épais autosupporté de diamant, de la phase initiale de dépôt MPACVD à la dernière phase de fabrication, sont présentées sur la figure V-18.



Dépôt d'un 1^{er} film de diamant

Film de 25 μm d'épaisseur et de bonne qualité à 2 % $\text{CH}_4\text{-H}_2$ par procédé MPACVD pulsé dont la vitesse de croissance est de 1,8 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Dépôt d'un 2^{ème} film de diamant

Film de 100 μm d'épaisseur et de moins bonne qualité à 4 % $\text{CH}_4\text{-H}_2$ par procédé MPACVD pulsé dont la vitesse de croissance est de 3,6 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Gravure du silicium

Gravure humide de la couche du silicium dans une solution KOH chauffée à 80°C

- Face de croissance rugueuse
- Face de nucléation lisse ($R_{\text{rms}}=15 \text{ nm}$)

Réalisation des doigts interdigités :

- Dépôt du film d'aluminium
- Dépôt du masque de la résine
- Irradiation UV
- Gravure d'aluminium
- Nettoyage de la résine

Dépôt d'une couche de ZnO :

par pulvérisation DC Magnétron

- Cible de Zn
- mélange gazeux (70 % O_2 + 30 % Ar)
- Epaisseur de 3 μm

Figure V-18 : Etapes de réalisation d'un filtre SAW à base de diamant autosupporté

V.6.5. Caractérisation du dispositif ZnO/IDT/Diamant autosupporté

La réponse fréquentielle (perte d'insertion) de deux portes du filtre « SAW ZnO/Al/diamant », mesurée par un analyseur de réseaux (HP8752A) dans la bande 200 - 700 MHz est montrée dans la figure V-19-a.

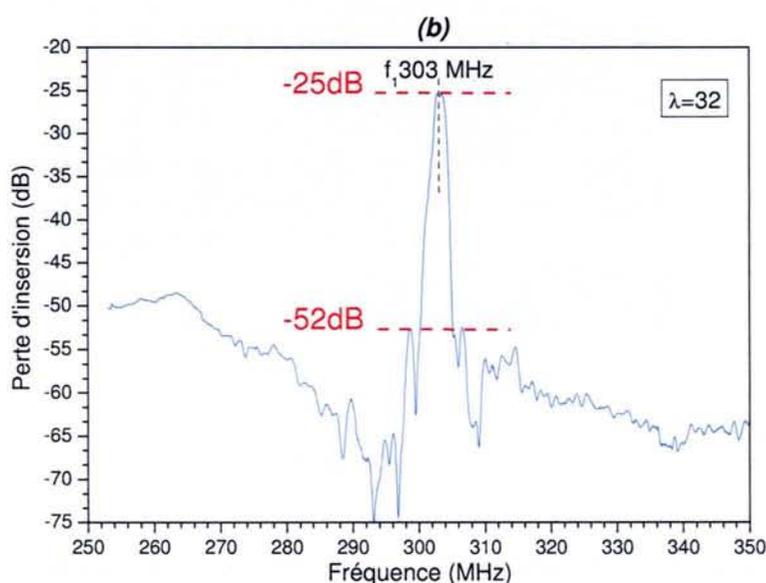
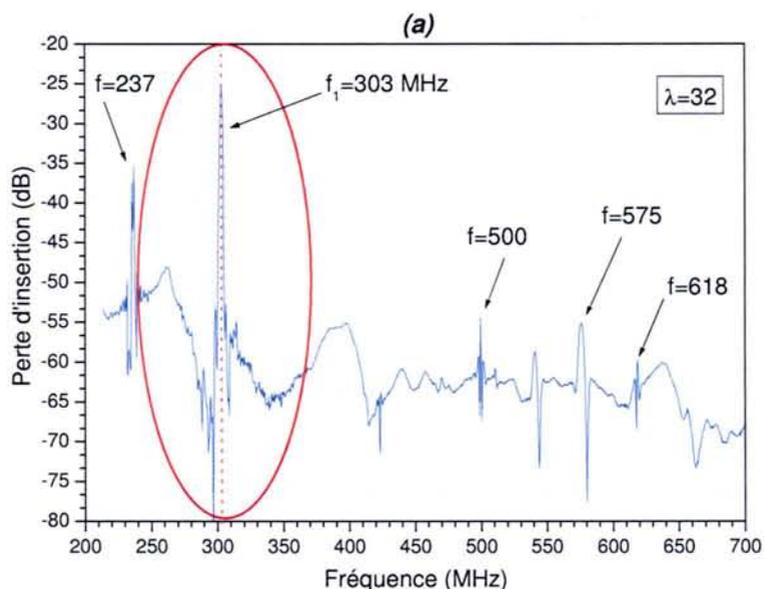


Figure V-19 : Réponse fréquentielle de dispositif SAW à base de « ZnO/Diamant autosupporté ».

Les performances pratiques du filtre sont rapidement observables : la figure V-19-b qui est un grossissement de la bande de fréquences 250 – 350 MHz montre une faible perte d'insertion (moins de 25 dB) à la fréquence centrale ($f_0 = 303$ MHz) et 25 dB de taux de réjection. Tenant compte de la longueur d'onde ($\lambda = 32 \mu\text{m}$) et de la valeur de la fréquence centrale, la vitesse acoustique de phase calculée est $v_\phi = f_0 \cdot \lambda = 9696 \text{ ms}^{-1}$, elle est trois fois plus importante que dans le quartz. Notons qu'aucun design particulier n'a été appliqué sur les IDTs pour optimiser la réponse en fréquence. La présente résolution des IDTs est de $8 \mu\text{m}$, elle peut être réduite facilement à $1 \mu\text{m}$, et dans ce cas la fréquence centrale sélectionnée par ce filtre peut atteindre les 2,5 GHz.

Le coefficient de couplage électromécanique (K^2) est déterminé par l'analyseur de réseaux à partir d'un diagramme de *Smith* utilisant la méthode décrite par *Nakahata* [Nakahata 1994], à une valeur de $K^2 = 0,75 \%$. Le coefficient TCF a été aussi mesuré et estimé à $\text{TCF} = 29 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

La courbe de dispersion représentant la vitesse de propagation en fonction de kh_{ZnO} permet de connaître les différents modes de propagation, ainsi que la vitesse acoustique de propagation correspondant à la fréquence obtenue [Figure V-20].

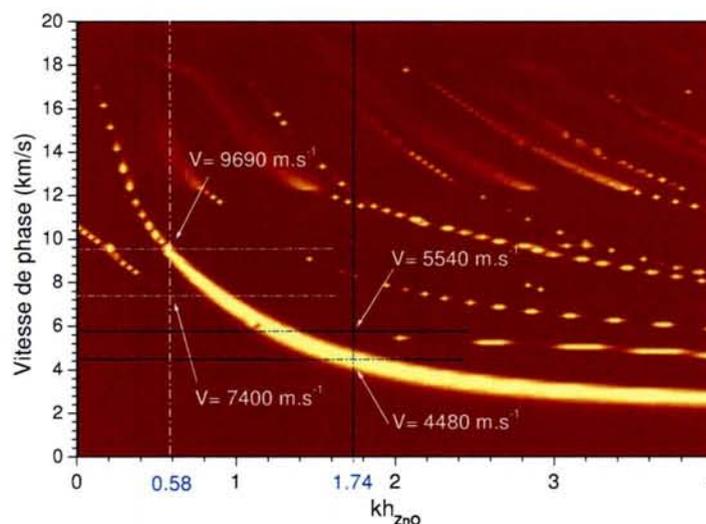


Figure V-20 : Courbe de dispersion de la vitesse de phase calculée selon différents modes dans la structure « ZnO/Diamant » en fonction de kh_{ZnO} .

Hormis le pic à 303 MHz discuté précédemment, lié à la propagation du mode 1 (Appelé également mode de Sezawa), nous pouvons observer un second pic à 237 MHz. La vitesse correspondante à ce pic est attribuée au mode 0 et elle vaut $v_\phi = 7584 \text{ ms}^{-1}$. Cette valeur mesurée est en total accord avec les valeurs prévues par simulation

[Nakahata 1994]. En effet, à partir de la courbe de dispersion de la vitesse en fonction de l'épaisseur normalisée $k \cdot h_{ZnO}$ (avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ le nombre d'onde et h_{ZnO} l'épaisseur du film ZnO). Les vitesses calculées sont celles du mode 0 et 1 respectivement. Considérant le paramètre technologique utilisé pour ce dispositif, l'épaisseur normalisée est $k \cdot h_{ZnO} = 0,588$. Des pics additionnels avec des intensités plus faibles sont également observés à des fréquences plus élevées. Ces pics sont probablement liés aux autres modes de propagation plus élevés ou à des harmoniques supérieures.

V.6.6. Conclusion

Ces résultats satisfaisants coïncident avec les résultats théoriques et expérimentaux de *Nakahata et al* [Nakahata 2003] pour une structure ZnO/diamant-poli. Ainsi notre structure « ZnO/diamant-pulsé » (face de nucléation) garde un bon compromis entre la vitesse de phase v_ϕ , et les coefficients K^2 et TCF.

V.7. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, différentes méthodes visant l'exploitation des films de diamant pour la réalisation des dispositifs SAW ont été testées. Les méthodes de réduction de la rugosité de films de diamant ont été abordées et testées. Les obstacles rencontrés dans les différentes étapes d'élaboration, en particulier la rugosité des films, sont progressivement éliminés par des moyens simples et efficaces. L'objectif autour duquel les différentes équipes du laboratoire ont travaillé visait la réalisation des dispositifs SAW à base de diamant de hautes performances. Cet objectif est incontestablement atteint, grâce à un savoir-faire développé au LPMIA et des moyens et des compétences locaux.

Le point original dans ce travail hormis l'utilisation de la face de nucléation pour la réalisation des électrodes interdigitées, étant l'élaboration d'un film de diamant autosupporté composé de deux couches : la première d'une faible épaisseur ($\sim 20 \mu\text{m}$) et de bonne qualité chimique où se propage l'onde acoustique avec une grande vitesse, la deuxième d'une grande épaisseur ($\sim 100 \mu\text{m}$) obtenue avec un taux de croissance élevé mais de moins bonne qualité et qui agit comme un support physique du dispositif.

Les perspectives à court terme de ce travail sont les suivantes:

- Remplacer la méthode de nucléation *ex situ* par une méthode de polarisation (*in situ*) pour éviter les défauts provoqués sur la face de nucléation par l'agitation ultrasonique.

- La réduction de la taille des électrodes, celle-ci conduit à une fréquence plus élevée, ainsi, nous n'aurons besoin que d'une plus faible épaisseur pour la première couche (définie par $\frac{2}{\pi}\lambda$), ce qui permet de réduire la durée d'élaboration et d'augmenter la performance du dispositif.
- Réalisation des dispositifs à base d'une structure AlN/Diamant
- Réalisation de dispositifs type SMR (solidly mounted resonators) qui ne nécessitent pas une grande épaisseur de diamant. La fréquence de fonctionnement de ce type de résonateurs repose sur les différences des impédances acoustiques de différents matériaux constituant la structure multicouches.
- L'impédance acoustique d'un matériau est définie par : $Z = \rho \cdot v$ avec ρ la densité du matériau et v la vitesse acoustique dans ce matériau. La structure multicouches que nous proposons à cet effet est représentée dans la figure V-20. Pour une fréquence de fonctionnement autour de 1,5 GHz. Elle comporte trois couches superposées « AlN/SiO₂/Diamant » dont les épaisseurs satisfont la condition de synchronisation: $E_{\text{Diam}} = 3,01 \times E_{\text{SiO}_2} = 0,89 \times E_{\text{AlN}}$

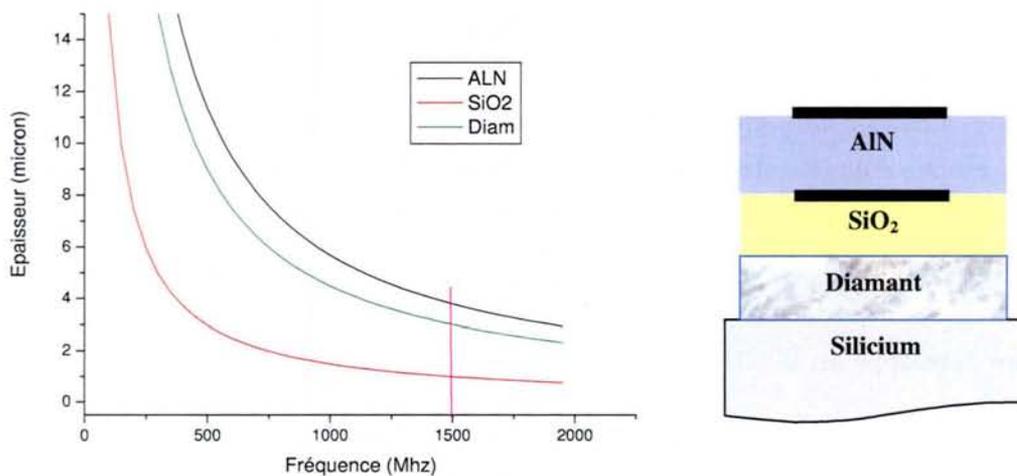


Figure V-20 : Principe de résonateurs SMR. (a) Fréquence de fonctionnement en fonction de l'épaisseur (b) structure multicouches « AlN/SiO₂/Diamant/ Si »

Dans ce type de structure, les couches sont minces et en particulier la couche de diamant ne peut pas être autosupportée, de plus, ses deux faces sont actives, donc le problème de rugosité persiste. Le procédé proposé pour les SAW, ne peut donc pas être utilisé. Ceci montre la pertinence de nos travaux sur la planarisation des couches de diamant et la nécessité de leur poursuite, particulièrement en adaptant un porte-substrat chauffant dans le réacteur RIE afin de d'augmenter l'efficacité de la gravure.

Bibliographie V

- [Assouar 2001] M. B. Assouar, F. Bénédic, O. Elmazria, M. Belmahi, R. Jiménez Riobóo, P. Alnot. *Diam. Relat. & Mater.* 10(2001) 681.
- [Barrat 2002] S. Barart, *Matériaux 2002, 1er Colloque interdisciplinaire sur les matériaux, Tours (2002).*
- [Bello 1997] I. Bello, M. K. Fung, W. J. Zhang, K. H. Lai, Y. M. Wang, Z. F. Zhou, R. K. W. Yu, C. S. Lee, S. T. Lee, *Thin Solid Films* 368 (2000) 222.
- [Belmahi 1998] M. Belmahi, F. Bénédic, J. Bougdira, H. Chatei, M. Rémy, P. Alnot, *Surf. Coat. Technol.* 106 (1998) 53.
- [Bénédic 2003] F. Bénédic, M. Belmahi, O. Elmazria, M. B. Assouar, J. -J. Fundenberger and P. Alnot *Surf. & Coat. Technol.* 176 (2003) 37.
- [Bi 2002] B. Bi, W. S. Huang, J. Asmussen, B. Golding, *Diam. & Relat. Mater.* 11 (2002) 677.
- [Borges 1996] C. F. M. Borges, L. St-Onge, M. Moisan and A. Gicquel, *Thin solid films* 274 (1996) 3.
- [Chalker 1999] P. R. Chalker, T. B. Joyce, C. Johnston, J. A. A. Crossley, J. Huddleston, M. D. Whitfield, R. B. Jackman, *Diam. & Relat. Mater.*, 8 (1999) 309.
- [Dischler 1998] B. Dischler, C. Wild, «*Low-Pressure Synthetic diamond, manufacturing and applications*» Springer (1998).
- [Ekogo 2002] T. B. Ekogo, *Mém. D.E.A. Plasmas, optique, électronique et microsystèmes, Nancy 1 2002.*
- [Elmazria 1999] O. Elmazria, P. Renard, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, *Advances in Science and Technology (Diamond films), Proceeding of the 9th Cimtec-World Forum on new Materials, P. Vincenzini (Ed.), Techna Srl, 21 (1999) 251.*
- [Elmazria 2000] O. Elmazria, J. Bougdira, H. Chatei, L. De Poucques, M. Remy, P. Alnot, *Thin solid films* 374 (2000) 27.
- [Fujii 1997] S. Fujii, Y. Seki, K. Yoshida, H. Nakahata, K. Higaki, H. Kitabayashi and S. Shikata, *IEEE Ultrasonics Symposium (1997)* 183.
- [Hachigo 1998] A. Hachigo, D. C. Malocha, *IEEE Trans. Ultrason., Ferro. Freq. Contr.* 45 (1998) 660.
- [Ilias 1996] S. Ilias, G. Sené, P. Möller, V. Stambouli, J. Pascallon, D. Bouchier, A. Gicquel, A. Tardieu, E. Anger, M.F. Ravet, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 835.
- [Kim 2001] Sung-Hoon Kim, *J. Korean Chem. Society,* 45 (2001) 351.
- [Lamara 2000] T. Lamara, *Mém. D.E.A. Plasmas, optique, électronique et microsystèmes, Nancy 1 2000.*
- [Lamara 2003] T. Lamara, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Bénédic, G. Henrion, M. Rémy, *Surf. & Coat. Technol.* 174-175 (2003) 784.
- [Lamara 2004] T. Lamara, M. Belmahi, O. Elmazria, L. Le Brizoual, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, *Diam. & Relat. Mater.* 13 (2004) 581.

- [LeBrizoual 2002] L. Le Brizoual, M. Belmahi, T. Lamara, N. Maloufi, J. Bougdira, M. Rémy, *Matériaux 2002, 1er Colloque interdisciplinaire sur les matériaux, Tours (2002)*.
- [Lee 1997] D. G. Lee, D. R. Gilbert, and R. K. Singh, *J. Elect. Mater.* 26 (1997) 1365.
- [Lehmann 2001] G. Lehmann, M. Schreck, L. Hou, J. Lambers, P. Hess, *Diam. & Relat. Mater.* 10 (2001) 686.
- [Locher 1994] R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 34.
- [Mortret 2003] V. Mortret, O. Elmazria, M. Nesladek, M. Elhakiki, G. Vanhoyland, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, P. Alnot, *Phys. Stat. Solidi A* 199 (2003) 145.
- [Muller 1996] W. Muller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, C. Wild, and P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1482.
- [Nakahata 1992] H. Nakahata, A. Hachigo, S. Shikata and N. Fujimori, *IEEE Ultrasonics Symposium (1998)* 377.
- [Nakahata 1994] H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, Y. Takahashi, T. Kajihara, Y. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 324.
- [Nakahata 1998] H. Nakahata, H. Kitabayashi, A. Hachigo, K. Higaki, S. Fujii, T. Uemura and S. Shikata, *IEEE Ultrasonics Symposium (1998)* 319.
- [Nakahata 2000] H. Nakahata, A. Hachigo, K. Itakura, S. Fujii and S. Shikata, *IEEE Ultrasonics Symposium (2000)* 315.
- [Nakahata 2003] H. Nakahata, S. Fujii, K. Higaki, A. Hachigo, H. Kitabayashi, S. Shikata, N. Fujimori, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 96.
- [Ravi 1993] K. V. Ravi, *Mater. Sci. Eng.*, B19 (1993) 203.
- [Ristein 2002] J. Ristein, M. Riedel, M. Stammer, B. F. Mantel, L. Ley, *Diam. & Relat. Mater.* 11 (2002) 359.
- [Royer 1999] D. Royer, E. Dieulesaint, « *Ondes élastiques dans les solides* » tome 2, Masson, 1999.
- [Sirineni 1997] G. M. R. Sirineni, H. A. Naseem, A. P. Malshe, W. D. Brown, *Diam. & Relat. Mater.* 6 (1997) 952.
- [Van der Drift 1967] A. van der Drift, *Philips Res. Repts*, 22 (1967) 267.
- [Vivensang 1996] C. Vivensang, L. F. Manin, M. F. Ravet, G. Turban, F. Rousseaux, A. Gicquel, Ravet, *Diam. & Relat. Mater.* 5 (1996) 840.
- [Yamamoto 1992] Y. Yamamoto, H. Takado, Y. Yamada, N. Sakairi, Y. Takahashi, R. Kajihara, K. Tomotsune and H. Komiya: *NEC Tech. Rep.* 45 (1992) 97.

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse répond à trois objectifs principaux.

Tout d'abord, la meilleure connaissance des processus de création et de destruction des espèces réactives dans un plasma micro-onde créé dans une cavité résonante, fonctionnant soit en mode continu soit en mode pulsé, tout en injectant des puissances élevées allant jusqu'à 6 kW. Cette étude permet d'atteindre un deuxième objectif, qui consiste en la maîtrise et l'optimisation de la croissance de films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde MPACVD pulsé. Ensuite, vu les nombreuses applications potentielles du diamant CVD, des applications intéressantes peuvent être envisagées. Une des principales activités dans notre laboratoire concerne l'étude et le développement des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW en utilisant diverses structures dans lesquelles le diamant avec sa vitesse acoustique extrême constitue le matériau le plus attractif pour de telles applications. Ce dernier objectif a été atteint par l'élaboration de dispositifs SAW de bonne performance à base de diamant CVD.

Dans le premier chapitre nous avons présenté l'état de l'art sur la synthèse de diamant depuis les débuts historiques, en décrivant les différentes méthodes de croissance et en justifiant notre choix dans ce cadre. Nous avons ensuite fait un bilan du savoir-faire de notre laboratoire au cours de ces dernières années. Particulièrement les travaux initiés en 1997 sur la croissance du diamant en utilisant le réacteur tubulaire, puis le réacteur métallique, sur lequel j'ai effectué la majorité de mes travaux de thèse sont présentés.

Dans un premier temps nous avons modifié certains paramètres du réacteur afin de l'adapter à nos besoins et à nos objectifs. Le premier, était de pouvoir travailler avec des puissances micro-ondes élevées, tout en améliorant le fonctionnement du système. Ces modifications ont porté sur l'installation d'un générateur micro-onde pulsé à 2,45 GHz avec une puissance maximale de 6 kW. Cette opération a été accompagnée par le remplacement de l'ancienne antenne par une nouvelle antenne refroidie, et également l'ancien porte-échantillon équipé d'un système de chauffage additionnel par un autre équipé d'un système de refroidissement afin de maintenir la température du substrat dans sa gamme raisonnable, et favorable à la croissance du diamant (800-1100 °C). La modification du système a exigé des travaux préliminaires afin de fixer les nouveaux paramètres de fonctionnement.

La nécessité de comprendre le comportement des espèces réactives dans une décharge micro-onde pulsée dans le mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$ nous a amené à développer un certain nombre de méthodes de diagnostic basées sur la spectroscopie optique :

- Spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps (TROES) pour étudier certaines espèces excitées dans la décharge et la post-décharge.
- La technique de double pulse (TDP) pour étudier l'évolution des espèces excités dans les longues post-décharges.
- La fluorescence induite par laser (LIF) pour valider dans le cas de l'hydrogène atomique, les résultats de la spectroscopie optique d'émission

L'intérêt des résultats obtenus par combinaison de ces méthodes permet de les considérer comme un outil complet et efficace pour l'étude de toute décharge pulsée dans un mélange gazeux réactif.

Le chapitre II dans ce manuscrit est consacré à la description du dispositif expérimental qui englobe le réacteur de dépôt et son environnement, les techniques de diagnostic adaptées à l'étude de la phase gazeuse du plasma à savoir la spectroscopie optique d'émission résolue TROES et non résolue OES dans le temps, la technique de double pulse TDP et la fluorescence induite par laser LIF, et les méthodes de caractérisations utilisées pour étudier les films de diamant élaborés dans ce réacteur comme la spectroscopie Raman et les microscopies à force atomique AFM et électronique à balayage MEB.

Nous avons étudié ainsi le plasma en mode continu par spectroscopie OES et LIF. Nous avons tout d'abord, effectué par OES une étude de la distribution spatiale de l'émissivité des espèces clés du plasma (CH, C₂ et l'hydrogène atomique). Cette étude nous a permis de localiser la zone la plus émissive du plasma à laquelle nous avons porté une attention particulière dans la suite de l'étude par LIF. Grâce à cette dernière, nous avons étudié les variations de la concentration de l'hydrogène atomique et de la température du gaz en fonction des différents paramètres du plasma tels que la pression, la puissance et le taux de CH₄. Nous avons constaté que l'augmentation de la température du substrat en ajoutant le méthane n'est pas due à l'augmentation de la température du gaz mais aux réactions exothermiques au niveau de la surface. Dans cette partie nous avons utilisé une méthode pertinente basée sur la LIF pour mesurer avec une bonne précision la température du gaz par élargissement Doppler de la raie H_α.

L'étude du plasma pulsé à l'aide des trois techniques de diagnostic résolues dans le temps, nous a permis de déterminer les paramètres temporels favorisant une forte concentration moyenne de l'hydrogène atomique. Ensuite l'étude des longues post-décharges nous a fourni des informations sur les mécanismes de création et de perte de l'hydrogène atomique dans la décharge et surtout dans la post-décharge. Nous avons comparé ainsi ces techniques de diagnostic et déterminé les domaines de validité de

chacune. Nous avons démontré également en étudiant l'évolution de la température du gaz dans la post-décharge, que les processus de perte majoritaires dans nos conditions sont liés à la diffusion et la recombinaison sur la surface de l'échantillon, ce qui présente un grand avantage dans le procédé pulsé du dépôt de diamant.

Dans les études menées en plasma continu, nous avons montré le double effet de l'augmentation de la densité de puissance en terme de vitesse de croissance et de qualité chimique. Par ailleurs, nous avons montré que l'addition de l'azote à la composition gazeuse détériore la qualité chimique des films mais augmente leur vitesse de croissance. Une autre constatation concerne l'effet du méthane qu'on n'injecte habituellement qu'avec de très faibles pourcentages dans les plasmas micro-ondes continus. Dans le cas des décharges pulsées, nous pouvons injecter jusqu'à 2 % tout-en assurant une très bonne qualité chimique des films de diamant.

Enfin, l'optimisation des paramètres temporels du plasma pulsé est sans doute la phase la plus originale dans ce procédé. L'étude de l'effet de la fréquence et du rapport cyclique ont conduit à l'optimisation des paramètres temporels de ce procédé. Nous avons trouvé qu'à une fréquence proche de 700 Hz et un rapport cyclique proche de 70 % nous obtenons des films de diamant présentant le meilleur compromis entre la qualité chimique et la vitesse de croissance. Des corrélations entre les caractéristiques des films et les paramètres temporels d'élaboration ont été établies.

Le dernier objectif consiste à produire avec un bon rendement des couches épaisses de diamant présentant en même temps une bonne qualité chimique. La méthode originale consiste à déposer un film épais de diamant en deux étapes, une première couche, dans des conditions de croissance optimisées, et l'autre dans des conditions favorisant une grande vitesse de croissance, et qui agit comme un support physique du dispositif. Les couches autosupportées que nous avons développées au laboratoire sont utilisées pour réaliser sur la face de nucléation un dispositif SAW avec une structure multicouche « ZnO/IDT/Diamant ». La caractérisation fréquentielle de ces dispositifs a permis la mesure de la détermination de propagation des ondes acoustiques de surface. La valeur obtenue est 9696 m.s^{-1} qui est parmi les plus grandes vitesses obtenue dans ce type de structure.

Les perspectives de ce travail à court terme sont :

- Comparer l'évolution temporelle dans la post décharge des radicaux CH_x et en particulier le radical méthyle (CH_3) par Spectroscopie d'absorption infrarouge FTIR suite à l'acquisition de cet équipement.

- Utiliser la polarisation comme étape de préparation *in situ* de substrat de silicium, ce qui permettra d'avoir une bonne reproductibilité et obtenir des surfaces de nucléation très lisses sur lesquelles nous pouvons développer des dispositifs SAW avec des résolutions de lithographie inférieure au micron, ce qui permettra d'augmenter la fréquence de fonctionnement du dispositif.
- Effectuer une analyse par spectroscopie Brillouin des échantillons pour réaliser une mesure plus directe de la vitesse du son à la surface du diamant. Ce qui permettra de valider le modèle permettant de déduire la vitesse du son de la caractérisation fréquentielles des filtres SAW.
- Développer d'autres applications à base de diamant.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

ANNEXES

ANNEXES

Annexe I:

I.1. Profil des Raies spectrales (Elargissement)

Si ν_0 (ou λ_0) est la fréquence (ou la longueur d'onde) centrale de la raie, la distribution en fréquence (ou longueur d'onde) autour de ν_0 (ou λ_0) est caractérisée par une fonction $F(\nu-\nu_0)$.

I.1.1. Elargissement naturel d'une raie

Il est dû au fait que la transition se fait entre deux niveaux d'énergie de largeur finie. Le principe d'incertitude de Heisenberg exige $\Delta E_m \cdot \tau_m \approx \hbar$, d'où un écart ΔE_m du niveau excité, qui est une incertitude conduisant à l'élargissement de raie :

$$\Delta \nu_{nat} = \frac{\Delta E_m}{h} \approx \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \tau_m} \quad (I-1)$$

Le profil de la raie s'écrit :

$$F_{nat}(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta \nu_{nat}}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta \nu_{nat})^2} \quad (I-2)$$

Cette distribution est une Lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur (FWHM) $\Delta \nu_{nat}$.

La largeur naturelle $\Delta \nu_{nat}$ ne dépend que de l'espèce émettrice (probabilité de transition), l'élargissement naturel est habituellement négligeable dans le visible (mais peut devenir important dans le cas des raies émises dans l'UV par des ions multichargés). Lorsque le nombre atomique Z augmente, l'émission spontanée augmente fortement comme Z^4 , et l'élargissement naturel peut devenir plus important que l'élargissement Doppler.

I.1.2. Elargissement dû à la pression

Quand la fréquence de collision de l'atome excité avec les autres atomes ou molécules est élevée, il en résulte une réduction de la durée de vie de l'état excité, ceci provoque un élargissement des raies spectrales. L'élargissement dû à la pression devient important dans les gaz à la pression atmosphérique. Dans un plasma d'hydrogène l'élargissement s'écrit :

$$\Delta \lambda_p = \frac{n \cdot \sigma_{H_a/H_2} \cdot \lambda_0^2 \cdot v_{H_a/H_2}}{\pi} = 1,54 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_{H_a/H_2} \cdot \lambda_0^2 \cdot \sqrt{\frac{T_g}{\mu}} \quad (I-3)$$

où n est la densité totale, σ_{H_a/H_2} la section efficace de quenching de H par les molécules H_2 (m^2), v_{H_a/H_2} la vitesse moyenne relative entre H et H_2 et μ la masse réduite de H et H_2 .

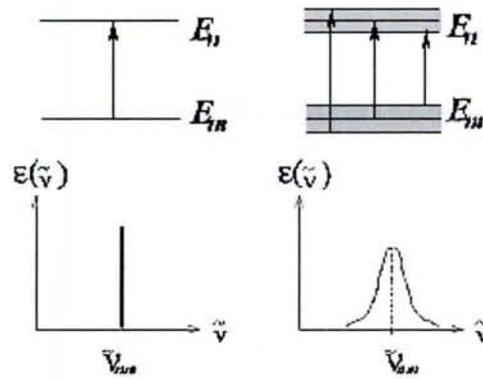


Figure I : Principe d'élargissement par effet de pression [Koulev 2001]

I.1.3. Effet Stark

Il est dû aux interactions entre l'espèce émettrice et les particules environnantes. Pour des plasmas plus denses, le champ électrique du plasma élargit les raies par effet Stark et cet élargissement peut alors dominer la forme de la raie. Les interactions avec les atomes sont appelées élargissement résonnant, si l'émetteur et l'atome sont de même espèce, et non résonant ou élargissement de Van der Waals, dans le cas contraire. Pour les interactions avec les particules chargées (ions) sous l'effet d'un champ électrique externe on obtient l'élargissement Stark. L'élargissement dû à l'effet Stark donné par Wiese [Wiese 1965] est :

$$\Delta\lambda_{Stark} (nm) = 5.10^{-10} \cdot \alpha_{1/2} \cdot n_e^{2/3} \quad (I-4)$$

où n_e est la densité électronique et $\alpha_{1/2}$ dépend du nombre quantique principal ($\alpha_{1/2} = 0,018$ pour la raie H_α) [Gicquel 1996].

Pour l'hydrogène, l'effet Stark est linéaire, c'est-à-dire que l'élargissement $\Delta\nu$ est proportionnel au champ électrique E , et le profil résultant est une lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur $\Delta\lambda_{Stark}$ proportionnelle à $n_e^{2/3}$. Pour les autres atomes, l'effet Stark est quadratique ($\Delta\nu \propto E^2$) mais beaucoup plus faible.

I.1.4. Effet Zeeman

L'application d'un champ magnétique assez intense sur un atome transforme une raie simple en un multiplet (doublet, triplet) dont les composantes sont polarisées. Cet effet traduit l'action du champ magnétique sur les niveaux d'énergie des électrons (levée de dégénérescence des niveaux d'énergie).

Pour les raies simples, telles que celles de la série de Balmer de l'hydrogène, on assiste à un dédoublement des raies en deux composantes d'intensités égales, lorsque l'observation a lieu parallèlement au champ magnétique. Dans une direction perpendiculaire au champ, la raie se décompose en un triplet.

Ce décalage résulte donc, d'une levée de la dégénérescence sous l'effet d'un champ magnétique B , les composantes chargées sont écartées de :

$$\Delta \nu_{Zeeman} = \frac{e \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot c} B \cong 10^{-8} \cdot \lambda^2 \cdot B \quad (I-5)$$

(B en Tesla), cet effet d'élargissement est souvent négligeable.

I.1.5. Elargissement Doppler

Il est dû au mouvement thermique des atomes ou des ions émetteurs. Si V est la vitesse de l'espèce qui rayonne dans une direction donnée (ou la composante de la vitesse dans la direction d'observation), la fréquence sera déplacée de la valeur ν_0 , fréquence qu'aurait la transition si l'atome était au repos, à la fréquence observée ν vue par un observateur au repos tel que: $\Delta \nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 \cdot \frac{V}{c}$ avec c la vitesse de la lumière.

Il faut tenir compte de la fonction de distribution des vitesses des particules $F(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_{totale}}$ qui est proportionnelle à $f\left(\frac{\nu - \nu_0}{c}\right)$. Pour une distribution maxwellienne 1D :

$$f(\nu) = \sqrt{\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot V^2}{2 \cdot k \cdot T}\right) \quad (I-6)$$

M = la masse de l'atome ou de l'ion. L'intensité $I(\nu)$ correspondant à la fréquence ν à $\Delta \nu$ près est proportionnelle au nombre d'atomes ayant la vitesse V à ΔV près d'où :

$$F_{Doppler}(\nu - \nu_0) = \frac{c}{\nu_0} \cdot \sqrt{\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T}} \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot c^2}{2 \cdot k \cdot T} \cdot \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right)^2\right) \quad (I-7)$$

Ce qui correspond à un profil gaussien.

La forme générale d'une gaussienne est $g(x) = \frac{1}{\alpha \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{\alpha^2}\right)$ et sa largeur totale à mi-hauteur (FWHM) est égale à $2\alpha\sqrt{\ln 2}$.

La largeur totale à mi-hauteur pour l'élargissement Doppler est donc :

$$\Delta v_{Doppler} = \frac{2.v_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2.k.T.\ln 2}{M}} \quad (I-8)$$

$$\text{ou} \quad \Delta \lambda_{Doppler} = 7,17.10^{-7} \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (I-9)$$

avec T en K et M étant la masse atomique de l'espèce en uma.

I.2. Produit de convolution de deux Gaussiennes.

I.2.1. Intégration du produit de 2 Gaussiennes

Soient $f_1(\omega)$ et $f_2(\omega)$ deux fonctions Gaussiennes définies par :

$$f_1(\omega) = \frac{2}{\sigma_1 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\omega - \omega_1)^2}{\sigma_1^2}\right) \quad \text{et} \quad f_2(\omega) = \frac{2}{\sigma_2 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\omega - \omega_2)^2}{\sigma_2^2}\right) \quad (I-10)$$

On cherche à calculer l'intégrale: $I = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) \cdot d\omega$

$$f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\omega - \omega_1)^2}{\sigma_1^2}\right) \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\omega - \omega_2)^2}{\sigma_2^2}\right) \quad (I-11)$$

$$f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left[-2 \cdot \left(\frac{(\omega - \omega_1)^2}{\sigma_1^2} + \frac{(\omega - \omega_2)^2}{\sigma_2^2}\right)\right]$$

$$f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \exp\left[-2 \cdot \left(\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2}\right) \cdot \left(\omega^2 + \frac{(\omega_1^2 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2^2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} - 2\omega \cdot \frac{(\omega_1 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right)\right]$$

$$f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \left(\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2}\right) \cdot \left[\left(\omega - \frac{(\omega_1 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right)^2 + \frac{(\omega_1^2 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2^2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} - \frac{(\omega_1 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2 \cdot \sigma_1^2)^2}{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^2}\right]\right\}$$

$$f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \left(\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2}\right) \cdot \left[\left(\omega - \frac{(\omega_1 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right)^2 + \sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2 \cdot \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2}{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^2}\right]\right\}$$

$$f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2}{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right\} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \left(\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2}\right) \cdot \left[\left(\omega - \frac{(\omega_1 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right)^2\right]\right\}$$

d'où :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) \cdot d\omega = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2}{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right\} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-2 \cdot \left(\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{\sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2}\right) \cdot \left[\left(\omega - \frac{(\omega_1 \cdot \sigma_2^2 + \omega_2 \cdot \sigma_1^2)}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right)^2\right]\right\} \cdot d\omega$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(\omega) \cdot f_2(\omega) \cdot d\omega = \frac{4}{2\pi \cdot \sigma_1 \cdot \sigma_2} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2}{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}\right) \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot \sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2}{2 \cdot (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}}$$

$$I = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\omega_1 - \omega_2)^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right) \quad (\text{I-12})$$

I.2.2. Calcul du produit de convolution de 2 Gaussiennes

Soient $f_1(x)$ et $f_2(x)$ deux fonctions Gaussiennes définies par :

$$f_1(x) = \frac{2}{\sigma_1 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{x^2}{\sigma_1^2}\right) \quad \text{et} \quad f_2(x) = \frac{2}{\sigma_2 \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{x^2}{\sigma_2^2}\right)$$

Le produit de convolution des deux fonctions f_1 et f_2 est défini par :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x-y) \cdot f_2(y) \cdot dy \quad (\text{I-13})$$

Le produit $f_1(x-y) \cdot f_2(y)$ s'écrit :

$$f(x-y) \cdot f(y) = \frac{4}{\sigma_1 \cdot \sigma_2 \cdot 2\pi} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \left(\frac{x-y}{\sigma_1}\right)^2\right\} \cdot \exp\left\{-2 \cdot \left(\frac{y}{\sigma_2}\right)^2\right\} \quad (\text{I-14})$$

En posant: $\omega_1 = x$ et $\omega = y$, on se ramène au cas précédent avec $\omega_2 = 0$, on trouve :

$$F(x) = f_1(x) \otimes f_2(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{x^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}\right) \quad (\text{I-15})$$

C'est donc encore une Gaussienne caractérisée par une largeur $\Delta = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$

NB : La largeur totale à mi-hauteur (FWHM) est donnée par : $FWHM = \Delta \cdot \sqrt{2 \cdot \ln(2)}$

Annexe II:

II. L'émissivité du plasma

Pour déduire l'émissivité locale de l'endroit visé par l'ensemble « fibre + collimateur » dans le plan des axes (Oz) et (Ox) nous allons considérer la luminance à chaque point par $L(z_i, x_j) = L_{ij}$ tel que :

$$L_{ij} = \sum_i \sum_j a_{ij} \cdot \varepsilon_{ij} \quad (\text{II-1})$$

où ε_{ij} est l'émissivité locale au point (i,j) et a_{ij} le poids avec lequel ce point contribue à l'émission. Cela peut être exprimé globalement par un produit matriciel:

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdot & \cdot & L_{1m} \\ L_{21} & L_{22} & \cdot & \cdot & L_{2m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdot & \cdot & L_{nm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdot & \cdot & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdot & \cdot & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdot & \cdot & a_{nn} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{11} & \mathcal{E}_{12} & \cdot & \cdot & \mathcal{E}_{1m} \\ \mathcal{E}_{21} & \mathcal{E}_{22} & \cdot & \cdot & \mathcal{E}_{2m} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \mathcal{E}_{n1} & \mathcal{E}_{n2} & \cdot & \cdot & \mathcal{E}_{nm} \end{pmatrix} \quad (\text{II-2})$$

II.1. Déconvolution axiale

Nous allons maintenant simplifier le problème en réduisant le produit matriciel. Prenons une colonne de la matrice pour étudier uniquement la répartition axiale selon l'axe (z), la résolution spatiale étant de 16 mm, le pas de mesure nous permet d'intégrer sur un nombre limité de points (9 points). Pour chaque mesure, la luminance d'un point i s'exprime par :

$$L_i = c_{-4} \cdot \mathcal{E}_{i-4} + c_{-3} \cdot \mathcal{E}_{i-3} + c_{-2} \cdot \mathcal{E}_{i-2} + c_{-1} \cdot \mathcal{E}_{i-1} + c_0 \cdot \mathcal{E}_0 + c_1 \cdot \mathcal{E}_{i+1} + c_2 \cdot \mathcal{E}_{i+2} + c_4 \cdot \mathcal{E}_{i+4} + c_3 \cdot \mathcal{E}_{i+3} \quad (\text{II-3})$$

donc pour une colonne entière, nous avons $[L] = [C] \times [\mathcal{E}]$:

$$\begin{pmatrix} L_{-2} \\ L_{-1} \\ L_0 \\ L_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ L_n \\ L_{n+1} \\ L_{n+2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ c_{-1} & c_0 & c_1 & c_2 & c_3 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ c_{-2} & c_{-1} & c_0 & c_1 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ c_{-3} & c_{-2} & c_{-1} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ c_{-4} & c_{-3} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_3 & c_4 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_1 & c_2 & c_3 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & c_{-1} & c_0 & c_1 & c_2 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & c_{-3} & c_{-2} & c_{-1} & c_0 & c_1 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 & c_{-4} & c_{-3} & c_{-2} & c_{-1} & c_0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{-2} \\ \mathcal{E}_{-1} \\ \mathcal{E}_0 \\ \mathcal{E}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathcal{E}_n \\ \mathcal{E}_{n+1} \\ \mathcal{E}_{n+2} \end{pmatrix} \quad (\text{II-4})$$

En imposant des conditions aux limites, pour $\mathcal{E}_i = 0$ pour ($i < 0$ et $i > n$).

Avec ($c_{-1} = c_1 = 0,80$), ($c_{-2} = c_2 = 0,44$), ($c_{-3} = c_3 = 0,16$), ($c_{-4} = c_4 = 0,04$) et ($c_0 = 1$) nous pouvons retrouver l'émissivité locale pour chaque point (de mesure) selon l'axe (z).

$$\begin{pmatrix} L_{-2} \\ L_{-1} \\ L_0 \\ L_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ L_n \\ L_{n+1} \\ L_{n+2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0.8 & 0.44 & 0.16 & 0.04 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0.8 & 1 & 0.8 & 0.44 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0.44 & 0.8 & 1 & 0.8 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0.16 & 0.44 & 0.8 & \cdot \\ 0.04 & 0.16 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0.04 & 0.16 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0.44 & 0.16 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 1 & 0.8 & 0.44 & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0.44 & 0.8 & 1 & 0.8 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0.04 & 0.16 & 0.44 & 0.8 & 1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \varepsilon_n \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-5})$$

pour déduire le vecteur des émissivités il suffit de multiplier par la matrice inverse de $[C]^{-1}$:

$$\boxed{[\varepsilon] = [C]^{-1} \times [L]} \quad (\text{II-6})$$

Une fois la déconvolution selon l'axe Oz faite, nous allons appliquer la méthode d'inversion d'Abel pour déconvoluer les valeurs selon la position radiale (Ox).

II.2. Déconvolution radiale - Inversion d'Abel

Les mesures optiques d'un plasma de symétrie cylindrique ou proche de cette symétrie émettant des rayonnements observés le long d'une ligne de visée, sont effectu es dans un système d'axes bidimensionnels $x-y$. Elle doivent être transform es dans le système de coordonnées polaires $r-\theta$ afin d'obtenir la distribution radiale. Cette méthode s'appelle l'inversion d'Abel. La formulation mathématique de cette technique est largement expliqu e dans beaucoup d'ouvrages (cf. par exemple : [Rompe 1975]), elle est r capitul e ci-dessous.

Si l'émission du plasma (La luminance L) est int gr e le long de la direction y pour une distance x , une équation peut être écrite pour exprimer cette ligne int gr e d'émission en terme de distribution radiale de cette émission comme suit :

$$L(x).\Delta x.\Delta z = \Delta x.\Delta z. \int_{-y}^y \varepsilon(r).dy \quad (\text{II-7})$$

où Δx est la longueur d'observation, Δz est l'épaisseur de la couche de plasma, qui est d termin e par l'ouverture expérimentale, par exemple, la taille d'ouverture du collimateur, et $\varepsilon(r)$ est l'émissivité locale du plasma à une distance r du centre du cylindre. Il y a quelques hypothèses qui sont habituellement faites afin de réduire la complexité du problème. La première hypothèse est que la variation de l'émission, $dL(z)/dz$, le long de la direction cylindrique de l'axe z , est petite pour la longueur Δz .

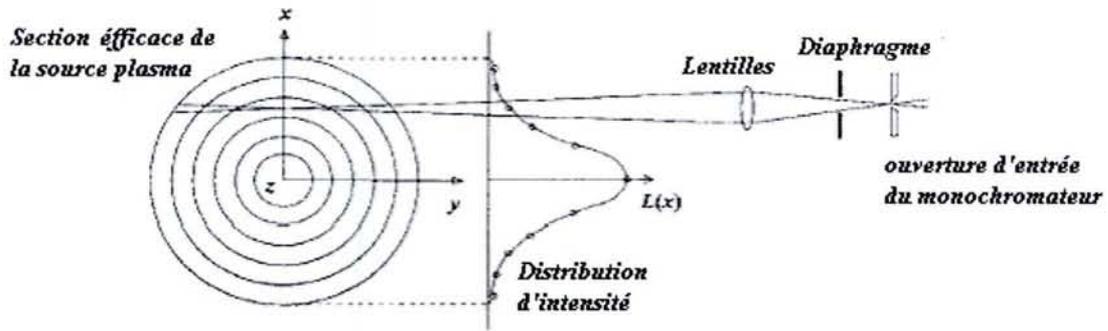


Figure II : Représentation schématique de la géométrie d'inversion d'Abel pour des observations de sources plasma à symétrie cylindrique [Roberts 1995]

Une deuxième hypothèse définit une limite de l'émissivité $\varepsilon(r) = 0$ pour $r > R$, et enfin, une dernière approximation, basée sur la symétrie du plasma $L(-x) = L(x)$, ce qui est souvent le cas. L'équation (II-7) peut alors s'écrire :

$$L(x) = 2 \int_0^y \varepsilon(r) dy \quad (\text{II-8})$$

En utilisant la substitution $r^2 = x^2 + y^2$, l'équation (II-5) devient :

$$L(x) = 2 \int_x^R \frac{\varepsilon(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (\text{II-9})$$

Ceci est une forme spéciale de l'équation intégrale d'Abel, et si $L(x) = 0$ pour tout $r > R$, l'équation (II-9) peut être inversée analytiquement, avec $L'(x) = \frac{dL(x)}{dx}$, et on obtient :

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{L'(x) dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (\text{II-10})$$

Annexe III:

III.1. Transport par diffusion

Dans un plasma dont le profil a une dépendance radiale et axiale, mais qui présente une symétrie cylindrique, d'une densité $n(r, z, t)$, dont le libre parcours moyen λ est négligeable devant la longueur caractéristique de gradient de densité L (pressions > 1 Torr) [Roth 1995] :

$$\frac{\lambda}{n_0} \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\lambda}{L} \ll 1 \quad (\text{III-1})$$

Pour décrire le transport des particules dans un gaz, la loi de Fick s'écrit :

$$\vec{\Gamma} = n \cdot \vec{v} = -D \cdot \vec{\nabla} n \quad (\text{III-2})$$

avec Γ le flux diffusif des particules, v la vitesse de diffusion, et D le coefficient de diffusion.

Nous considérons l'équation de continuité des particules sans sources ni pertes :

$$\frac{\partial n(r, z, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n(r, z, t) \cdot \vec{v}) = 0 \quad (\text{III-3})$$

Si nous considérons également que le coefficient D est indépendant de la position, en considérant la loi de Fick (III-2), l'équation (III-3) devient :

$$D \cdot \Delta n(r, z, t) = \frac{\partial n(r, z, t)}{\partial t} \quad (\text{III-4})$$

On peut démontrer, par la séparation des variables de temps et d'espace, que la densité décroît avec le temps par une simple diffusion de type loi de Fick selon une loi exponentielle : $n(r, z, t) = n(r, z) \cdot \exp(-\frac{t}{\tau})$ d'où l'équation :

$$D \cdot \Delta n(r, z) = -\frac{n(r, z)}{\tau} \quad (\text{III-5})$$

L'équation de continuité en coordonnées cylindriques s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 n(r, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial n(r, z)}{\partial r} \right) = -\frac{n(r, z)}{D \cdot \tau} \quad (\text{III-6})$$

ou encore:

$$\boxed{\frac{1}{n(r, z)} \cdot \frac{\partial^2 n(r, z)}{\partial z^2} + \frac{1}{r \cdot n(r, z)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial n(r, z)}{\partial r} \right) = -\frac{1}{D \cdot \tau} = -\frac{1}{\Lambda_0^2}} \quad (\text{III-7})$$

où Λ_0 est la longueur caractéristique de diffusion.

III.2. Pertes sur les parois

Nous allons calculer les longueurs caractéristiques de diffusion avec des pertes sur les parois pour un plasma confiné dans une cavité de forme cylindrique de rayon R et de longueur L . Dans l'équation (III-7) les deux termes de gauche représentant les gradients radiaux et axiaux doivent être constants d'où:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 n(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{\Lambda_1^2} n(z) = 0 \\ r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial n(r)}{\partial r} \right) + \frac{r^2}{\Lambda_2^2} n(r) = 0 \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

La solution de la première équation est de type $A \cdot \cos\left(\frac{z}{\Lambda_1}\right) + B \cdot \sin\left(\frac{z}{\Lambda_1}\right)$ et comme on considère que le profil du plasma est presque symétrique, en plus $n \geq 0$, on supprime le terme non symétrique $B \cdot \sin\left(\frac{z}{\Lambda_1}\right)$, avec des conditions aux limites $n(z=0) = n_0$ et $n(z = \pm \frac{L}{2}) = 0$. La deuxième équation est une forme d'équation de Bessel. Si la densité sur l'axe est n_0 et $n(R) = 0$ les profils radial et axial de densité sont :

$$\begin{cases} n(z) = n_0 \cos\left(\frac{\pi \cdot z}{L}\right) \\ n(r) = n_0 \cdot J_0\left(\frac{2,405}{R} \cdot r\right) \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

où J_0 est la fonction Bessel d'ordre zéro, $\Lambda_2 = \left(\frac{R}{2,405}\right)$ et $\Lambda_1 = \frac{L}{\pi}$ sont les longueurs de diffusion. Enfin, la longueur caractéristique de diffusion totale Λ_0 s'exprime alors par:

$$\boxed{\frac{1}{\Lambda_0^2} = \frac{1}{\Lambda_1^2} + \frac{1}{\Lambda_2^2} = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{2,405}{R}\right)^2} \quad (\text{III-10})$$

Bibliographie :

- [Gicquel 1996] A. Gicquel, M. Chenevier, Y. Breton, M. Petiau, J. P. Booth and K. Hassouni, *J. Phys. III France* 6 (1996) 1167.
- [Guillard 2000] T. Guillard, *Thèse de doctorat, Institut de génie des matériaux et procédés. Université de Perpignan, 2000.*
- [Koulev 2001] N. Koulev; *Institut für Umweltphysik, Universität Bremen. 2001.*
- [Roberts 1995] J. R. Roberts, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 100, (1995) 353.
- [Rompe 1975] R. Rompe and M. Steinbeck, *Progress in Plasmas and Gas Electronics, Vol. 1, Academie-Verlag, Berlin (1975).*
- [Roth 1995] J. Reece Roth, *Industrial Plasma Engineering, Vol 1 "Principles". Institute of physics publishing, Bristol and Philadelphia (1995).*
- [Wiese 1965] W. L. Wiese, *Plasma diagnostics techniques-Pure and applied physics (21), R. H. Huddelstone and S. L. Leonard, Eds (Academic press, 1965).*

Ce travail concerne l'étude d'un procédé MPACVD (*Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde*) opérant à forte puissance en mode continu et pulsé. Le mélange gazeux choisi est constitué principalement de H_2-CH_4 , mais des faibles pourcentages d'azote et d'argon indispensables dans certains cas sont ajoutés.

Tout d'abord, l'étude du plasma en phase gazeuse est réalisée grâce à des techniques de diagnostic résolues dans le temps telles que : la spectroscopie optique d'émission (OES), la technique de double pulse (TDP) et la fluorescence induite par laser (LIF). L'objectif de cette étude est de comprendre les phénomènes de base qui gouvernent la cinétique des espèces réactives responsables du dépôt des films de diamant. La mesure de température du gaz par LIF à partir de l'élargissement Doppler de la raie H_α a permis d'identifier les mécanismes de perte de l'hydrogène atomique. Ces mécanismes sont gouvernés principalement par la diffusion et la recombinaison sur la surface du substrat de diamant.

L'optimisation du dépôt des couches minces de diamant en plasma pulsé repose sur la compréhension du procédé de croissance, en particulier l'effet des paramètres temporels sur les propriétés des couches élaborées. Les méthodes d'analyse utilisées sont : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie micro-Raman. Les résultats obtenus ont permis une bonne corrélation entre les paramètres d'impulsion du plasma et les caractéristiques des films de diamant, leur qualité chimique et la vitesse de croissance. Comme application, les couches autosupportées de diamant sont utilisées pour développer, sur la face de nucléation, des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW). Un dispositif SAW fonctionnel d'une structure multicouche de type ZnO/IDT/Diamant est ainsi réalisé. La caractérisation fréquentielle de ces dispositifs a permis la détermination de la vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface à l'interface Diamant/ZnO. La valeur obtenue est 9696 m.s^{-1} qui est parmi les plus grandes vitesses obtenues dans ce type de structures.

MOT CLES: Diamant – Plasma micro-onde pulsé – MPACVD – TROES – LIF – Diffusion – Spectroscopie Raman – MEB – Ondes acoustiques de surface (SAW).

The work of this thesis consists the study of MPACVD process (*Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) at high power, operating in either continuous or pulsed mode. The gas mixture is constituted mainly of H_2-CH_4 , but also small percentages of nitrogen and argon, necessary for certain cases, are added.

The plasma was characterised and studied thanks of time-resolved diagnostic methods, such as : optical emission spectroscopy (OES), double pulses technique (TDP) and laser induced fluorescence (LIF). The study is aiming to a better understanding of the basic phenomena which control the kinetics of the main reactive species responsible for diamond films growth. The gas temperature measurements from Doppler broadening of H_α LIF signal permitted the identification of atomic-hydrogen loss process. The loss mechanisms are governed by diffusion and surface recombination occurring mainly on the diamond substrate.

The optimisation of diamond films growth in pulsed regime needs a good understanding of the growth process, in particular, the effect of the temporal parameters on the film properties. The characterisation methods used for films analysis are : scanning electron microscopy (MEB), atomic force microscopy (AFM) and micro-Raman spectroscopy. The obtained results permitted a good correlation between the plasma parameters and the diamond films characteristics, their chemical quality and the growth rate. As application, the elaborated freestanding diamond films are used for developing SAW (Surface Acoustic Waves) devices on the nucleation side. An operating SAW device with multi-layer structure ZnO/IDT/Diamond is then realised. The frequency characterisation allowed the determination of the sound propagation velocity at the interface Diamond/ZnO. The obtained value is 9696 m.s^{-1} which is considered among the highest surface acoustic waves velocities in such structure.

KEYWORDS: Diamond – Pulsed microwave plasma – MPACVD – TROES – LIF – Diffusion – Raman Spectroscopy – SEM – Surface acoustic waves (SAW).