



HAL
open science

Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde : contrôles optiques in situ et caractérisation des films élaborés

Fabien Benedic

► **To cite this version:**

Fabien Benedic. Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde : contrôles optiques in situ et caractérisation des films élaborés. Physique [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10215 . tel-01747499

HAL Id: tel-01747499

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747499v1>

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

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

Spécialité: PLASMA-OPTIQUE-ELECTRONIQUE

par **Fabien BENEDIC**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PROCEDE DE CROISSANCE DE
DIAMANT PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE
PAR PLASMA MICRO-ONDE : CONTROLES OPTIQUES IN SITU
ET CARACTERISATION DES FILMS ELABORES**

Soutenue publiquement le 22 décembre 2000 devant la commission d'examen:

Présidente:	M ^{me} A. GICQUEL	Professeur, Université Paris-Nord
Rapporteurs:	M ^{me} A.-M. BONNOT M. B. AGIUS	Directeur de Recherche CNRS, Grenoble Professeur, Université Paris-Sud
Examineurs:	M. P. ALNOT M. A. BATH M. M. BELMAHI	Professeur, U.H.P., Nancy I (Directeur de thèse) Professeur, Université de Metz Maître de Conférences, U.H.P., Nancy I
Invités :	M. J.K. KRÜGER M. P. PIGEAT	Professeur, Université de Sarrebruck Chargé de Recherche CNRS, Nancy

*Et il y a aussi
Tout ce que je connais
Tout ce que j'apprécie
Que je sais qui me plaît
Le fond vert de la mer
Où valsent les brins d'algue
Sur le sable ondulé
L'herbe grillée de juin
La terre qui craquelle
L'odeur des conifères*

Boris Vian

A Flo

A mes parents

Pour avoir toujours été là

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications de l'Université Henri Poincaré (Nancy I).

Je remercie chaleureusement Monsieur Michel FABRY, Professeur à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire. J'ai sincèrement apprécié sa grande disponibilité et sa constante bonne humeur.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Patrick ALNOT, Professeur à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « Plasmas réactifs et applications » et pour avoir assuré la direction de cette thèse. J'ai été particulièrement sensible à la confiance qu'il m'a témoignée et à l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je tiens à lui exprimer toute mon estime pour son soutien durant ces trois années et pour le dynamisme scientifique dont il a fait preuve, qui ont permis de faire progresser ce travail de thèse dans le bon sens.

J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur Mohammed BELMAHI, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour avoir assuré le co-encadrement de cette thèse. J'ai grandement apprécié la convivialité des relations que nous avons entretenues, ainsi que nos discussions et les précieux conseils qu'il m'a prodigués. Je le remercie également pour ses encouragements permanents et pour m'avoir aidé à résoudre un certain nombre de problèmes techniques.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Anne-Marie BONNOT, Directeur de Recherche au CNRS à Grenoble, et à Monsieur Bernard AGIUS, Professeur à l'Université Paris-Sud, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont également à Madame Alix GICQUEL, Professeur à l'Université Paris-Nord, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour sa contribution à la mise au point du nouveau réacteur de dépôt.

Que Monsieur Armand BATH, Professeur à l'Université de Metz, soit respectueusement remercié pour sa participation au jury et pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche au laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes du Centre Lorrain d'Optique et

Electronique des Solides de Metz, en tant qu'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche.

Je remercie vivement Monsieur Jan Kristian KRÜGER, Professeur à l'Université de la Sarre (Allemagne), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de se joindre aux membres du jury et pour avoir rendu possible l'analyse des échantillons par spectroscopie Raman à Sarrebruck.

J'exprime également ma gratitude envers Monsieur Philippe PIGEAT, Chargé de Recherche au CNRS à Nancy, pour avoir spontanément accepté de participer au jury de ma thèse. J'ai été très heureux de bénéficier à travers nos nombreuses discussions, de ses grandes compétences en matière de suivi optique in situ par pyrométrie interférentielle.

Les analyses de surfaces présentées dans ce manuscrit sont pour beaucoup le fruit d'échanges et de collaborations externes au laboratoire. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont, à un moment ou à un autre, consacré une partie de leur temps à leur réalisation, et dont j'ai su apprécier la rigueur et la qualité du travail, notamment

Monsieur Alain KOHLER et Madame Jacqueline JOFFRAN, du Service Commun d'Analyses par Sondes Electroniques de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour la Microscopie Electronique à Balayage.

Madame Nabila MALOUFI, Maître de Conférences à l'Université de Metz, du Service Commun de Microscopie à Champ Proche de l'Université Henri Poincaré (Nancy I), pour la Microscopie à Force Atomique.

Monsieur Rafaël JIMENEZ RIOBOO, chercheur à l'Institut des Matériaux de Madrid (Espagne), Monsieur Christian BRUCH, ancien doctorant au Laboratoire de Physique Expérimentale de l'Université de la Sarre ainsi que Monsieur Thomas BRITZ, doctorant dans ce même laboratoire, pour la spectroscopie Raman.

Monsieur Jean-Jacques FUNDENBERGER, Maître de Conférences à l'Université de Metz, pour la diffraction des rayons X effectuée au Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux de Metz.

J'associe à ces remerciements Monsieur Omar ELMAZRIA, Maître de Conférences au LPMIA, et Monsieur Baddredine ASSOUAR, doctorant au laboratoire, qui ont réalisé respectivement les mesures électriques par la méthode deux pointes et les mesures de rugosité par profilométrie. J'ai apprécié les interactions que nous avons pu avoir sur le thème des filtres à ondes acoustiques de surface à base de diamant et qui ont, à mon sens, renforcé les liens entre l'étude du procédé de croissance et les applications des films.

Qu'il me soit permis d'exprimer également ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui ont participé à l'accomplissement de ce travail, et plus particulièrement :

à Monsieur Michel REMY, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir suivi la progression de ce travail avec intérêt.

à Monsieur Thomas EASWARAKHANTHAN, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), dont les compétences en optique et le sens aigu de la rigueur m'ont été d'un grand recours (je n'oublie pas non plus les « leçons » d'anglais dont j'ai bénéficié par la force des choses).

à Messieurs Jamal BOUGDIRA et Robert HUGON, Maîtres de Conférences à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), et à Monsieur Gérard HENRION, Chargé de Recherche au CNRS, pour leurs contributions diverses.

à Monsieur Stéphane HEURAUX, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré (Nancy I), qui s'est toujours montré disponible pour une petite discussion ou un petit coup de main et dont j'ai apprécié les grandes qualités humaines et le sens de l'humour.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'efficacité et le dévouement

de Monsieur Jean-Luc BRIANÇON, qui a rendu possible l'acquisition et le traitement des données relatives à la spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace, ainsi que le lissage des courbes pyrométriques.

de Monsieur Jean-François PAUTEX, pour ses interventions fréquentes et avisées dès qu'il s'agissait d'électronique.

de Messieurs Christian THIEBAUT, Philippe MARTINEZ et Stéphane JACOPIN, pour leur investissement périodique dans la mise au point du nouveau réacteur de dépôt.

de Madame Evelyne BELIN, pour son support logistique journalier.

Pour votre sympathie et votre aide inestimable, je vous adresse un immense merci.

Que l'ensemble des personnes du laboratoire que j'ai eu le plaisir de côtoyer trouvent en ces quelques lignes le témoignage de ma reconnaissance pour leur accueil chaleureux. J'exprime également toute ma sympathie à mes compagnons de route, thésards et ex-thésards, pour les relations amicales que nous avons entretenues, et je leur souhaite sincèrement « bonne chance ! ».

Enfin, j'adresse mes plus affectueux remerciements à l'ensemble de mes proches, pour leur soutien inflexible et leur aide permanente. J'ai une pensée particulière pour mon épouse sans qui ce

travail n'aurait pu aboutir.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	1
SOMMAIRE	9
INTRODUCTION GENERALE	15
<u>CHAPITRE I : GENERALITES ET OBJECTIFS DE L'ETUDE</u>	23
+ I.1 La synthèse de diamant CVD	25
I.1.1 Introduction	25
^I.1.2 Principe de la synthèse CVD	27
^I.1.3 Principales techniques de dépôt CVD	29
>I.1.4 CVD assisté par plasma micro-onde à 2.45GHz	31
I.1.4.1 Introduction	31
I.1.4.2 Configuration de quelques réacteurs	31
I.1.4.3 Composition gazeuse	35
I.1.4.3.1 Généralités	35
I.1.4.3.2 Etude du mélange CH ₄ -H ₂	37
I.1.4.3.2.1 Activation de la phase gazeuse	37
I.1.4.3.2.2 L'hydrogène atomique	39
I.1.4.3.2.3 Les radicaux carbonés	41
I.1.5 Les principales formes allotropiques du carbone	41
^I.1.5.1 Les structures cristallines	41
^I.1.5.1.1 Le diamant	41
I.1.5.1.2 La lonsdaléite	43
I.1.5.1.3 Le graphite	43
I.1.5.2 Les phases amorphes	43
I.1.5.2.1 Le carbone amorphe (a-C)	43
I.1.5.2.2 Le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H)	45
I.2 Modes de croissance et microstructures	45
I.2.1 Germination	45
I.2.1.1 Traitements ex situ	47
I.2.1.2 Traitement in situ	47
I.2.2 Croissance de cristaux	49
I.2.3 Croissance de films polycristallins	53
I.2.3.1 Modèle d'évolution sélective	53
I.2.3.2 Texture des films de diamant	55
^I.3 Applications du diamant CVD	61
I.3.1 Généralités	61
I.3.2. Réalisation de dispositifs SAW à base de diamant CVD	63
I.3.2.1 Motivations	63
I.3.2.2 Principe	63
I.3.2.3 Principales propriétés requises des films de diamant CVD	67
I.4 Objectifs de l'étude	69
Références bibliographiques	77

CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE DEPOT ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS DE DIAMANT	85
II.1 Conception et optimisation du nouveau dispositif de dépôt de films de diamant	87
II.1.1 Historique	87
II.1.2 Description générale	89
II.1.3 Circuit et système gazeux utilisés, contrôle des débits	93
II.1.4 Contrôle de la pression	95
II.1.5 Contrôle de la puissance	101
II.1.6 Contrôle de la température	107
II.1.7 Sécurisation du réacteur de dépôt	113
II.1.7.1 Etablissement du cahier des charges	113
II.1.7.2 Réalisation de la sécurité totale	117
II.1.7.3 Réalisation de la sécurité avec réamorçage	117
II.1.8 Perspectives d'amélioration	119
II.1.8.1 Couplage de fortes puissances	119
II.1.8.2 Nucléation assistée par polarisation	121
II.1.9 Conclusion	123
II.2 Le réacteur tubulaire	123
II.2.1 Description du dispositif	123
II.2.2 Procédure de dépôt	127
II.3 Techniques de caractérisation des films de diamant	127
II.3.1 Microscopie électronique à balayage	127
II.3.2 Microscopie à Force Atomique	129
II.3.3 Profilométrie	131
II.3.3.1 Détermination de la rugosité des films	133
II.3.3.2 Caractéristiques mécaniques des films	133
II.3.3.2.1 Détermination des contraintes résiduelles	133
II.3.3.2.2 Détermination des contraintes intrinsèques	135
II.3.4 Mesures électriques	137
II.3.5 Spectroscopie Raman	139
II.3.5.1 Introduction	139
II.3.5.2 Eléments de théorie	139
II.3.5.3 Dispositif expérimental	143
II.3.5.4 Etude du diamant CVD par spectroscopie Raman	143
II.3.5.4.1 Contributions des différentes phases à la diffusion Raman	145
II.3.5.4.2 Etude de la fluorescence	149
II.3.5.4.3 Pureté des films de diamant	151
II.3.6 Diffraction des rayons X	151
Références bibliographiques	155
CHAPITRE III : TECHNIQUES D'INVESTIGATION OPTIQUE IN SITU: PYROMETRIE INTERFERENTIELLE ET SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION	159
III.1 Pyrométrie interférentielle	161
III.1.1 Introduction	161
III.1.1.1 Intérêts de l'étude des propriétés optiques du diamant CVD	161
III.1.1.2 Techniques d'analyse optique in situ	163
III.1.1.3 Approche qualitative de la pyrométrie interférentielle	165
III.1.1.4 Objectifs poursuivis	169
III.1.2 Développement du modèle	169
III.1.2.1 Détermination de la température apparente du système film/substrat	169
III.1.2.1.1 Cas du pyromètre monochromatique	169

III.1.2.1.2 Cas du pyromètre bichromatique	175
III.1.2.2 Détermination de l'émissivité du système film/substrat	177
III.1.2.3 Détermination de la réflectivité du système film/substrat	181
III.1.2.4 Expression finale de la température apparente mesurée par le pyromètre	187
III.1.2.4.1 Cas du pyromètre monochromatique	187
III.1.2.4.2 Cas du pyromètre bichromatique	187
III.1.3 Analyse des résultats théoriques fournis par le modèle	189
III.1.3.1 Réflectivités s et p	189
III.1.3.2 Emissivité oblique à λ_1 et λ_2	191
III.1.3.3 Température apparente du système mesurée par le pyromètre bichromatique	193
III.1.4 Détermination des paramètres intervenant dans le modèle	197
III.1.4.1 Choix des paramètres à déterminer	197
III.1.4.2 Influence de chaque paramètre sur la courbe de température apparente	203
III.1.4.3 Stratégie développée pour la détermination des paramètres	205
III.1.4.3.1 Premier cas : l'indice réel de réfraction du film est inconnu	205
III.1.4.3.2 Second cas : l'indice réel de réfraction du film est supposé connu	211
III.1.5 Confrontation du modèle à un exemple expérimental	213
III.1.6 Conclusion	219
III.2 Spectroscopie optique d'émission	221
III.2.1 Introduction	221
III.2.2 Rappels sur la spectroscopie optique d'émission et espèces étudiées	223
III.2.2.1 Notions fondamentales	223
III.2.2.2 Nomenclature	225
III.2.2.3 Identification des espèces au sein du plasma	225
III.2.2.3.1 Système C-H : plasma CH ₄ -H ₂	225
III.2.2.3.2 Système C-H-N : plasma CH ₄ -H ₂ -N ₂	227
III.2.3 Dispositifs d'analyse	227
III.2.3.1 Analyse globale	227
III.2.3.2 Analyse résolue dans l'espace	229
III.2.3.2.1 Le système optique	229
III.2.3.2.2 Le système d'acquisition	231
III.2.4 Conclusion	233
Références bibliographiques	235

**CHAPITRE IV : ETUDES PRELIMINAIRES : PREPARATION EX SITU DES
SUBSTRATS DE SILICIUM ET INFLUENCE DES CONDITIONS
EXPERIMENTALES SUR LA QUALITE DES FILMS DE DIAMANT
SYNTHETISES EN PLASMA DE MELANGE CH₄-H₂** 241

×IV.1 Etude du traitement ex situ du substrat de silicium	243
IV.1.1 Introduction	243
– IV.1.1.1 Choix du substrat	243
IV.1.1.2 Abrasion ultrasonique du substrat	245
IV.1.1.3 Passivation du substrat	249
IV.1.1.3.1 Nécessité d'un tel procédé	249
IV.1.1.3.2 Solutions chimiques communément utilisées	255
IV.1.2 Résultats expérimentaux	255
IV.1.2.1 Abrasion ultrasonique du silicium dans la poudre de diamant	255
IV.1.2.1.1 Description de la procédure de traitement	255
IV.1.2.1.2 Influence de la taille des grains de poudre sur la surface du substrat	257
IV.1.2.1.3 Influence de la taille des grains de poudre sur les films élaborés	259
IV.1.2.2 Passivation du substrat	263
IV.1.2.2.1 Description de la procédure de traitement	263

IV.1.2.2.2 Dépôt de films sur des substrats passivés sans abrasion préalable	265
IV.1.2.2.3 Influence de la combinaison du traitement de passivation et de l'abrasion ultrasonique	269
IV.1.3 Conclusion : choix d'une méthode de préparation	275
IV.2 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés des films de diamant synthétisés en plasma CH₄/H₂	277
IV.2.1 Description de la procédure expérimentale	277
IV.2.2 Effets de la composition gazeuse pour un vide limite de 10 ⁻⁴ Torr	279
IV.2.2.1 Morphologie globale et vitesse de croissance	279
IV.2.2.2 Qualité chimique	285
IV.2.3 Effets de la composition gazeuse pour un vide limite de quelques 10 ⁻⁷ Torr	289
IV.2.3.1 Morphologie globale et vitesse de croissance	289
IV.2.3.2 Qualité chimique	293
IV.2.3.3 Discussion	293
IV.2.4 Conclusion	295
Références bibliographiques	299
CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE FILMS DE DIAMANT EN VUE D'APPLICATIONS DANS DES DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE	305
V.1 Influence du temps de synthèse sur les propriétés des films de diamant élaborés en plasma de mélange CH₄-H₂	307
V.1.1 Conditions expérimentales	307
V.1.2 Epaisseur et vitesse de croissance	309
V.1.3 Morphologie globale	311
V.1.4 Rugosité	315
V.1.5 Qualité chimique	317
✓V.1.6 Caractérisation électrique	319
V.1.7 Pyrométrie interférentielle	323
V.1.7.1 Lissage des courbes de température apparente	323
V.1.7.2 Etude de la période des oscillations	331
V.1.8 Conclusion	337
V.2 Etude de la croissance en plasma de mélange CH₄-N₂-H₂	341
V.2.1 Introduction	341
V.2.2 Etude des films élaborés en plasma de mélange CH ₄ -N ₂ -H ₂	341
V.2.2.1 Effet de la composition gazeuse	341
V.2.2.1.1 Conditions expérimentales	341
V.2.2.1.2 Morphologie globale	343
V.2.2.1.3 Epaisseur et vitesse de croissance	349
V.2.2.1.4 Rugosité	351
V.2.2.1.5 Qualité chimique	355
✓V.2.2.1.6 Caractérisation électrique pour 1% de méthane	359
V.2.2.1.7 Contraintes intrinsèques pour 1% de méthane	361
V.2.2.2 Effet du temps de synthèse	363
V.2.2.2.1 Conditions expérimentales	363
V.2.2.2.2 Morphologie globale	363
V.2.2.2.3 Epaisseur et vitesse de croissance	367
V.2.2.3 Pyrométrie interférentielle	367
V.2.2.4 Synthèse de films épais	377
V.2.2.4.1 Conditions expérimentales	377
V.2.2.4.2 Morphologie globale	377
V.2.2.4.3 Texture	377
V.2.2.4.4 Rugosité	379

V.2.2.4.5 Qualité chimique	379
V.2.2.4.6 Caractérisation électrique	381
V.2.3 Spectroscopie optique d'émission	383
V.2.3.1 Analyse globale	383
V.2.3.2 Analyse résolue dans l'espace	387
V.2.4 Conclusion	395
Références bibliographiques	401
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	407
ANNEXE	

INTRODUCTION GENERALE

Le diamant possède une combinaison de propriétés physico-chimiques exceptionnelles qui lui confère une potentialité d'applications remarquable dans les domaines de l'optique, de l'électronique et de la tribologie notamment [Spear 1994]. Sa rareté à l'état naturel ainsi que son coût prohibitif ont de ce fait motivé les nombreux travaux portant sur l'élaboration de diamant synthétique, menés à travers le monde depuis plusieurs dizaines d'années.

Les procédés d'élaboration à haute température et à haute pression (HT/HP) ont été développés depuis 1955 [Bundy 1955] et permettent, moyennant un fort apport énergétique, la production de cristaux de diamant à partir de graphite, dans les conditions de stabilité thermodynamique du diamant. Outre les limitations intrinsèques au procédé lui-même, comme la faible taille des cristaux et leur pollution par les catalyseurs métalliques utilisés, cette méthode ne permet pas la synthèse de diamant à l'état de film, qui est la forme requise pour la plupart des applications autres que mécaniques. L'usage du diamant obtenu par le biais de ces techniques relève donc uniquement de la tribologie.

La possibilité de former du diamant dans les conditions thermodynamiques où il est la phase métastable du carbone a été exploitée depuis les années 1970 grâce notamment aux travaux menés par des équipes de recherche soviétiques [Deryagin 1970] et japonaises [Matsumoto 1982]. Ces études ont permis la mise au point de différentes techniques permettant de synthétiser du diamant sous forme de films polycristallins, à basse pression et à basse température. Elles reposent le plus souvent sur le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et nécessitent un milieu réactionnel activé.

Les procédés CVD permettent de nos jours de réaliser des dépôts sur des surfaces importantes et des substrats variés, avec une qualité satisfaisante pour un certain nombre d'applications. Cependant, les vitesses de croissance demeurent relativement faibles et les propriétés des films dépendent fortement de la méthode et des conditions d'élaboration, de même que du dispositif expérimental utilisé. Ceci maintient encore aujourd'hui dans un état de latence la production et l'utilisation des couches de diamant synthétique au niveau industriel.

L'activité de recherche sur la synthèse de diamant par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) [Kamo 1983] a débuté au LPMIA en 1993. 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. Elles ont permis d'établir un certain nombre de corrélations entre les propriétés du plasma et la qualité des dépôts pour différentes conditions de croissance. Suite à ce travail, de nombreuses perspectives concernant principalement la croissance de diamant en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ou $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, en plasma continu ou pulsé, avec ou sans addition d'azote, ont été dégagées. En outre, la nécessité de développer au laboratoire de nouvelles compétences relatives à l'étude de la croissance cristalline s'est faite ressentir.

Parallèlement, le laboratoire s'est doté d'un prototype de réacteur 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. Par ailleurs, la diversification des activités de recherche du LPMIA a induit le développement de nouveaux thèmes relatifs notamment aux microtechnologies et en particulier à la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface à base de films de diamant CVD, ce type d'applications requérant des propriétés spécifiques des couches déposées.

Les objectifs de ce travail de thèse s'inscrivent dans ce contexte et sont multiples. Ils consistent dans un premier temps à maîtriser le fonctionnement du nouveau réacteur de dépôt et à développer des techniques d'investigation optique in situ du plasma et du matériau en cours de croissance. Dans un deuxième temps, les objectifs sont le contrôle de la nucléation du diamant et des conditions de dépôt ainsi que l'obtention de films aptes à satisfaire les propriétés nécessaires pour une utilisation dans des filtres à ondes acoustiques de surface.

Le chapitre I, à caractère introductif, est consacré dans un premier temps à quelques généralités sur la synthèse de diamant CVD et plus particulièrement à la description du procédé de synthèse par MPACVD qui est celui utilisé au laboratoire. Puis, les différentes étapes de croissance du diamant sont détaillées, depuis la phase de germination jusqu'à la croissance d'un film continu et texturé. Les applications potentielles du diamant CVD sont ensuite exposées en détaillant essentiellement les enjeux de l'utilisation des films dans des filtres à ondes acoustiques de surface. Finalement, les objectifs de notre étude sont définis et présentés.

Dans le chapitre II est présenté l'ensemble des moyens expérimentaux que nous avons mis en œuvre au cours de ce travail. Une première partie est consacrée à la description du nouveau réacteur de dépôt et à l'exposé des nombreuses modifications et améliorations que nous y avons apportées durant cette étude. Puis nous décrivons le réacteur tubulaire utilisé pour une petite partie du travail expérimental présenté dans ce mémoire. Les différentes techniques d'analyse de surface employées

pour étudier les films de diamant déposés, ainsi que les méthodes associées, sont ensuite présentées.

Le chapitre III expose les techniques d'investigation optique in situ des films de diamant et du plasma que nous avons utilisées dans le cadre de cette thèse. Nous décrivons la méthode de suivi de la croissance de diamant par pyrométrie interférentielle que nous avons développée, et qui repose sur l'analyse de la température apparente de surface mesurée à l'aide d'un pyromètre bichromatique. Puis les aspects fondamentaux de l'analyse du plasma par spectroscopie optique d'émission appliquée aux mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ sont présentés, de même que les dispositifs expérimentaux permettant une étude du plasma dans sa globalité ou avec une résolution spatiale.

Dans le chapitre IV, nous présentons les expériences préliminaires menées d'une part dans le réacteur tubulaire et d'autre part dans le nouveau réacteur. Une première partie est consacrée à l'étude du traitement ex situ du substrat de silicium par la technique d'abrasion ultrasonique dans la poudre de diamant et à la mise au point d'une préparation chimique de passivation, les objectifs étant de favoriser la germination et l'hétéroépitaxie du diamant sur la surface. La seconde partie est dédiée à l'étude de l'influence de la composition gazeuse, en liaison avec la qualité du vide résiduel, sur les propriétés des films de diamant élaborés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ dans le nouveau réacteur.

Le chapitre V est consacré à l'élaboration et à la caractérisation de films de diamant en vue d'applications dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface. L'étude de l'influence de l'épaisseur des films de diamant synthétisés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur leurs caractéristiques topographiques, physico-chimiques et électriques, est présentée. Puis les effets de l'addition d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur la croissance des films et leurs propriétés sont étudiés pour différentes compositions gazeuses, grâce à l'ensemble des techniques de caractérisation présentées dans les chapitres II et III. Nous mettons ainsi en relief l'intérêt d'un suivi optique in situ de la croissance, l'influence de l'azote sur la croissance de diamant et les avantages présentés par l'ajout de ce composé pour les applications visées.

Ce travail de thèse s'inscrit en partie dans le cadre du contrat européen « Microwave and InfraRed Industrial Applications for Diamond » (MIRIAD), de type BRITE-EURAM.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Bundy 1955] **F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.J. Wentorf**, *Nature*, 176 (1955) 51.
- [Chatei 1997] **H. Chatei**, Thèse d'Etat, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc, (1997).
- [Deryagin 1970] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev**, *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970) 783.
- [Kamo 1983] **M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka**, *J. Cryst. Growth*, 62 (1983) 642.
- [Matsumoto 1982] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka**, *J. Mater. Sci.*, 17 (1982) 3106.
- [Spear 1994] **K.E. Spear, J.P. Dismukes**, "Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology", Wiley-Interscience Publication, (1994).

CHAPITRE I

Généralités et objectifs de l'étude

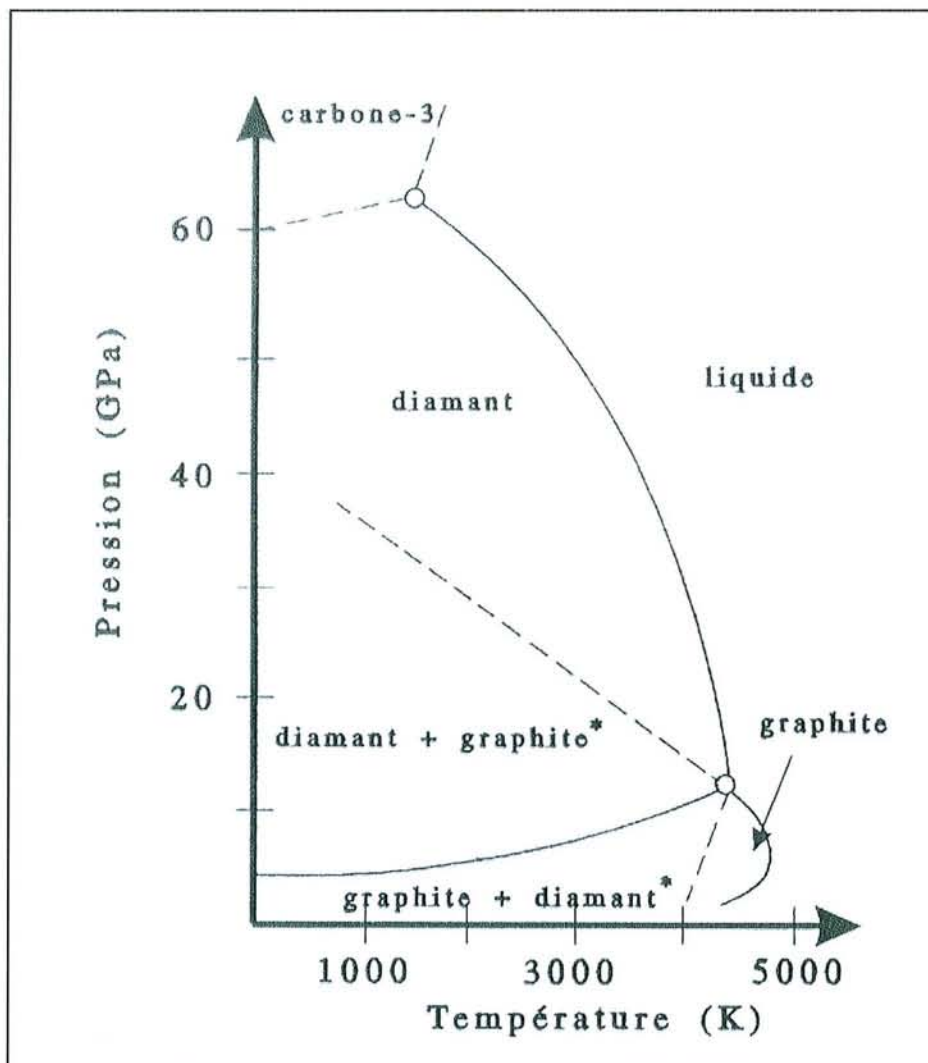


Figure I.1 : Diagramme de stabilité thermodynamique des phases du carbone [Fedosayev 1989]. Le symbole * indique que la phase est métastable.

Ce chapitre est consacré aux généralités concernant la croissance de films de diamant et à la présentation des objectifs de notre étude.

Dans un premier temps nous rappellerons le principe de la croissance de diamant par CVD. L'analyse en particulier du procédé MPACVD et la description des principaux réacteurs et mélanges gazeux utilisés nous permettront de situer dans leur contexte les techniques de dépôt employées au laboratoire. Un bref inventaire des principales formes possibles du carbone recensera les différents composés qui peuvent être déposés par le procédé CVD en plus du diamant.

Une seconde partie est consacrée à l'analyse des mécanismes de croissance du diamant. Les étapes de germination, croissance de cristaux isolés et croissance d'un film continu seront détaillées car elles constituent les éléments fondamentaux à intégrer préalablement à toute étude expérimentale portant sur la croissance de diamant.

Nous présenterons ensuite les applications possibles du diamant qui sont relatives à ses propriétés exceptionnelles et qui justifient à l'heure actuelle toutes les investigations dont la croissance de diamant synthétique est l'enjeu. En particulier les raisons et le principe de l'utilisation des films de diamant dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface seront développés.

Enfin dans une dernière partie, nous définirons et énoncerons les objectifs de notre étude.

I.1 LA SYNTHÈSE DE DIAMANT CVD

I.1.1 Introduction

Le diamant possède de nombreuses propriétés physico-chimiques très intéressantes, qui combinées, lui confèrent une importante potentialité d'utilisation dans un grand nombre de domaines tels que la tribologie, l'optique et l'électronique.

En particulier, c'est un très bon conducteur thermique tout en étant un bon isolant électrique et il possède une dureté inégalée. Il est résistant aux attaques chimiques, à la chaleur et aux radiations et présente une grande transparence pour des longueurs d'onde s'étendant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Pour ces raisons, le diamant est devenu peu à peu un matériau stratégique et sa rareté à l'état naturel a impliqué le développement de méthodes permettant d'obtenir du diamant synthétique.

L'étude du diagramme de phases du carbone établi par F.P. Bundy [Bundy 1955] et présenté sur la figure I.1, permet de constater qu'il existe plusieurs domaines de température et de pression délimités par des lignes continues, pour lesquels il existe une phase stable du carbone, c'est-à-dire une phase qui possède une énergie libre minimale. Certains de ces domaines de stabilité

thermodynamique sont divisés par des lignes pointillées en sous-domaines, qui correspondent à la formation de phases métastables au sein d'une phase stable. Ceci met en évidence notamment la possibilité de synthétiser du diamant métastable dans le domaine de stabilité du graphite.

Depuis un brevet déposé en 1955 par General Electric, les procédés à haute température et haute pression (HT/HP) ont été développés et permettent la production de diamant sous forme de cristaux de taille allant du micromètre au millimètre, dans les conditions thermodynamiques de stabilité du diamant (figure I.1). Un des inconvénients de ce procédé, qui nécessite un fort apport énergétique afin d'atteindre les températures et les pressions requises pour transformer le graphite en diamant est, outre la formation de cristaux uniquement, la pollution de ces derniers par les catalyseurs métalliques utilisés. La production de diamant par ces méthodes reste donc destinée à des applications mécaniques relevant notamment du polissage, du broyage et du revêtement d'outils de coupe.

Aussi, l'utilisation du diamant dans les domaines de l'optique et de l'électronique nécessite sa production sous forme de couches plus ou moins épaisses. Depuis les premiers travaux des équipes de recherche dirigées par B.V. Deryagin en U.R.S.S. [Deryagin 1968] et W.G. Eversole aux Etats-Unis [Eversole 1959], de nombreuses techniques de synthèse de diamant dans les conditions thermodynamiques pour lesquelles il est la phase métastable du carbone (figure I.1) ont été développées. Ces procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition) ont par ailleurs connu un véritable essor depuis le début des années 80 grâce notamment aux travaux de chercheurs japonais [Matsumoto 1982, Kamo 1983]. De nos jours, les méthodes CVD offrent la possibilité de synthétiser des films de diamant polycristallins dont l'aptitude aux applications citées plus haut dépend fortement des techniques utilisées et des conditions expérimentales.

I.1.2 Principe de la synthèse CVD

D'après le diagramme de stabilité des phases du carbone (figure I.1), la synthèse de diamant métastable est possible pour des températures de l'ordre de 1000K et pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique. Le principe de la synthèse CVD du diamant repose sur la faible différence d'enthalpie libre de formation entre les deux phases du carbone, qui est évaluée dans les conditions standards de température et de pression à :

$$\Delta_{293\text{K}}(\text{diamant}) - \Delta_{293\text{K}}(\text{graphite}) = 2.10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La formation simultanée de graphite et de diamant peut donc avoir lieu à partir d'une phase gazeuse activée par une source d'énergie et contenant une source de carbone (hydrocarbures bien souvent).

<p>CVD thermique</p>	<p>Décomposition thermique Réaction de transport chimique Technique du filament chaud Torche oxy-acétylénique CVD assisté par halogènes</p>
<p>CVD assisté par plasma DC</p>	<p>Plasma DC basse pression Plasma DC moyenne pression Décharge à cathode creuse Plasmas d'arc DC et jets</p>
<p>CVD assisté par plasma radiofréquence</p>	<p>Décharge RF luminescente basse pression CVD par plasma RF thermique</p>
<p>CVD assisté par plasma micro-onde</p>	<p>Plasma 915MHz Plasma basse pression 2.45GHz Torche à plasma thermique 2.45GHz Plasma ECR 2.45GHz Plasma 8.2GHz</p>

Tableau I.1 : Méthodes de synthèse de diamant à basse pression et à basse température (d'après [Bachmann 1994a]).

Outre ces considérations thermodynamiques, le procédé de dépôt CVD doit favoriser la formation et la croissance de la phase diamant aux dépens des phases non-diamant. Le mélange gazeux utilisé doit donc procurer des espèces influant sur les cinétiques de croissance des différentes phases, en éliminant préférentiellement les contributions non-diamant des films synthétisés. Ces espèces, telles que l'hydrogène atomique ou l'oxygène, sont produites dans la phase gazeuse activée contenant en plus de la source de carbone une source d'agents gravants (dihydrogène, oxyde de carbone) et gravent préférentiellement les phases graphitiques ou empêchent leur formation au sein du film. Ceci conduit à la croissance prédominante d'un film de diamant dans lequel subsistent d'autres phases en tant qu'impuretés.

I.1.3 Principales techniques de dépôt CVD

De nombreuses techniques de dépôt CVD ont été développées depuis les années 80 à partir du procédé de décomposition chimique en phase gazeuse. Elles diffèrent par la méthode d'activation du mélange gazeux. Les critères utilisés généralement pour juger de l'efficacité d'une méthode sont les suivants :

- la vitesse de dépôt,
- la dimension de la surface traitée,
- la qualité des films déposés (épitaxie, structure, pureté),
- le coût,
- la complexité du système de dépôt.

Bien que les différentes techniques de dépôt CVD présentent des avantages et des inconvénients de même que des technologies qu'il serait intéressant de développer, nous ne les détaillerons pas dans le cadre de cette étude. En effet, elles sont décrites en détail dans de nombreux ouvrages [Davis 1994, Dischler 1998]. Pour mémoire, le tableau I.1 recense les différentes techniques CVD utilisées pour le dépôt de films de diamant selon le mode d'activation des réactions chimiques.

Par la suite, nous nous intéresserons principalement au procédé CVD assisté par plasma micro-onde (MPACVD) à 2.45GHz qui est le seul utilisé au laboratoire.

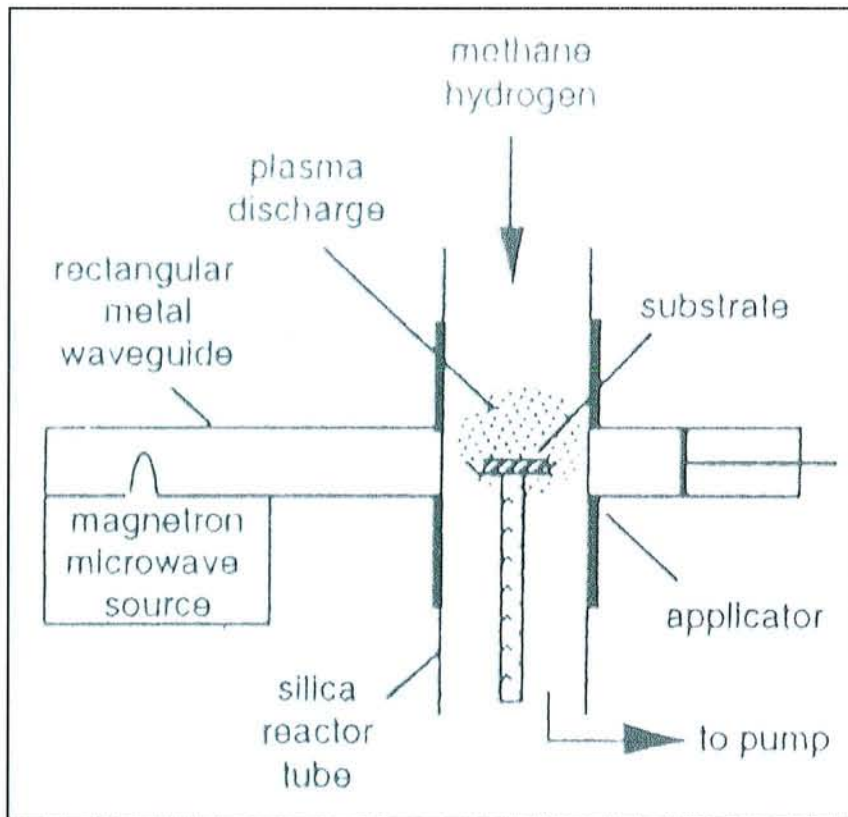


Figure I.2 : Schéma de principe du réacteur MPACVD de type tubulaire [Bachmann 1994b].

I.1.4 CVD assisté par plasma micro-onde à 2.45GHz

I.1.4.1 Introduction

Cette technique est l'une des méthodes les plus utilisées pour la croissance de diamant à partir de la phase vapeur. Depuis son apparition au début des années 80, elle a connu un succès grandissant en raison de sa simplicité, de sa flexibilité et de la rapide disponibilité commerciale des réacteurs. Ce sont d'une part cette méthode, qui repose sur les travaux du National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM) au Japon, et d'autre part la technique du filament chaud mise au point par la même équipe de recherche, qui ont permis d'envisager réellement l'utilisation du diamant synthétique au niveau industriel.

L'activation du mélange gazeux se fait grâce à l'injection d'une onde hyperfréquence à 2.45GHz qui induit un plasma. La phase gazeuse est alors décomposée en radicaux avec un rendement de dissociation élevé par les électrons très énergétiques dont la température est largement supérieure à celle des radicaux et atomes neutres.

I.1.4.2 Configuration de quelques réacteurs

La configuration des réacteurs dépend du système de couplage onde/plasma utilisé.

Le premier type de réacteur mis au point par le NIRIM [Kamo 1983] et le premier à avoir été mis en place au LPMIA, se compose d'un guide d'onde rectangulaire traversé par un tube en quartz (figure I.2). 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 (62mm dans le vide à 2.45GHz). La surface déposée est donc fortement limitée (inférieure à 2cm²). Il présente également d'autres inconvénients majeurs tels que la gravure 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 est fixée par la puissance injectée et la pression totale du gaz dans l'enceinte, de même que la limitation à quelques centaines de watts de la puissance micro-onde qui peut être injectée, en raison de la proximité des parois en quartz sensibles à la chaleur et à la gravure.

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 300cm² pour des substrats de 10cm de diamètre), en couplant des puissances supérieures à 1.5kW. La puissance

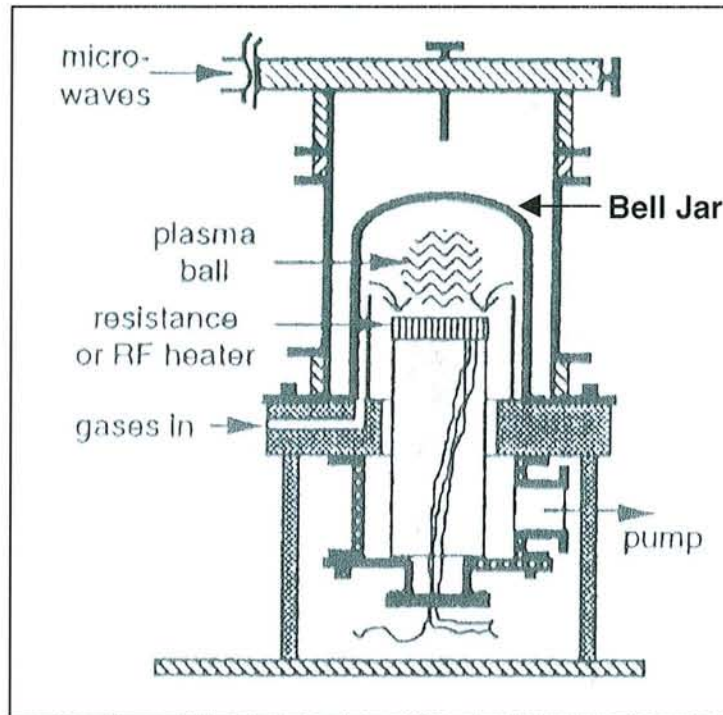


Figure I.3 : Schéma de principe du réacteur MPACVD de type bell jar [Bachmann 1994b].

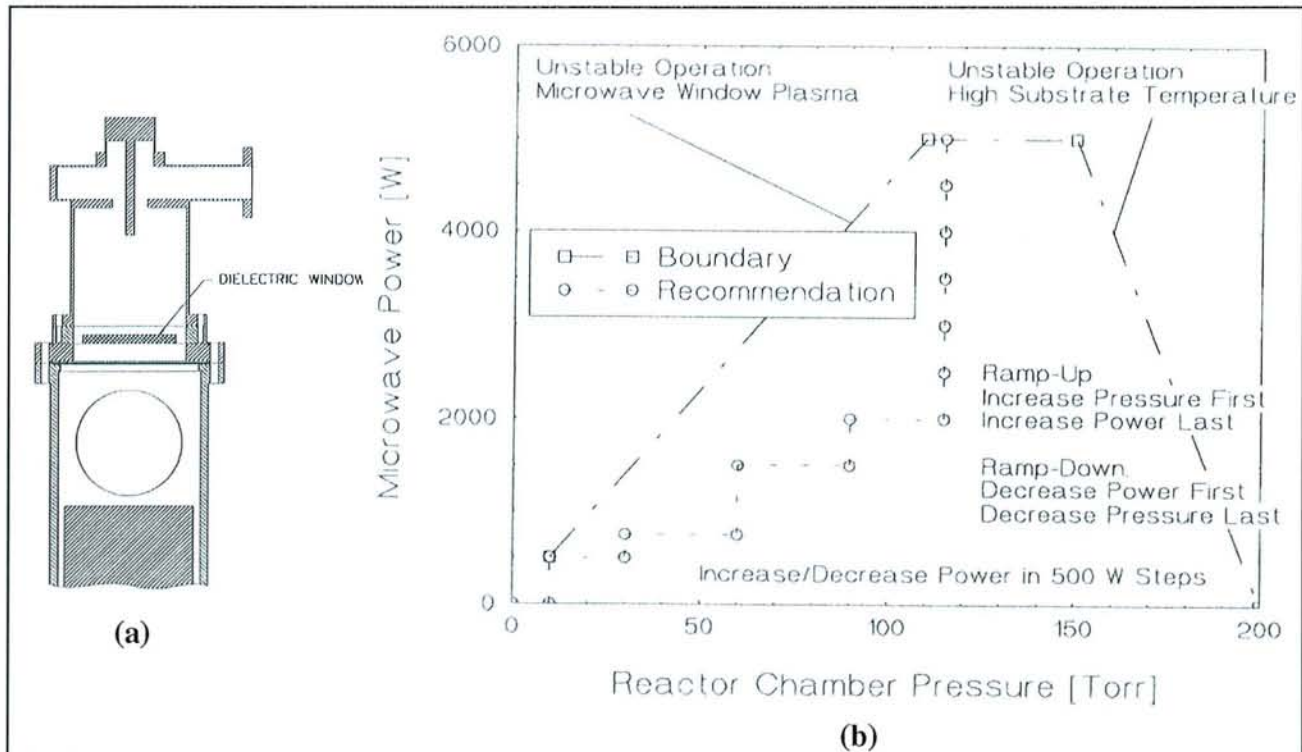


Figure I.4 : Caractéristiques d'un réacteur de type ASTeX classique : (a) schéma de principe, (b) domaine de stabilité puissance/pression. La ligne en pointillés montre un exemple de procédure expérimentale de déplacement dans le domaine de stabilité du plasma [Sevillano 1998].

micro-onde est injectée dans la cavité réactionnelle cylindrique en métal, 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 TE_{10} de l'onde se propageant dans le guide d'onde rectangulaire est alors converti en mode cylindrique TM_{01} . Le porte substrat dispose généralement d'un système de chauffage par induction qui permet de découpler la température de l'échantillon des paramètres expérimentaux (puissance, pression) dans une certaine gamme de fonctionnement. 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 (figure I.3). Ceci peut alors conduire aux mêmes désavantages que pour le réacteur de type tubulaire en raison de la proximité des parois en silice.

En l'absence de cloche, la périodicité axiale du champ électrique peut engendrer la création de la décharge micro-onde au voisinage du hublot en silice lorsque par exemple la pression à l'intérieur de la cavité réactionnelle est trop faible pour une puissance donnée. Ceci s'explique par le fait que la courbe représentant le champ électrique d'amorçage présente un large minimum qui apparaît à une pression inférieure aux pressions standards de dépôt de diamant. Les conditions de dépôt sont donc généralement situées dans la partie où la pente de la courbe est positive. Ainsi, quand la pression diminue, le champ électrique nécessaire au maintien de la décharge diminue également. Si la pression diminue encore pour une puissance fixée, le champ électrique au niveau du hublot peut devenir assez grand pour initier une décharge à cet endroit. Le plasma « saute » alors sur le hublot. Les limites de stabilité du plasma concernant le couple pression/puissance doivent donc être établies afin d'assurer la stabilité de la décharge sur le long terme. La figure I.4 présente la configuration d'un réacteur ASTeX classique (figure I.4.(a)), ainsi que le domaine de stabilité pression/puissance associé (figure I.4.(b)).

La technologie originale du second réacteur de dépôt de diamant par MPACVD, mis au point au LPMIA en collaboration avec l'équipe du Professeur A. Gicquel du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP) de l'Université Paris-Nord, est en partie basée sur celle des réacteurs de type ASTeX sans cloche en silice. Nous verrons dans le chapitre II que sa mise en service s'est révélée délicate notamment en raison des instabilités du plasma décrites plus haut et de la nature du système de couplage onde hyperfréquence/plasma.

D'autres variantes de réacteurs MPACVD à 2.45GHz sont apparues au cours de la dernière décennie. Nous citerons entre autres l'efficace réacteur ovoïde mis au point par l'équipe du

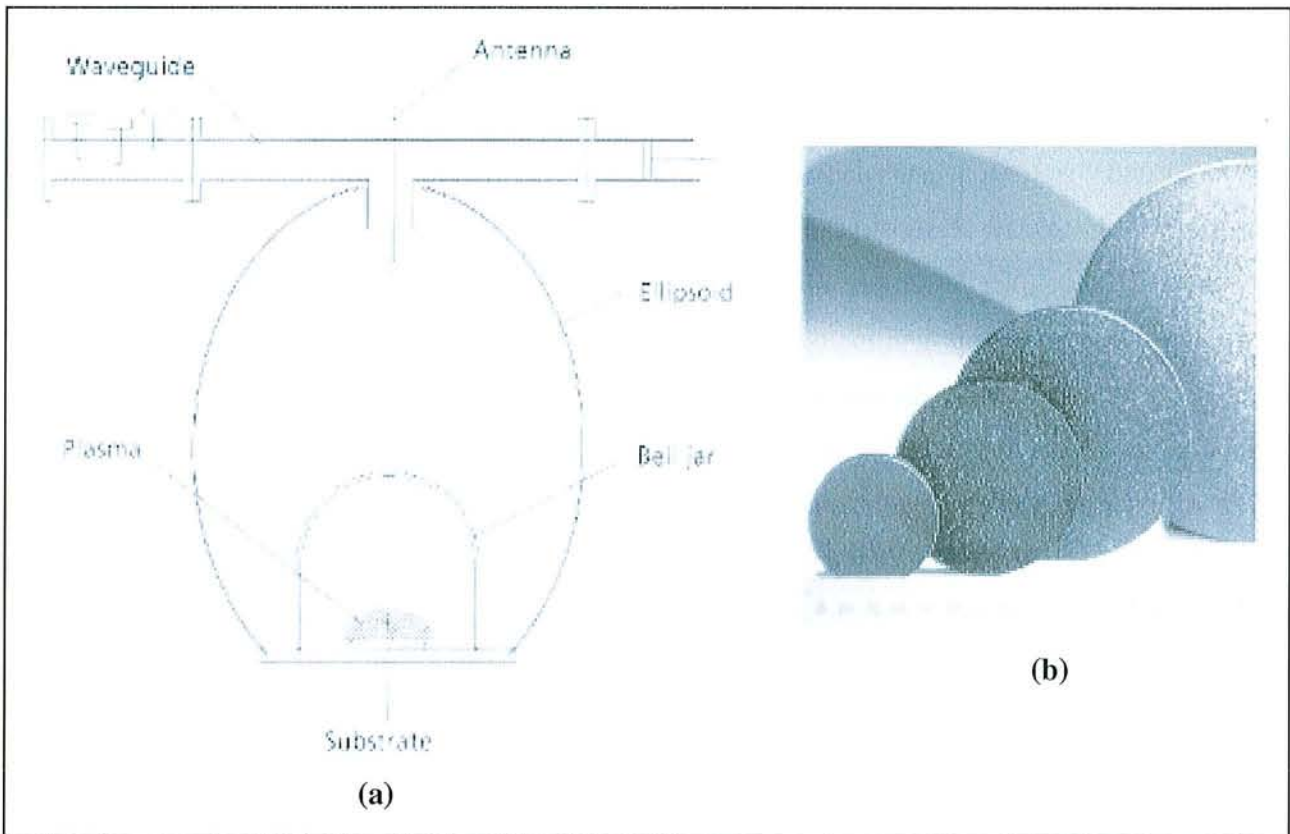


Figure I.5 : Réacteur MPACVD de type ellipsoïdal [Füner 1999] : (a) schéma de principe, (b) disques de diamant non polis de 5 à 15cm de diamètre.

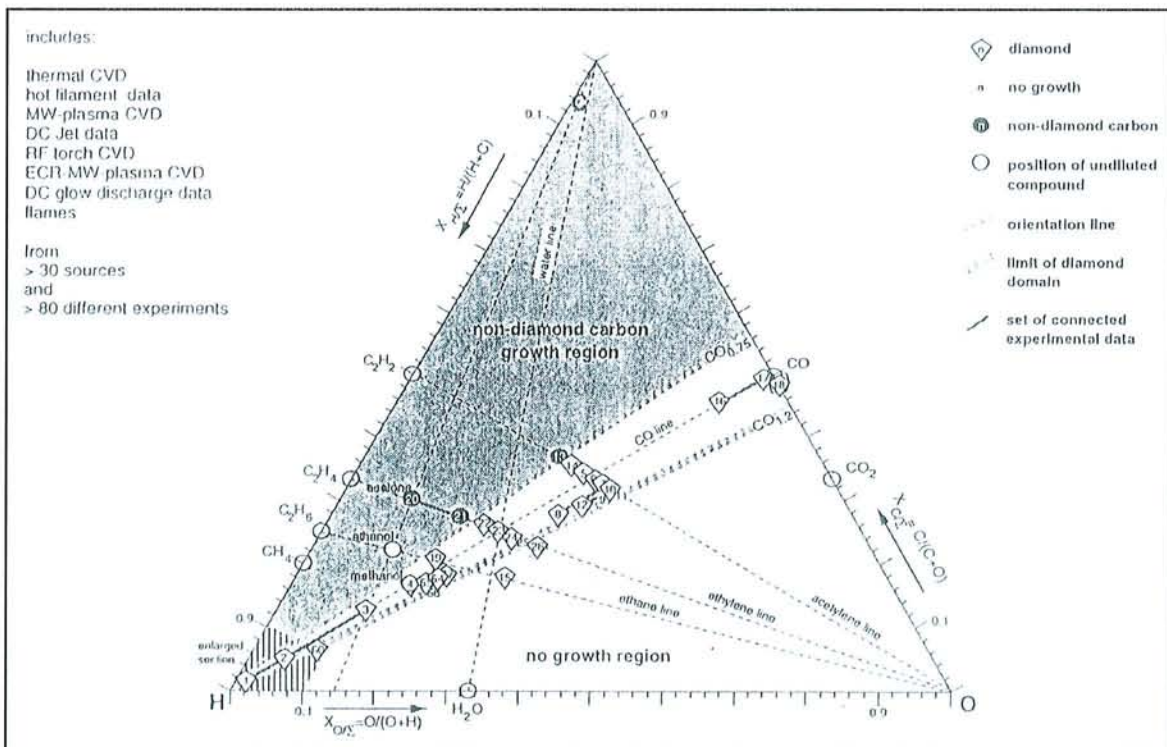


Figure I.6 : Diagramme triangulaire pour le système C-H-O représentant les domaines possibles de croissance de diamant CVD [Bachmann 1991].

Fraunhofer-Institut de Fribourg en Allemagne dirigée par le Professeur P. Koidl, à partir de travaux de simulation d'une décharge micro-onde dans une cavité [Füner 1999]. Ce dispositif, qui fonctionne également à une fréquence de 915MHz, présente une enceinte réactionnelle de forme ellipsoïdale avec une cloche en silice surplombant le porte substrat. 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.5.(a)). Cette géométrie particulière, de même que la localisation de la source d'énergie et du porte échantillon, assurent un couplage idéal de l'énergie électromagnétique au plasma ainsi qu'une grande stabilité de la décharge. Les puissances injectées, de 6kW pour un générateur à 2.45GHz et 60kW pour un générateur à 915MHz, permettent de synthétiser des films de diamant de 5 à 15cm de diamètre avec des vitesses de dépôt de 1 à 15 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Des conditions de dépôt optimisées ont permis la synthèse de films de haute qualité avec une transparence optique parfaite et une grande conductivité thermique. La figure I.5.(b) présente des disques de diamant de différents diamètres élaborés dans les réacteurs ellipsoïdaux.

I.1.4.3 Composition gazeuse

I.1.4.3.1 Généralités

La technique de dépôt par MPACVD est des plus flexibles, ce qui explique le très grand nombre de précurseurs gazeux qui peuvent être utilisés pour la croissance de diamant à partir du moment où ils contiennent du carbone et une espèce susceptible d'empêcher la formation des phases non-diamant. Il apparaît aujourd'hui que les synthèses CVD réalisées à partir de molécules contenant des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont les plus répandues et conduisent aux films de diamant de meilleure qualité. P.K. Bachmann [Bachmann 1991] a réalisé une synthèse bibliographique couvrant une trentaine d'années d'expériences en matière de croissance de diamant CVD dans le système C-H-O, ce qui a permis d'établir un diagramme triangulaire révélant les domaines possibles de synthèse à partir de la composition gazeuse (figure I.6). Chaque combinaison de gaz injectés contenant des atomes de C, H et O est représentée par un point à l'intérieur du triangle. Il apparaît que la croissance de diamant correspond à une bande assez étroite longeant la ligne H-CO. En dessous de cette bande, aucune croissance de diamant n'est possible en raison d'une trop forte gravure, alors qu'au-dessus de ce domaine la croissance de phases non-diamant (suie) est observée. Ce diagramme constitue un outil très intéressant lorsque des mélanges peu conventionnels sont utilisés, mais il ne signifie pas qu'il suffit d'adopter la bonne configuration gazeuse pour obtenir du diamant. En effet, des conditions favorables de température, puissance, teneur des gaz et prétraitement du substrat entre autres doivent être également envisagées.

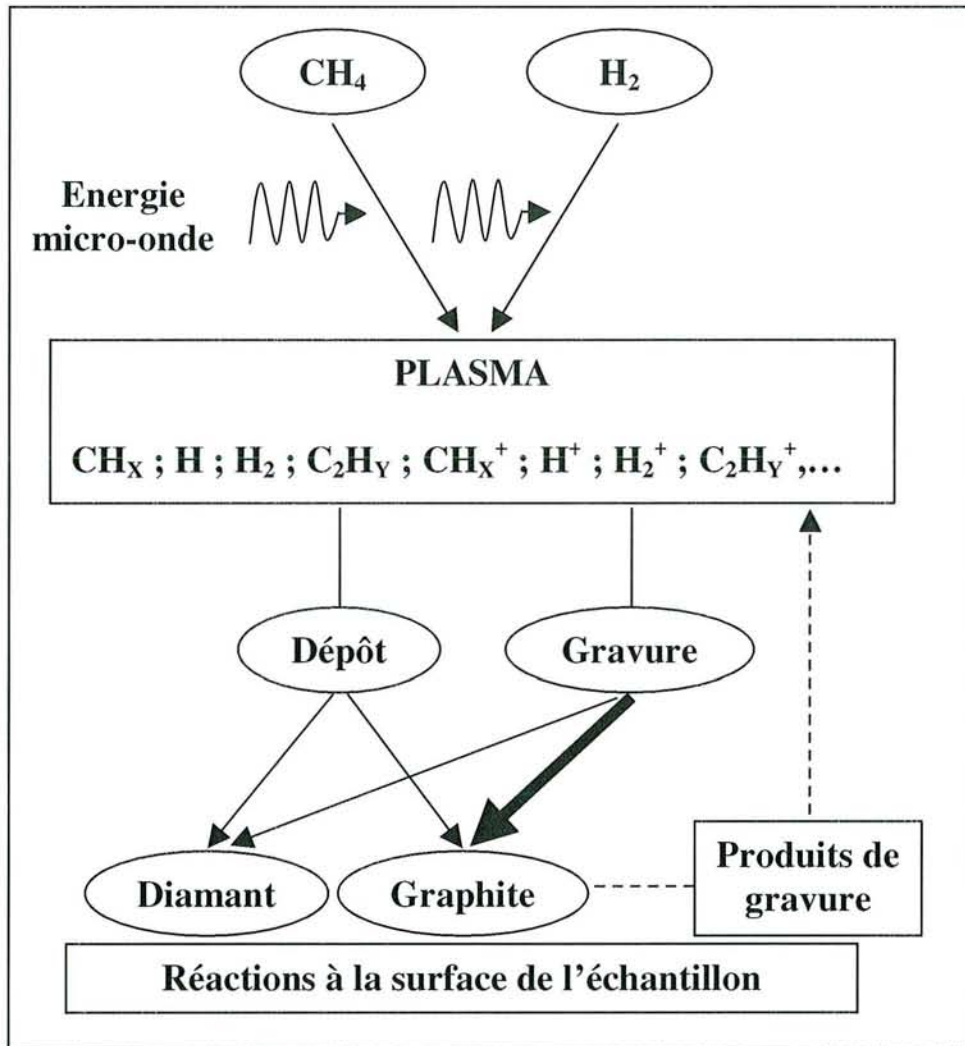


Figure I.7 : Représentation schématique de la synthèse de diamant en mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Les espèces présentes au sein du plasma sont en partie dans un état excité.

Pour les procédés CVD, les mélanges gazeux sont le plus couramment composés de gaz tels que CH_4 , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , C_2H_2 . L'intérêt particulier de certains mélanges gazeux du type $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ réside dans la possibilité de synthétiser du diamant à plus basse température ($<400^\circ\text{C}$) tout en conservant des vitesses de croissance acceptables [Chen 1994a, Chen 1994b, 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 de ces gaz additifs sur le plasma et/ou la qualité des films comme par exemple l'azote dans les mélanges du type $\text{CH}_4\text{-H}_2$ [Chatei 1997a] ou $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ [Hong 1995], l'argon et l'oxygène dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ [Han 1997] ou encore l'hydrogène et l'oxygène dans le mélange $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ [Chen 1993]. Les effets de l'addition d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ seront considérés de manière plus approfondie dans les chapitres IV et V de ce manuscrit.

1.1.4.3.2 Etude du mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$

Dans le cadre de ce travail, la synthèse de films de diamant a été réalisée dans le mélange conventionnel $\text{CH}_4\text{-H}_2$ avec ou sans addition d'azote. La plupart des travaux sur le système C-H, quant à la nature et au rôle des espèces réactives intervenant dans le procédé de croissance, sont depuis quelques années en général convergents. Nous en dressons une description succincte.

1.1.4.3.2.1 Activation de la phase gazeuse

L'énergie transportée par l'onde à 2.45GHz permet dans un premier temps d'accélérer les électrons primaires du gaz plasmagène qui vont produire par l'intermédiaire de collisions inélastiques ionisantes sur les molécules du mélange gazeux de nouveaux électrons secondaires. Cette multiplication d'électrons plus ou moins énergétiques provoque rapidement, grâce aux collisions inélastiques, une augmentation de l'énergie cinétique des espèces présentes au sein du gaz. Les divers processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation mettant en jeu les électrons, les ions et les espèces neutres du gaz conduisent alors à l'activation du mélange et à la formation d'un grand nombre d'espèces avec des constantes de réactions plus ou moins importantes. La figure I.7 présente de manière schématique le processus d'activation du mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$, ainsi que les espèces produites majoritairement, une petite proportion de celles-ci étant dans un état excité.

En réalité, toutes les espèces produites dans le plasma ne participent pas au processus de synthèse de diamant. Il s'avère en effet que ce sont l'hydrogène atomique ainsi que les radicaux carbonés du type CH_X ($X \leq 4$) et C_2H_Y ($Y \leq 6$) qui participent à l'élaboration du film à la surface du substrat.

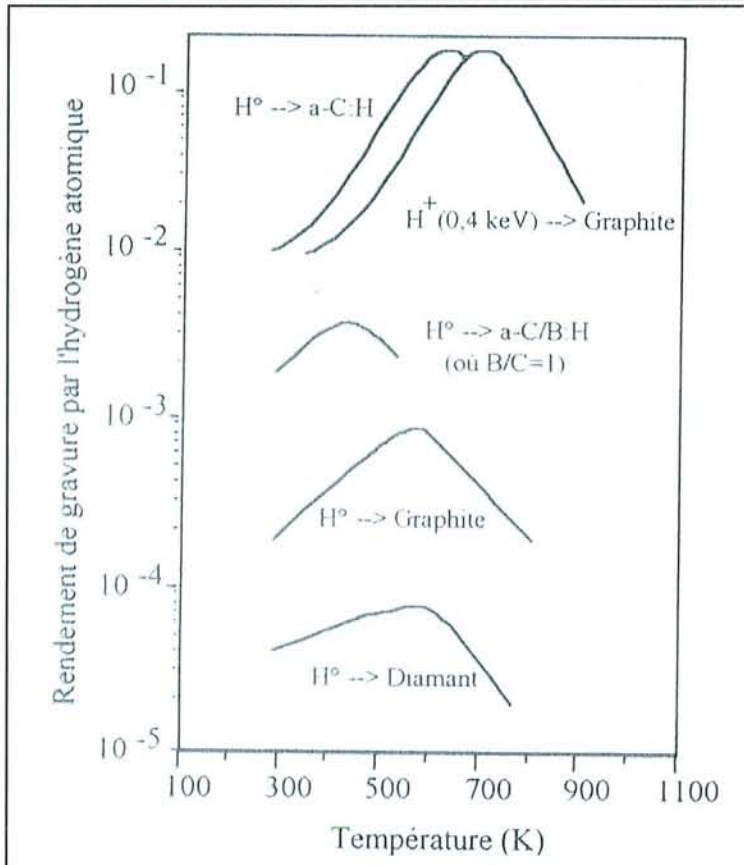


Figure I.8 : Comparaison des vitesses de gravure du diamant, du graphite et du carbone amorphe hydrogéné, par l'hydrogène atomique [Vietzke 1991].

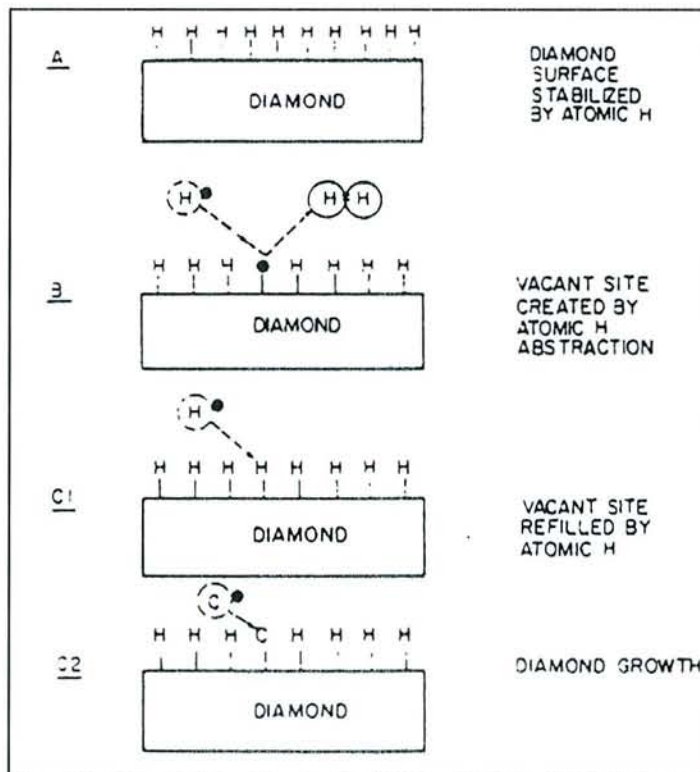


Figure I.9 : Stabilisation de la surface de diamant en croissance (A) et génération de sites d'adsorption par processus d'abstraction de l'hydrogène atomique (B à C2) [Anthony 1990].

1.1.4.3.2.2 L'hydrogène atomique

Produit dans le milieu réactionnel, l'hydrogène atomique réagit fortement avec le graphite et beaucoup moins avec le diamant en surface en tant qu'espèce de gravure pour former des composés volatils. Il favorise donc la croissance d'un film de diamant en supprimant en grande partie les phases non-diamant de la surface du film. La figure I.8 montre le rendement de gravure des différentes phases carbonées susceptibles d'être codéposées durant la croissance. On constate sans ambiguïté que la gravure par l'hydrogène atomique des phases non-diamant est 10 fois plus efficace pour le graphite et jusqu'à 1000 fois supérieure pour le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) comparativement à la gravure du diamant.

Il semble que l'interaction entre les espèces gazeuses et la surface soit gouvernée par des processus d'adsorption/désorption. La chimisorption d'atomes d'hydrogène à la surface paraît être un des facteurs déterminants pour la croissance de diamant et conduit à plusieurs effets cruciaux. Ainsi, au niveau de la surface en croissance, les atomes d'hydrogène [Angus 1988] :

- gravent préférentiellement les phases non-diamant (graphite, carbone amorphe),
- stabilisent la surface de diamant en croissance en saturant ses liaisons pendantes. Des sites de croissance de type sp^3 plutôt que sp^2 sont alors formés et participent à l'élaboration du squelette carboné du diamant.
- génèrent des sites vacants à la surface du diamant en croissance.

T.R. Anthony [Anthony 1990] a illustré en particulier ce dernier point (figure I.9).

En outre, l'hydrogène atomique participe activement aux réactions se produisant dans le mélange réactionnel et en particulier à la dissociation des radicaux CH_x [Hsu 1992].

Un grand nombre d'études porte donc sur les espèces composées d'atomes d'hydrogène (H, H_2) dans le mélange CH_4-H_2 . Certains travaux s'intéressent à l'influence des conditions de dépôt (puissance micro-onde, pression, composition gazeuse) sur la concentration et la température de l'hydrogène atomique et moléculaire en relation ou non avec les propriétés du dépôt [Gicquel 1994, Gicquel 1996, Lang 1996], d'autres traitent des possibilités de favoriser la production d'hydrogène atomique en ajoutant par exemple au système C-H des composés halogénés [Ferreira 1998] ou de l'argon [Thomas 1994].

1.1.4.3.2.3 Les radicaux carbonés

L'identification des espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse et responsables de la croissance de diamant ont fait l'objet de nombreux travaux. La plupart des mécanismes proposés pour la croissance font intervenir des espèces radicalaires du type CH_x [Tsuda 1987, Harris 1990] ou C_2H_y [Frenklach 1988, Frenklach 1990]. Ces espèces seraient dans un premier temps chimisorbées à la surface du diamant, puis elles subiraient une série de transformations par transfert de charge ou d'atomes d'hydrogène qui permettrait l'édification du squelette carboné du diamant. Il semble que des travaux plus récents s'accordent à considérer les radicaux méthyliques et particulièrement CH_3 [Goodwin 1993] comme les espèces carbonées prépondérantes pour la croissance de diamant dans les conditions conventionnelles.

1.1.5 Les principales formes allotropiques du carbone

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la synthèse de films de diamant CVD, différentes formes allotropiques du carbone sont susceptibles d'être codéposées et selon leur nature et leur concentration les films auront des propriétés différentes. Il convient donc de connaître leurs caractéristiques afin d'être en mesure d'évaluer la qualité des films de diamant déposés par rapport au diamant naturel.

Ainsi, le carbone peut se présenter sous différentes formes cristallines et amorphes. Ces structures regroupent les différents états d'hybridation sp^3 (tétraédrique), sp^2 (triangulaire) ou sp (linéaire) que peuvent prendre les orbitales électroniques des atomes de carbone. Nous décrivons les caractéristiques des principales formes de carbone susceptibles d'être déposées lors de la synthèse CVD de diamant.

1.1.5.1 Les structures cristallines

1.1.5.1.1 Le diamant

Le diamant, transparent et extrêmement dur correspond à la forme métastable du carbone sous conditions thermodynamiques normales. Chaque atome de carbone en hybridation sp^3 est lié à quatre atomes voisins par des liaisons covalentes tétraédriques. Cet assemblage tridimensionnel définit une maille cubique à faces centrées (cfc) de type ZnS blende, contenant huit atomes, dont quatre se placent aux centres de quatre petits cubes de volume égal au huitième de la maille élémentaire (figure I.10.(a)). Cette structure possède une densité de 3.52. La figure I.10.(b) présente le réseau

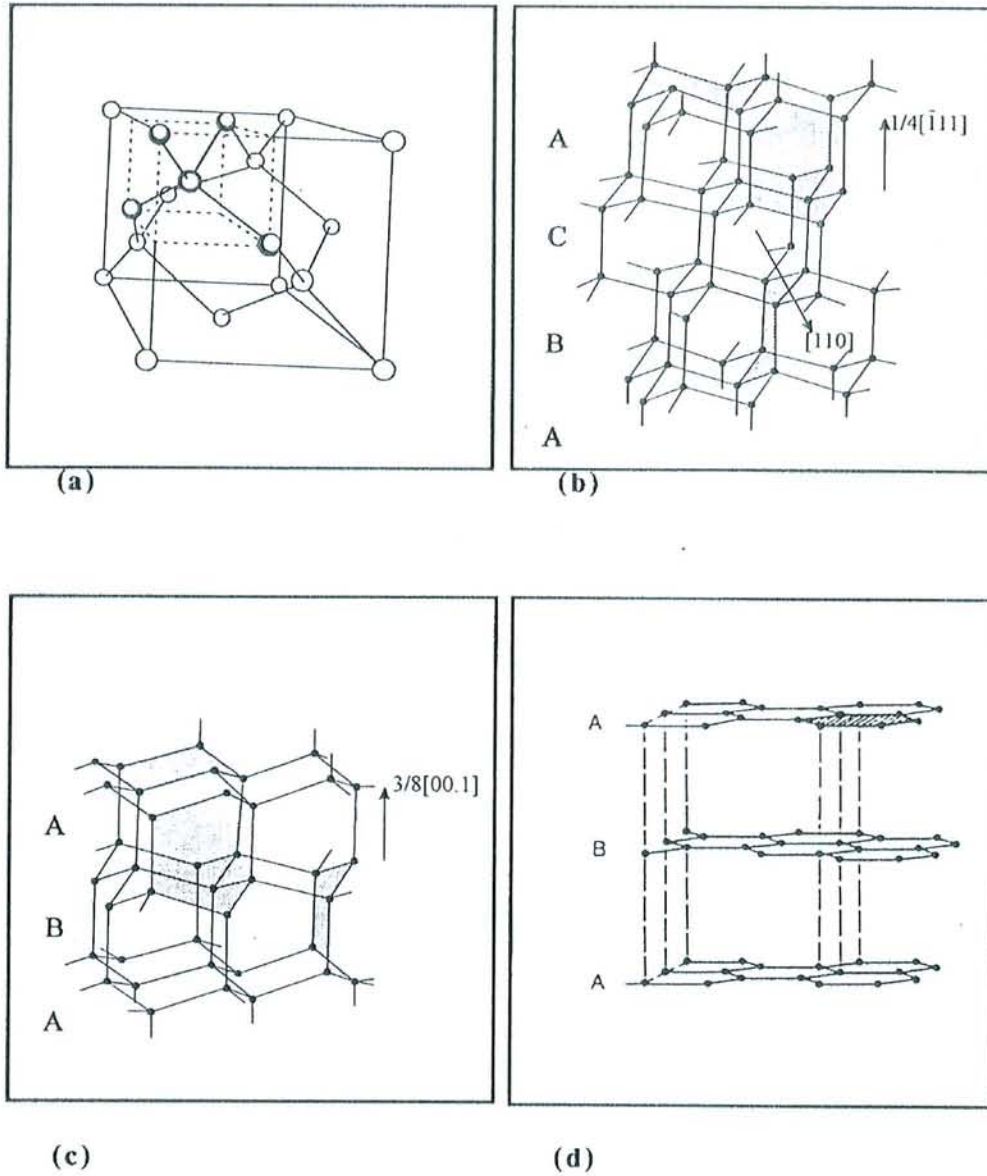


Figure I.10 : Représentation schématique du carbone en hybridation sp^3 et sp^2 .

(a) : Maille du diamant

(b) : Séquence ABC du diamant

(c) : Séquence ABA de la lonsdaléite

(d) : Séquence ABA du graphite.

cristallin du diamant qui est formé par l'empilement de cycles hexacarbonés en configuration *chaise* selon la séquence ABC. Ces strates sont reliées entre elles par des cycles également en configuration *chaise*.

1.1.5.1.2 La lonsdaléite

Cette forme de carbone a été découverte sur des météorites et correspond à la forme hexagonale de type ZnS Wurtzite de l'hybridation sp^3 . Bien que possédant la même densité que le diamant, sa structure diffère par l'empilement des plans $\{111\}$. Les strates superposées suivant la séquence ABA sont alors reliées entre elles par des cycles hexacarbonés en configuration bateau (figure I.10.(c)).

1.1.5.1.3 Le graphite

Le graphite est noir, mou et absorbant et correspond à la phase stable du carbone sous conditions thermodynamiques normales. Chaque atome de carbone en hybridation sp^2 est lié à trois atomes voisins par des liaisons covalentes coplanaires, ce qui confère à ce matériau une structure hexagonale en feuillets. Ces plans d'atomes sont reliés entre eux par des liaisons de type Van der Waals (figure I.10.(d)). La densité théorique de cette structure est 2.27.

1.1.5.2 Les phases amorphes

De nombreuses phases amorphes présentant différentes proportions d'atomes en hybridation sp , sp^2 et sp^3 , différents arrangements à courte distance et des teneurs en hydrogène variables, peuvent être produites au cours de synthèses. On distingue notamment le carbone amorphe (a-C) et le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H).

1.1.5.2.1 Le carbone amorphe (a-C)

Ces composés ne présentent pas d'atomes d'hydrogène et sont constitués d'un mélange d'atomes de carbone en hybridation sp^3 et sp^2 (95%). Selon le procédé de synthèse, ils peuvent présenter des proportions d'atomes en hybridation sp^2 et sp^3 variables. Leur densité est inférieure à celle du graphite et leurs propriétés comparables. Ces matériaux seraient composés d'agrégats d'atomes en hybridation sp^2 , ces phases étant formées d'anneaux benzéniques terminés par des atomes en hybridation sp^3 . Leur gap optique est de 0.5eV.

I.1.5.2.2 Le carbone amorphe hydrogéné (a-C:H)

Cette famille regroupe des matériaux allant des « polymer-like-carbon » au « diamond-like-carbon » (DLC).

Les premiers sont des matériaux très hydrogénés (jusqu'à 40%), composés d'un mélange d'atomes en hybridation sp^2 et sp^3 , les liaisons résultant de l'hybridation sp^3 étant saturées par de l'hydrogène. Ils sont instables, de faible dureté et leur gap optique varie de 1.5 à 2.7eV.

Le DLC est un composé de grande dureté, stable jusqu'à environ 350°C et de densité proche de celle du diamant. La concentration en hydrogène est inférieure à 1%. Son gap optique est de l'ordre de 3eV.

I.2 MODES DE CROISSANCE ET MICROSTRUCTURES

La formation de diamant CVD sur des substrats non-diamant s'effectue selon le mode de croissance par îlot type Volmer-Weber, détaillé dans certains travaux [Reichelt 1988]. Le diamant germe de manière hétérogène et ponctuelle sur le substrat ce qui conduit à la formation d'amas de carbone. La croissance tridimensionnelle de ces germes se fait alors jusqu'à une taille critique à partir de laquelle ils peuvent être assimilés à des cristaux qui continuent à se développer indépendamment les uns des autres. Cette croissance conduit au processus de grossissement des grains. Si la densité de germes est suffisante, la croissance des cristaux isolés aboutit à l'étape de coalescence qui correspond à la jonction des cristaux et au début de la formation d'un film continu. Si la synthèse se poursuit, le film formé s'épaissit et une texture apparaît lorsque son épaisseur devient suffisante. Nous allons détailler les différentes étapes de croissance.

I.2.1 Germination

L'obtention rapide d'un film continu nécessite une densité de germes élevée. Même si le diamant peut croître sur une grande variété de substrats (Si, SiC, substrats métalliques,...), la durée d'incubation, c'est-à-dire de l'apparition de germes, ainsi que la densité de ces derniers vont dépendre fortement de la nature et de l'état de surface du substrat, de même que des paramètres expérimentaux. Des traitements ex situ et in situ ont été développés plus ou moins empiriquement afin de favoriser la nucléation du diamant à la surface des substrats et de permettre ainsi une coalescence rapide des cristaux.

I.2.1.1 Traitements ex situ

Un de ces traitements 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 permet de générer une topographie de surface propice à la germination du diamant.

Une autre technique largement usitée consiste à immerger le substrat dans un bain de particules en suspension dans un liquide et à soumettre l'ensemble à une excitation dans une cuve à ultrasons. Au cours de ce traitement une forte topographie de surface apparaît en raison des chocs très violents des particules de poudre contre le substrat. De plus, la surface estensemencée par des résidus provenant des grains de la poudre utilisée. L'utilisation par exemple d'une poudre de diamant en suspension dans une solution d'acétone permet d'obtenir des densités de nucléation de 10^7 à 10^{10}cm^{-2} pour des tailles de grains variant de 10 à $30\mu\text{m}$ [Park 1994]. Cette technique, efficace et très facile à mettre en œuvre, a été utilisée au laboratoire depuis le début des activités concernant le diamant. Le chapitre IV est consacré en partie à son étude et à son optimisation.

Notons que l'action de ce type de méthode sur la germination hétérogène du diamant suscite de nombreuses discussions. En particulier, il n'a pas été clairement établi si c'est la forte rugosité de surface ou bien la présence de fragments de poudre qui favorise la germination. En fait, nous verrons qu'il est fort probable que ces deux phénomènes contribuent à la formation de germes sur le substrat.

I.2.1.2 Traitement in situ

La nucléation assistée par polarisation (BEN pour Bias-Enhanced Nucleation) a fait l'objet d'un très grand nombre d'études depuis sa mise en œuvre par Yugo et al. au début des années 90 [Yugo 1991]. Le procédé BEN consiste à polariser négativement le substrat au cours de l'étape de germination afin d'accélérer les ions positifs du mélange gazeux activé. Ceci conduit d'une part à la germination du diamant sur le substrat (Si ou SiC bien souvent), avec des densités reproductibles et comparables à celles obtenues par traitement ex situ (10^9 à 10^{11}cm^{-2}), et d'autre part à la croissance hétéroépitaxiale du diamant sur le substrat. Cette technique ne nécessite pas de traitement ex situ, ce qui permet de préserver la surface du substrat de la forte topographie inhérente à l'utilisation de poudres abrasives et permet l'élaboration des films polycristallins dont la qualité cristalline se rapproche le plus du diamant monocristallin.

Un grand nombre d'articles de référence [Stoner 1992, Stoner 1993, Jiang 1993, Maeda 1994, Gerber 1996a, Gerber 1996b, Wolter 1996] ont été publiés sur ce sujet durant la dernière décennie en raison de la voie prometteuse ouverte par cette technique. Ces travaux ont permis en particulier de

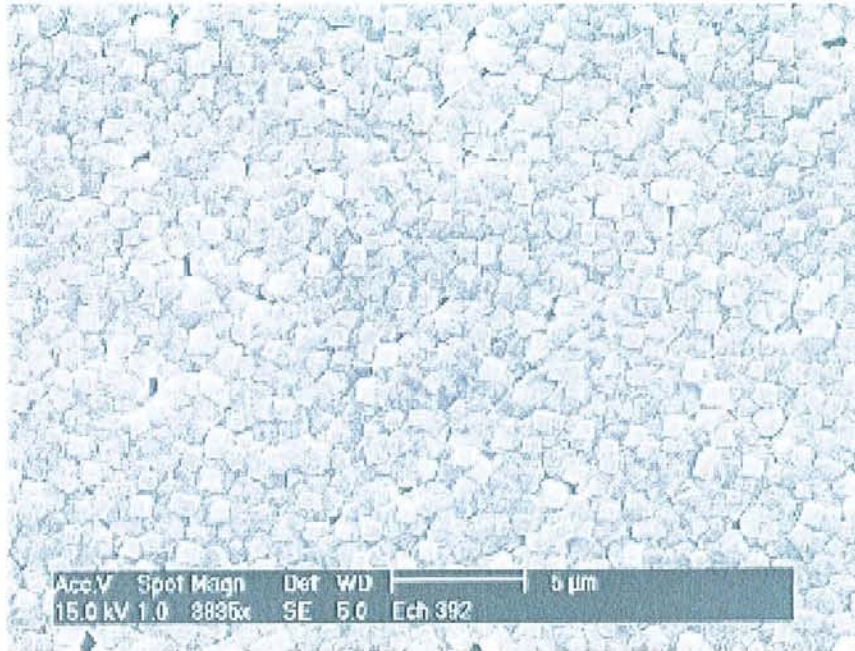


Figure I.11 : Cliché obtenu par microscopie électronique à balayage d'un film de diamant hautement orienté après 1min de polarisation et 3.0h de croissance [Saada 2000].

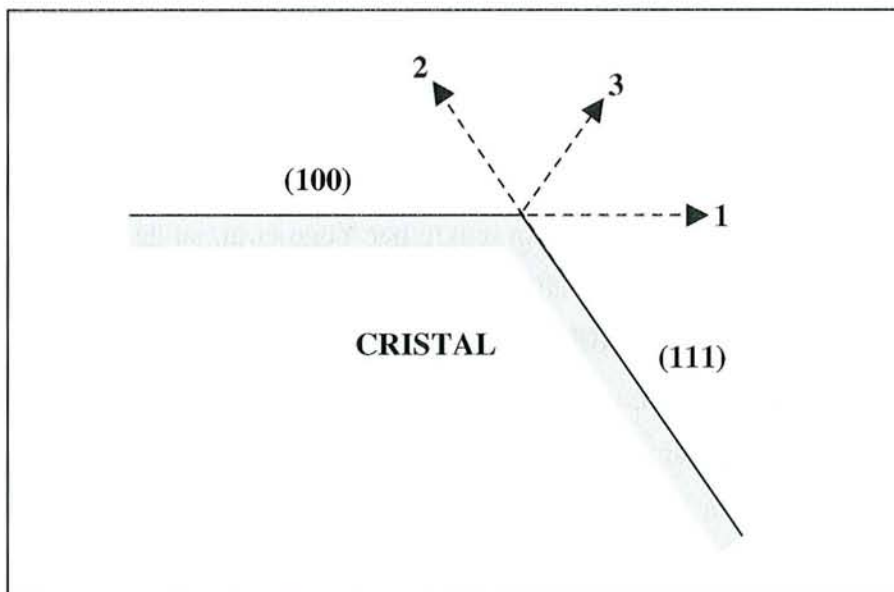


Figure I.12 : Schéma des trois directions de croissance possibles pour l'interface entre deux secteurs de croissance [van Enkevort 1982].

mettre en relief l'effet et le rôle de la polarisation dans les mécanismes de germination et de croissance épitaxiale du diamant sur silicium et carbure de silicium. D'autres études portent sur la caractérisation du plasma par spectroscopie optique d'émission globale ou résolue dans l'espace durant la polarisation. Elles ont mis en évidence l'augmentation de la réactivité du mélange gazeux [Barshilia 1996], notamment au niveau de la gaine se formant à proximité du substrat [Whitfield 2000] où la concentration en hydrogène atomique devient plus importante. Au fil des années, la maîtrise du procédé BEN a atteint un degré tel que des travaux récents ont montré la possibilité d'obtenir des films hautement orientés (figure I.11) dans des conditions optimisées par le traitement du substrat suivant : une polarisation de quelques dizaines de secondes suivie de quelques heures de dépôt [Saada 2000].

Devant les réels intérêts de la nucléation assistée par polarisation, nous avons modifié au cours de notre travail la configuration du réacteur de dépôt de type ASTeX du LPMIA afin d'adapter un système de polarisation du substrat.

I.2.2 Croissance de cristaux

Le développement tridimensionnel d'un germe de diamant conduit peu à peu à l'apparition de plans cristallographiques plus ou moins bien définis qui donne lieu à la naissance d'un cristal composé de faces de bas indices de Miller $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. La géométrie d'un cristal est gouvernée par la compétition entre les vitesses de déplacement des différentes faces. D'après le critère de Wulff, plus la vitesse de croissance d'un plan cristallographique (hkl) (s'effectuant selon la direction $\langle hkl \rangle$ perpendiculaire au plan) est élevée, moins la surface de la face $\{hkl\}$ correspondante est développée.

La figure I.12 montre les trois possibilités pour les directions de croissance d'une interface située entre deux secteurs de croissance constitués de plans (100) et (111) [van Enkevort 1982]. La géométrie du cristal évolue en fonction de la direction du déplacement de cette interface. Si les plans (100) se déplacent très lentement par rapport aux plans (111) , l'interface se déplace principalement dans la direction 1. La face $\{100\}$ s'ouvre alors de plus en plus. Si le contraire se produit, l'interface se déplace principalement dans la direction 2 ce qui conduit à un élargissement de la face $\{111\}$. Enfin si les plans (100) et (111) se déplacent à la même vitesse, l'interface se déplace selon la direction 3 et l'on assiste à une ouverture simultanée des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ [Findeling-Dufour 1997].

Lors de la croissance de diamant CVD, la croissance dans la direction $\langle 110 \rangle$ est beaucoup plus rapide que dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, les faces $\{110\}$ n'apparaissent donc pas sur les

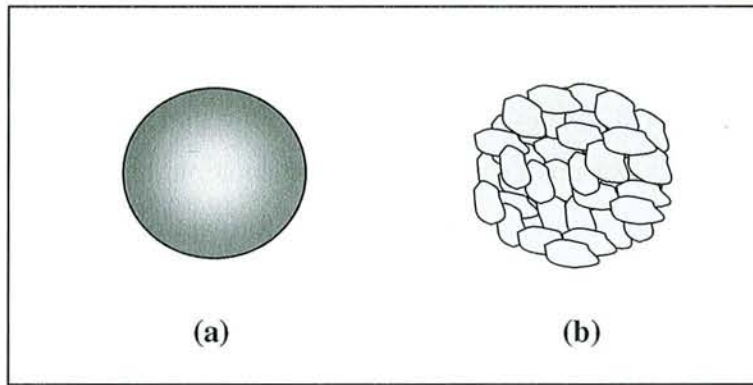


Figure I.13 : Morphologie des particules de diamant non facettées : (a) particule sphérique, (b) particule sphéroïde.

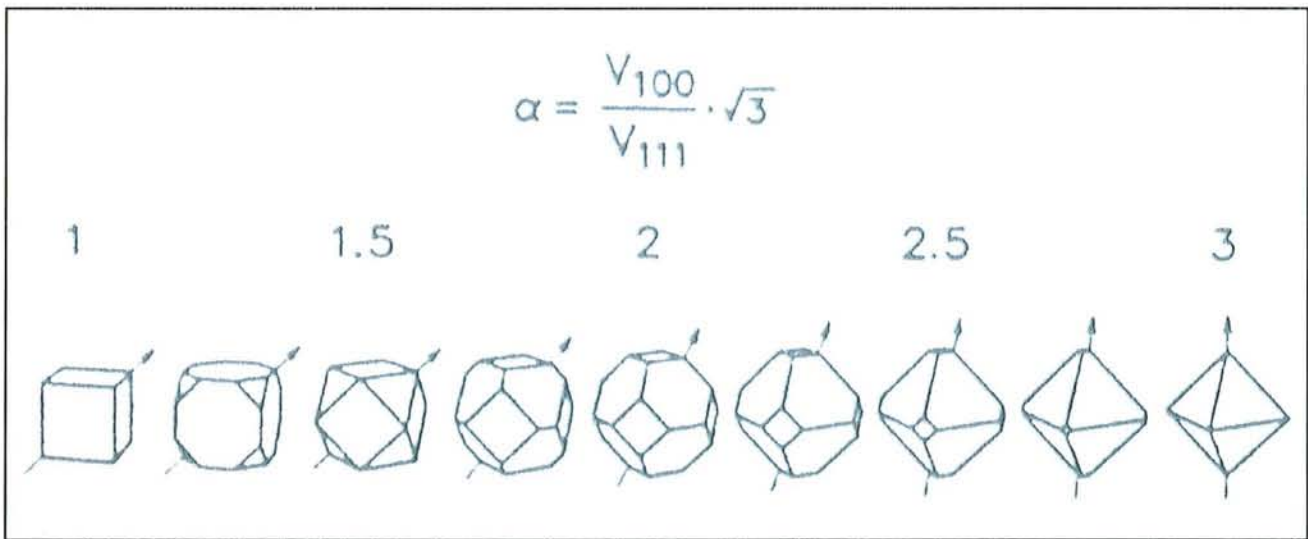


Figure I.14 : Géométrie des monocristaux de diamant en fonction du paramètre de croissance α . Les flèches indiquent la plus grande dimension de chaque cristal, c'est-à-dire la direction de croissance la plus rapide [Wild 1993].

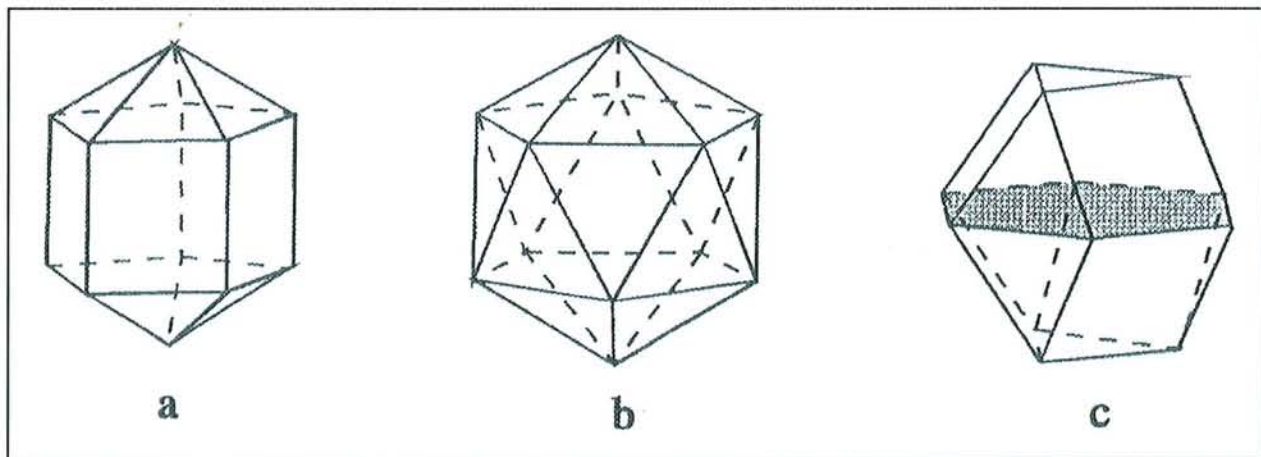


Figure I.15 : Structure des particules multimaculées : (a) polyèdre de Wulff, (b) icosaèdre, (c) bicristal (plan de macle en gris) [Barrat 1994].

monocristaux de diamant. Ceux-ci, composés uniquement de faces {100} et {111}, présentent par ailleurs une géométrie différente suivant le rapport des vitesses de déplacement des plans correspondant à ces faces.

En pratique, selon les conditions expérimentales, les particules déposées ont une morphologie différente [Barrat 1994].

Pour des conditions expérimentales défavorables à la croissance de diamant de bonne qualité, ces particules peuvent se rapprocher d'une structure amorphe et présentent alors une morphologie quasiment sphérique (figure I.13.(a)).

De même, les particules sphéroïdes (figure I.13.(b)) correspondent à une détérioration de la phase diamant par apport de composés non-diamant. Elles définissent une structure polycristalline fortement désordonnée, incorporant simultanément du carbone en hybridation sp^2 et sp^3 . La particule est alors composée de petits cristaux dont on distingue l'émergence sur la surface.

De manière qualitative, la présence de cristaux facettés limités uniquement par des faces {100} et {111} indique une qualité satisfaisante du matériau, où la proportion de diamant est grande par rapport aux phases graphitiques. Dans le meilleur des cas, les cristaux sont monocristallins et leur morphologie varie de la géométrie octaédrique à la géométrie cubique en passant par des structures cuboctaédriques (figure I.14). Afin de caractériser la morphologie des cristaux, C. Wild et al. [Wild 1993] ont défini un paramètre de croissance α normalisé, tenant compte du rapport des vitesses de déplacement des plans (100) et (111) tel que :

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}} \quad (I.1)$$

où V_{100} et V_{111} sont respectivement les vitesses de déplacement des plans (100) et (111), ou encore les vitesses de croissance dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ perpendiculaires aux faces {100} et {111}. Ainsi, à chaque valeur de α correspond une forme particulière du cristal de diamant.

D'après la figure I.14 et l'expression (I.1), pour $\alpha \leq 1$ la vitesse de croissance est plus importante suivant la direction $\langle 111 \rangle$. Le monocristal possède alors la géométrie d'un cube limité par six faces {100}, la dimension la plus grande au sein du cristal étant la diagonale $\langle 111 \rangle$.

L'autre cas extrême correspond à $\alpha \geq 3$, lorsque la croissance se fait de manière privilégiée suivant la direction $\langle 100 \rangle$. Le monocristal adopte alors la morphologie d'un octaèdre limité par huit faces {111} pour lequel la dimension la plus grande est la hauteur $\langle 100 \rangle$.

Pour des valeurs telles que $1 < \alpha < 3$, la géométrie adoptée par le monocristal correspond à une forme cuboctaédrique pour laquelle les deux types de faces {100} et {111} sont plus ou moins



Figure I.16 : Exemple de structures colonnaires au sein d'un film élaboré au laboratoire.

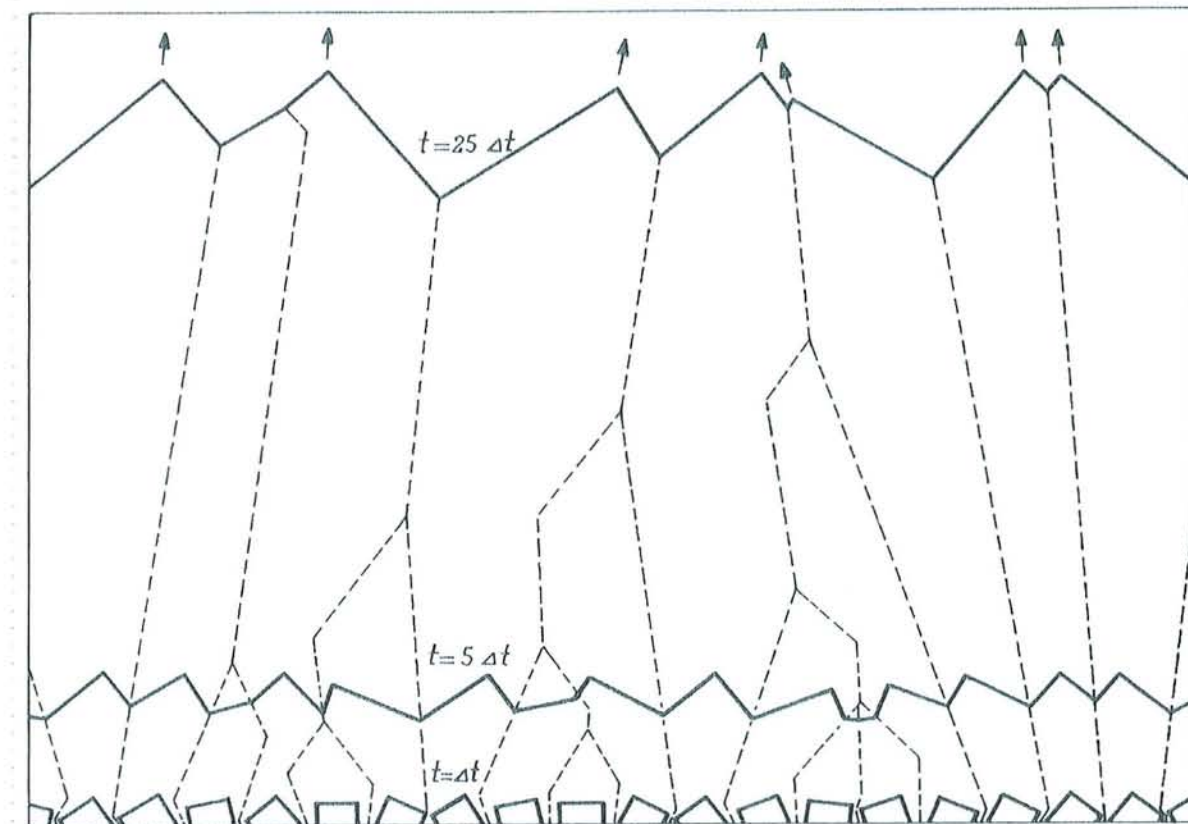


Figure I.17 : Modèle d'évolution sélective pour des cristaux « cubiques » orientés aléatoirement, illustré pour différents temps de dépôt $n \cdot \Delta t$ [van der Drift 1967].

développés. Pour la valeur remarquable $\alpha = 1.5$, la croissance est plus rapide suivant la direction $\langle 110 \rangle$ et le cristal est un cuboctaèdre parfait.

Notons que certains travaux [Badzian 1987] ont montré que lorsque les conditions expérimentales conduisent à l'augmentation du dépôt de graphite, ce dernier se dépose préférentiellement sur les faces $\{111\}$ des cristaux. En effet, la position des atomes de carbone des plans (111) du diamant coïncide approximativement avec celle du plan (0001) du graphite. Ce plan graphitique peut dans certaines conditions subsister assez longtemps pour être le siège d'une germination de diamant indépendante du diamant sous-jacent. Cette séquence d'insertion graphitique et de germination non épitaxiale du diamant constitue le processus de germination secondaire observé lors de la détérioration des cristaux de diamant.

Dans de nombreux cas, les cristaux observés à la surface du substrat ne sont pas monocristallins mais correspondent à des particules multimaclées selon les plans (111), qui correspondent à l'association de sous-domaines monocristallins séparés par des plans de macles (figure I.15).

La vitesse de croissance selon une direction cristallographique particulière dépend des conditions opératoires. Elle influe directement sur la morphologie des structures apparentes à la surface du film et sur la nature de la texture qui apparaît quand celui-ci est assez épais.

I.2.3 Croissance de films polycristallins

I.2.3.1 Modèle d'évolution sélective

La croissance d'un film de diamant débute par la phase de coalescence des cristaux et se poursuit par l'étape d'épaississement. Les microstructures formant alors le film se développent selon un mode colonnaire (figure I.16) et une texture apparaît au cours du temps conformément au modèle d'évolution sélective proposé par A. van der Drift [van der Drift 1967].

Ce modèle stipule que dans le cas de cristaux orientés aléatoirement sur la surface d'un substrat, ceux qui présentent leur direction de croissance préférentielle proche de la normale du substrat vont subsister en surface du film au cours de la croissance. En revanche, les cristaux orientés défavorablement vont croître moins rapidement et vont être progressivement éliminés de la surface du film. La figure I.17 illustre ce phénomène pour différents temps de croissance, par une modélisation en deux dimensions de la croissance de cristaux « cubiques » (croissance préférentielle

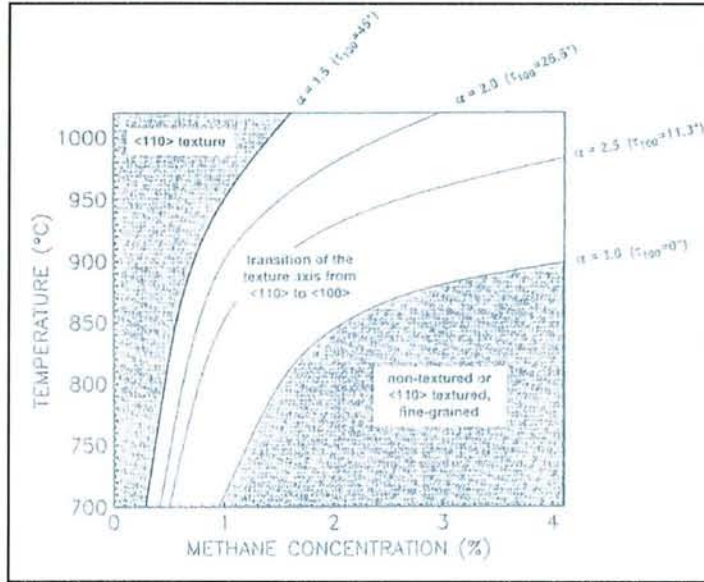


Figure I.18 : Evolution de la morphologie et de la texture des films de diamant en fonction de la teneur en méthane et de la température de surface [Wild 1994].

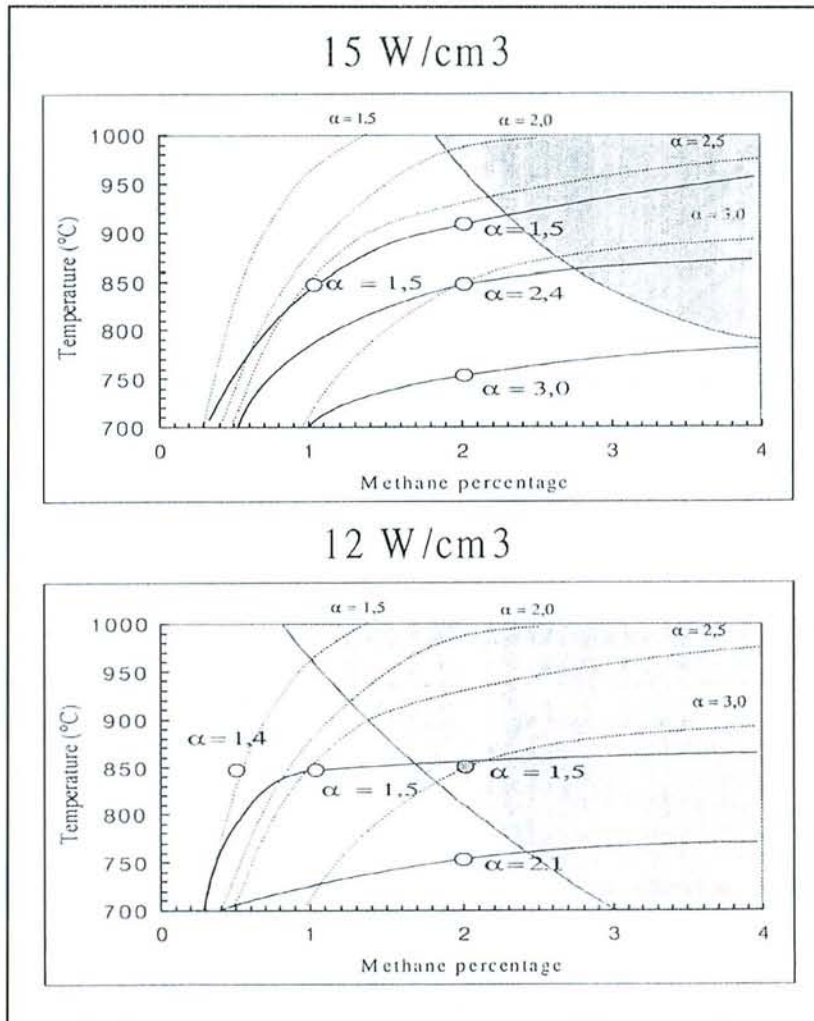


Figure I.19 : Evolution de la morphologie et de la texture des films de diamant en fonction de la teneur en méthane et de la température de surface pour différentes densités de puissance [Silva 1996].

ou dimension la plus grande suivant la direction $\langle 11 \rangle$) limités par des faces $\{10\}$, équidistants et présentant une orientation initiale aléatoire. Force est de constater que l'évolution sélective ne permet la subsistance à la surface du film que des cristaux dont la direction $\langle 11 \rangle$ représentée par une flèche est proche de la normale à la surface du substrat. Ce modèle ne prévoit en revanche aucun effet de l'épaisseur sur l'orientation azimutale des microstructures en cours de croissance, ce qui est conforme à toutes les observations expérimentales.

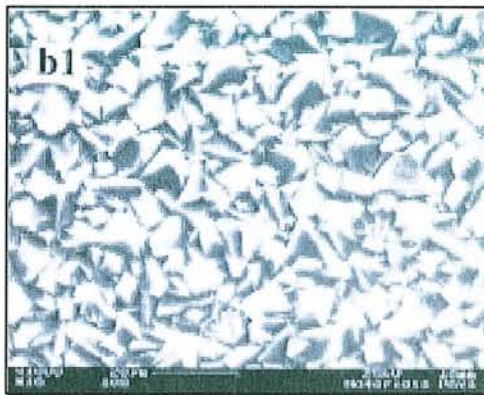
La croissance d'un film à partir de cristaux d'orientation aléatoire conduit donc peu à peu à l'apparition d'un axe de fibre normal à la surface du substrat qui correspond à la direction de plus grande vitesse de croissance (de plus grande dimension) des monocristaux. Cet effet de texture est d'autant plus grand que l'épaisseur est importante.

I.2.3.2 Texture des films de diamant

La texture des films de diamant est dépendante de la géométrie des cristaux et donc du paramètre de croissance α . Elle dépend donc fortement des conditions expérimentales d'élaboration telles que le type de réacteur, la puissance micro-onde, la pression, la composition gazeuse et la température de surface notamment. Les textures particulières obtenues pour les films de diamant correspondent à un axe de fibre $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ compte tenu des considérations morphologiques précédemment décrites.

La figure I.18 présente l'interdépendance de la texture et de la morphologie (paramètre α) des films vis-à-vis de la température de l'échantillon et de la teneur en CH_4 dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ telle qu'elle a été déterminée par C. Wild et al. [Wild 1994]. L'augmentation de la température du substrat entraîne une diminution du paramètre α ce qui favorise le développement des faces $\{100\}$. Un accroissement du pourcentage de méthane induit une augmentation du paramètre α ce qui favorise la croissance dans la direction $\langle 100 \rangle$ et le développement des faces $\{111\}$. Une étude semblable [Silva 1996] a montré le même type d'évolution du paramètre α , en fonction du paramètre densité de puissance, c'est-à-dire le rapport de la puissance micro-onde sur le volume du plasma (figure I.19).

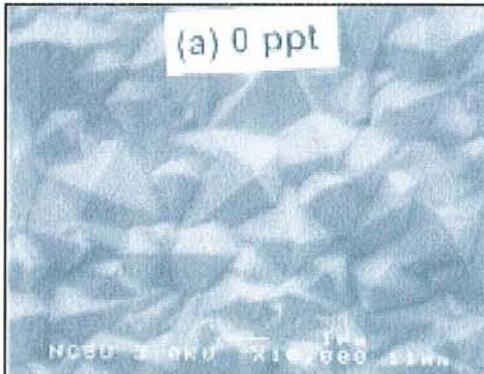
L'apparition d'un film texturé avec un axe de fibre perpendiculaire au plan du film correspondant à l'une des trois directions remarquables $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$ nécessite des conditions expérimentales qui favorisent la croissance de monocristaux présentant la géométrie et le paramètre de croissance requis. Expérimentalement, les morphologies parfaitement cubiques et parfaitement octaédriques sont difficiles à obtenir pour les monocristaux. De manière générale, des



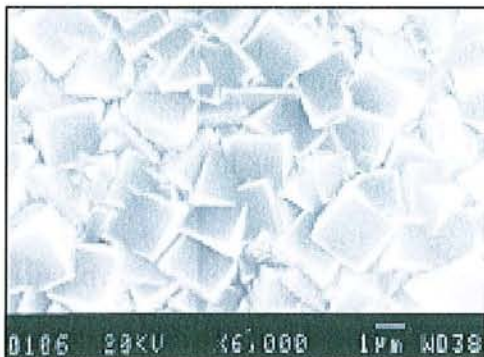
(a) Texture $\langle 111 \rangle$ d'après [Yu 1999].



(b) Texture $\langle 110 \rangle$ d'après [Yu 1999].



(c) Texture $\langle 100 \rangle$ d'après [Wolden 1998]



(d) Texture $\langle 100 \rangle$ avec des faces $\{100\}$ d'après [Huang 1999].

Figure I.20 : Morphologie des films de diamant texturés selon un axe remarquable $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$.

textures $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ parfaites ne peuvent donc pas être obtenues.

Texture $\langle 111 \rangle$

Si la morphologie des monocristaux se rapproche de la géométrie cubique (α proche de 1) la croissance se fait préférentiellement suivant la direction $\langle 111 \rangle$. La synthèse d'un film épais aboutit alors à un axe de fibre proche de l'axe $\langle 111 \rangle$. La surface d'un tel film se composerait alors des sommets des cubes pointant dans une direction perpendiculaire au plan du film et bordés de trois faces $\{100\}$. En pratique, la surface est plutôt constituée majoritairement de faces triangulaires quasiment parallèles à la surface du substrat (figure I.20.(a)). Ces faces correspondent à des sommets de cubes tronqués suivant $\{111\}$ et sont bordées de faces $\{100\}$ émergeant très peu du film.

Texture $\langle 110 \rangle$

Si les conditions expérimentales sont choisies de manière à faire croître des cuboctaèdres quasiment parfaits (α proche de 1.5), la direction $\langle 110 \rangle$ est la direction de croissance la plus rapide. L'axe de fibre qui apparaît lors de la croissance d'un film est donc $\langle 110 \rangle$. Sa surface est constituée des sommets des cuboctaèdres pointant à la surface et bordés de faces $\{100\}$ et $\{111\}$ avec les mêmes proportions (figure I.20.(b)).

Texture $\langle 100 \rangle$

Pour des conditions opératoires favorisant la croissance de cristaux proches d'octaèdres parfaits (α proche de 3), la direction de croissance la plus rapide est $\langle 100 \rangle$ et la croissance d'un film conduit donc à l'apparition d'un axe de fibre proche de l'axe $\langle 100 \rangle$. La surface du film de diamant se compose alors des sommets de ces octaèdres pointant vers le haut et bordés de quatre faces $\{111\}$ (figure I.20.(c)).

Texture $\langle 100 \rangle$ avec des faces $\{100\}$ coplanaires

La croissance d'un film texturé induit bien souvent une forte rugosité de surface en raison de l'émergence des sommets des microstructures ce qui est néfaste à un certain nombre d'applications requérant des films lisses.

En particulier, les films de diamant avec une texture $\langle 100 \rangle$ présentent une surface rugueuse en raison de l'émergence des sommets des octaèdres pointant vers le haut. Il semblerait que la synthèse

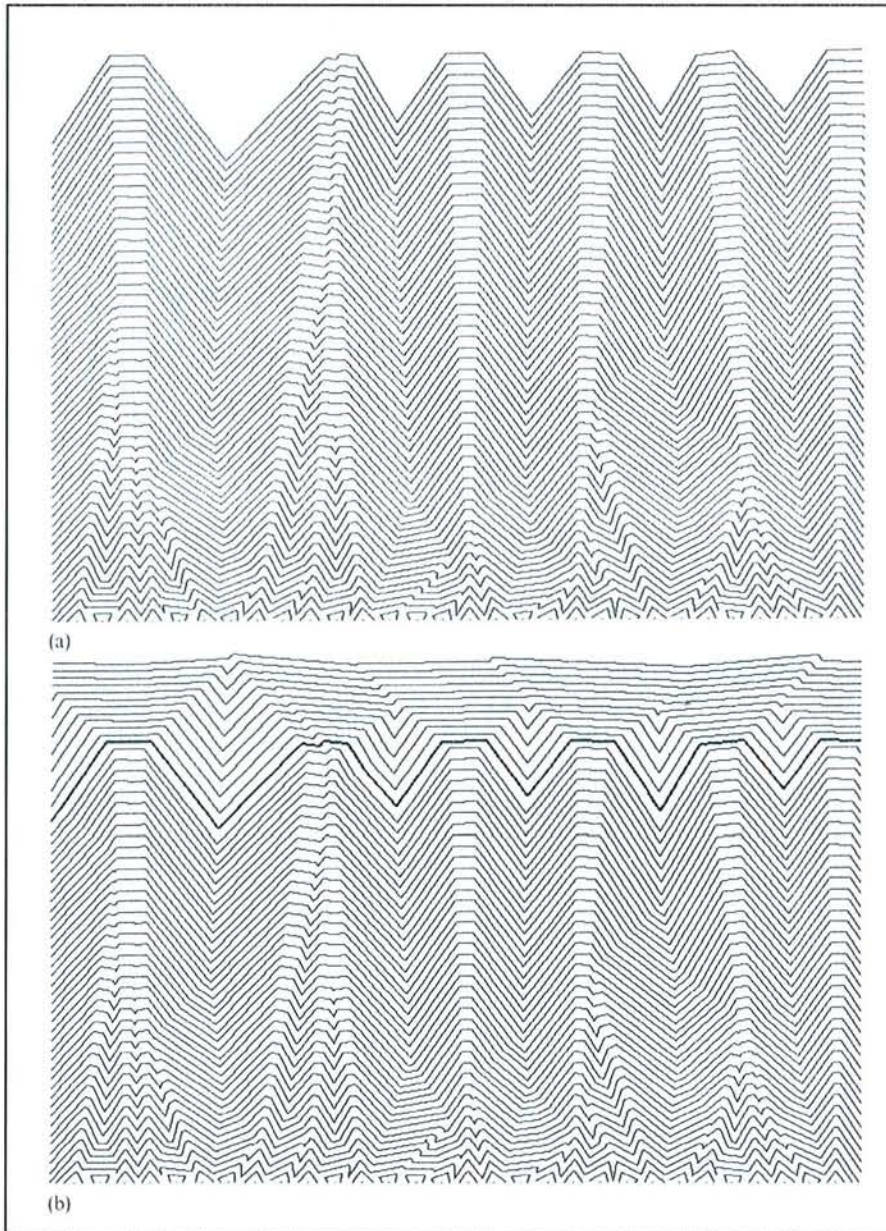


Figure 1.21 : (a) Simulation de la croissance d'un film texturé avec $\alpha=2.85$: la texture s'établit au cours du temps mais la surface reste rugueuse car les faces $\{100\}$ ne se sont pas rejointes. (b) Simulation de la croissance en deux étapes : 80% du film a subi une croissance avec $\alpha=2.85$ et est identique à (a) ; les derniers 20% sont élaborés avec $\alpha=1.5$, les faces $\{100\}$ se développent et une surface continue et lisse apparaît plus rapidement [Nørgård 1996].

d'un film avec un paramètre de croissance légèrement inférieur à 3, permette d'obtenir une texture proche de $\langle 100 \rangle$ présentant en surface des faces $\{100\}$ qui correspondent à des sommets d'octaèdres tronqués [Wild 1993, Wild 1994]. Ce type de morphologie de surface est en effet souvent observé (figure I.20.(d)), et la surface du film est alors beaucoup moins rugueuse que dans le cas d'une texture $\langle 100 \rangle$ parfaite. Néanmoins une valeur trop éloignée du paramètre α par rapport à 3 conduit à une augmentation de la désorientation des faces $\{100\}$ vis-à-vis du plan du film et à une augmentation de la rugosité. C. Wild et al. [Wild 1993] ont alors proposé une croissance en deux étapes grâce à des résultats obtenus par la simulation de la croissance d'un film de diamant. Cette idée a été reprise ensuite et vérifiée expérimentalement dans d'autres travaux [Nørgård 1995, Nørgård 1996]. La première étape consiste à favoriser la croissance d'un film avec une texture proche de $\langle 100 \rangle$ et des faces $\{100\}$ sur la surface (α légèrement inférieur à 3). La surface présente alors une certaine topographie (figure I.21.(a)). La seconde étape est destinée à favoriser le développement des faces $\{100\}$ à la surface du film en diminuant α jusqu'à 1.5 afin d'obtenir une surface lisse rapidement (figure I.21.(b)).

De manière générale, nous avons vu que lorsqu'un film de diamant devient assez épais, une texture, définie par un axe de fibre préférentiel perpendiculaire par rapport à la surface du substrat et par la présence de certaines faces cristallines en surface, apparaît. Pour simplifier ces descriptions, nous utiliserons la notation introduite par R.E. Clausing et al. [Clausing 1992] qui différencie ces deux aspects. La morphologie globale d'un film sera alors décrite qualitativement par la notation $\{h_1k_1l_1\}\{h_2k_2l_2\}\langle h_3k_3l_3 \rangle$. Les faces cristallines visibles à la surface du film sont listées entre accolades par ordre d'abondance décroissant et sont suivies de l'axe de fibre remarquable le plus proche $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$.

Certains films présentent des morphologies significatives de la naissance d'une texture même pour des épaisseurs relativement faibles. En dépit du fait que le terme de texture est impropre en l'absence de structures colonnaires et de films épais, nous utiliserons la notation de Clausing pour simplifier les descriptions en particulier lors de l'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface des films.

Remarque 1 : Chaque « cristal » observé sur la surface d'un film texturé correspond à l'émergence d'une colonne monocristalline issue du développement d'un monocristal dont l'orientation initiale a permis la subsistance en surface au cours de la croissance. Pour les faibles épaisseurs, les cristaux orientés défavorablement et qui seront éliminés progressivement de la surface du film, sont néanmoins présents entre ces colonnes. La croissance d'un film de diamant se fait donc avec une importante évolution microstructurale. Ainsi, les films texturés sont formés d'une première couche

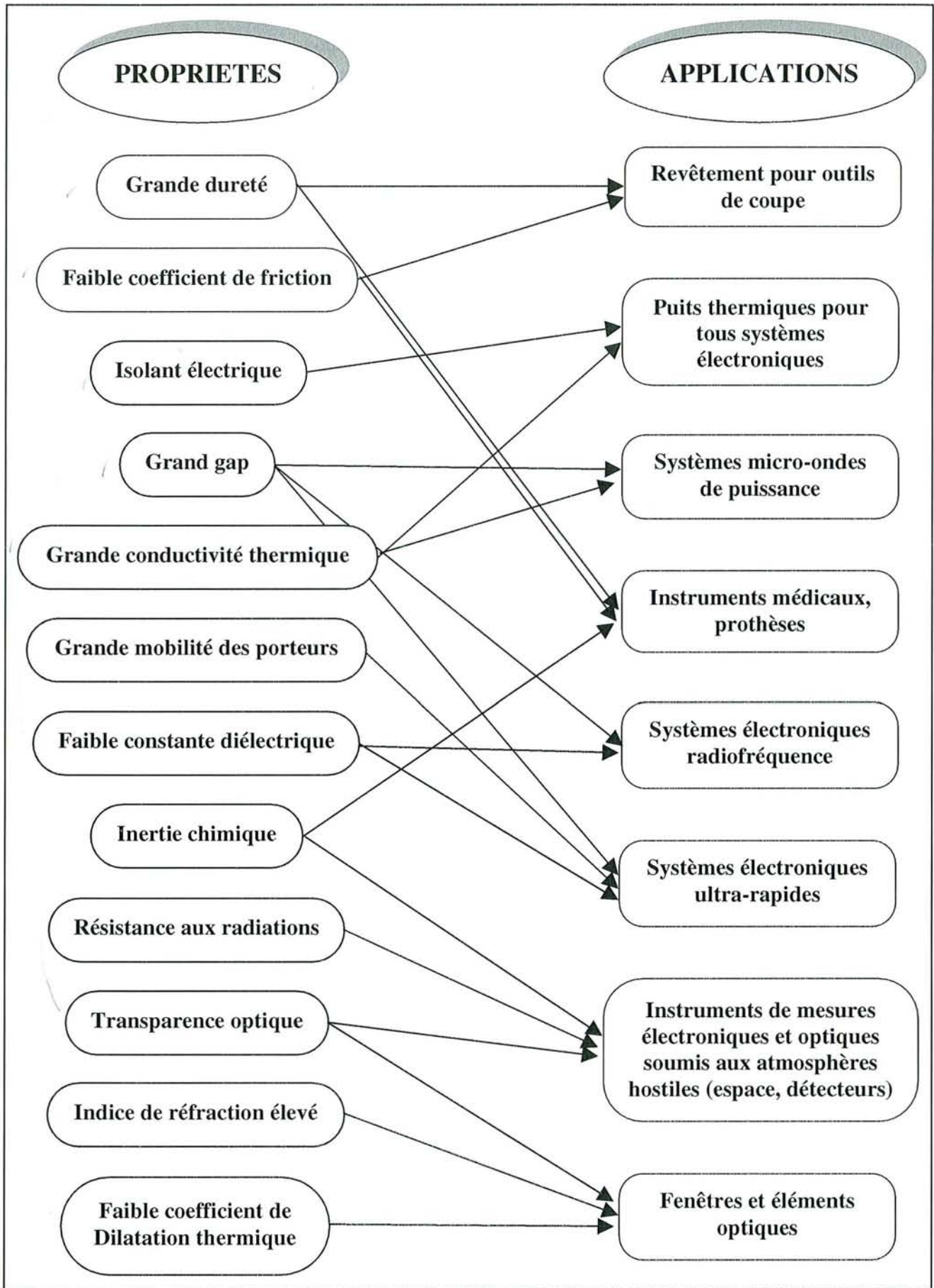


Figure I.22 : Relations propriétés → applications du diamant d'après [Spear 1989].

polycristalline située aux abords du substrat et contenant des cristaux orientés aléatoirement et probablement des particules multimaclées. En revanche, la couche supérieure est formée par les structures colonnaires lorsque le film est assez épais. Il faut garder en mémoire qu'une lente évolution structurale des films de diamant se produit dans tous les cas en cours de croissance.

Remarque 2 : *Dans les cas où les conditions expérimentales entraînent la croissance de particules sphériques ou sphéroïdes, la morphologie du film présente une surface très lisse sur laquelle on peut distinguer des petits cristaux de taille nanométrique. Ce type de structures est donc significatif d'amorphisation ou de graphitisation du film déposé, pour lequel on ne parlera pas de texture. Dans certains cas, un mélange de faces cristallines et de nanostructures peut être distingué sur la surface et correspond, de la même façon, à la dégradation de la qualité du film de diamant.*

I.3 APPLICATIONS DU DIAMANT CVD

I.3.1 Généralités

La combinaison unique des propriétés exceptionnelles et extrêmes du diamant naturel assure au diamant CVD une pérennité indiscutable pour des applications industrielles relevant des domaines de l'optique, de l'électronique et de la mécanique, pour peu que la synthèse puisse se faire à grande échelle et que les films élaborés possèdent au moins les propriétés requises pour chaque application. Les propriétés du diamant naturel ainsi que ses applications potentielles dans les différents domaines cités ci-dessus ont été largement discutées ces dernières années [Davis 1994, Dischler 1998] et sont les motivations de tous les travaux concernant le diamant à l'heure actuelle. En 1989, K.E. Spear [Spear 1989] a mis en évidence que ce n'est pas une, mais plusieurs propriétés du diamant qui, combinées, le rendent attrayant pour une application donnée. La figure I.22 présente de manière qualitative et succincte ces liens entre propriétés et applications dont l'envergure peut être constatée.

Parmi ces propriétés extraordinaires, la vitesse de propagation des ondes acoustiques de surface (la plus grande connue) qui est de l'ordre de $10^4 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ se révèle être capitale pour un type d'applications original : la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface (SAW pour Surface Acoustic Waves) à base de diamant CVD.

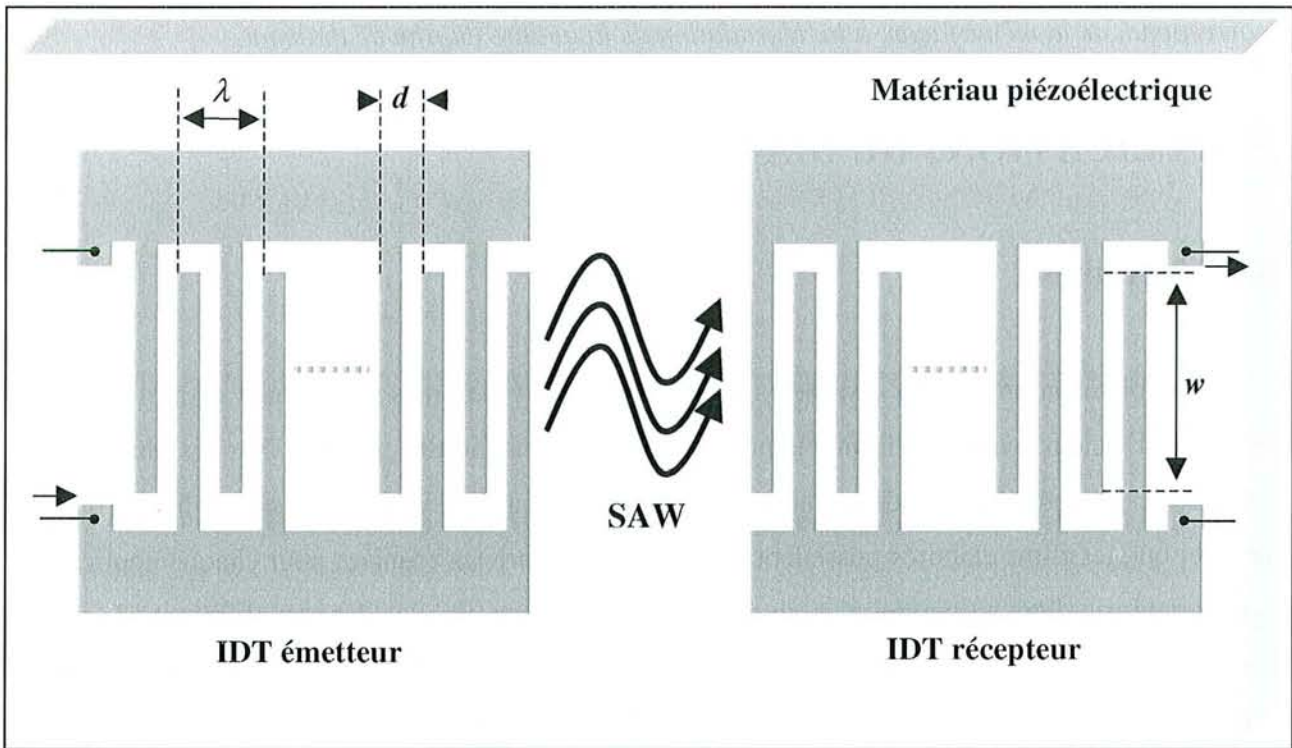


Figure I.23 : Schéma de principe d'un filtre à ondes acoustiques de surface.

I.3.2. Réalisation de dispositifs SAW à base de diamant CVD

I.3.2.1 Motivations

Les dispositifs SAW dont le principe est basé sur la propagation des ondes acoustiques de surface sont actuellement très utilisés en tant que résonateurs, filtres passe-bande pour les télécommunications (téléphones portables,...) et capteurs (contraintes, gaz,...). L'augmentation des exigences en ce qui concerne le transfert de grandes quantités d'informations et la communication mobile nécessite des dispositifs travaillant à des fréquences toujours plus élevées (supérieure à 1GHz) afin de permettre l'utilisation de nouvelles bandes de fréquences. Le diamant CVD qui possède la plus grande vitesse de propagation des ondes acoustiques de tous les matériaux [Nakahata 1994, Nakahata 1998] se révèle être très prometteur pour la conception de filtres SAW haute fréquence.

I.3.2.2 Principe

Le terme onde de surface s'applique à toute déformation qui se propage en n'ébranlant qu'une faible épaisseur de matière près de la surface. Il existe trois types d'ondes de surface : l'onde de Bleustein-Gulyaev, l'onde de Love et l'onde de Rayleigh [Royer 1996].

L'onde de Rayleigh est une onde complexe qui se propage à la surface de tout solide. Le déplacement mécanique se compose dans le cas le plus simple d'une composante longitudinale et d'une composante transversale déphasée de $\pi/2$, qui s'annulent définitivement à une profondeur de l'ordre de deux longueurs d'onde. En dépit de cette complexité, l'onde de Rayleigh présente l'intérêt de s'exciter et de se détecter sur un substrat piézoélectrique par un transducteur constitué de deux électrodes en forme de peigne, les électrodes interdigitées, de technologie simple et permettant entre autres la conversion électromécanique. C'est sur ce principe que fonctionnent les filtres SAW.

Le filtrage fréquentiel à l'aide de filtres SAW est basé sur la conversion de signaux radiofréquence en ondes mécaniques et vice versa par l'intermédiaire de transducteurs à électrodes interdigitées (IDTs pour Inter-Digital Transducers), formés de deux électrodes métalliques en forme de peigne et reposant sur un substrat piézoélectrique (figure I.23). Pour un IDT dans sa version la plus simple, l'espace d entre les doigts des peignes et la largeur de recouvrement w de deux doigts adjacents sont constants.

La génération de l'onde se fait à l'aide de l'IDT émetteur. La tension appliquée aux bornes de ce dernier crée un champ électrique qui engendre des compressions et des dilatations au voisinage de la

surface ce qui donne naissance à différentes ondes élastiques. L'onde de Rayleigh, pour laquelle le transducteur se comporte comme une suite de sources ultrasonores, est émise perpendiculairement aux doigts des peignes. Lorsque la tension appliquée est sinusoïdale, les vibrations s'ajoutent de façon constructive quand la distance d est égale à une demi-longueur d'onde élastique (figure I.23). La fréquence f_0 qui correspond à cet effet cumulatif est appelée fréquence de synchronisme ou fréquence de résonance, telle que :

$$f_0 = \frac{V_R}{2d} = \frac{V_R}{\lambda} \quad (I.2)$$

avec V_R la vitesse de phase de l'onde acoustique de surface qui dépend du matériau et λ sa longueur d'onde qui dépend de la largeur et de l'espacement des doigts des peignes. La fréquence f_0 correspond à la fréquence centrale du dispositif SAW et la caractéristique du filtre est donnée par la transformée de Fourier de l'enveloppe du transducteur.

L'onde acoustique de surface se propage donc dans la surface du piézoélectrique et sera reconvertie en tension au niveau de l'IDT récepteur.

Les dispositifs SAW conventionnels utilisent des substrats piézoélectriques en quartz, LiTaO_3 et LiNbO_3 qui offrent de faibles vitesses de phase de 2500 à 4500m·s⁻¹. Il existe également des structures à deux couches constituées d'un film mince piézoélectrique et d'un substrat telles que ZnO/verre. Dans ce cas, la vitesse de phase de la structure dépend des constantes élastiques des deux matériaux.

D'après l'expression (I.2), la fréquence f_0 peut être augmentée en diminuant la longueur d'onde ou en augmentant la vitesse de phase.

La première solution peut être obtenue en diminuant la largeur des doigts des IDTs. Les progrès technologiques des techniques de lithographie permettent aujourd'hui d'obtenir des IDTs avec une période ($2d$) de 0.45µm [Asai 1995]. Des filtres d'une fréquence de 2.5 GHz ont pu ainsi être réalisés. Néanmoins la réduction de la dimension des doigts des IDTs occasionne des problèmes de connexions, de stabilité dans le temps et de marge économique dans le procédé de fabrication.

Parmi les méthodes qui permettent d'obtenir des ondes avec des vitesses de phase élevées [Shikata 1998], le dépôt d'un film mince piézoélectrique sur un substrat propageant des ondes avec une plus grande vitesse de phase peut être envisagé. Ceci constitue en plus une combinaison unique de propriétés pour les filtres SAW, en l'occurrence telles qu'un coefficient de couplage électromécanique (K^2) élevé et un faible coefficient de température en fréquence (TCF) [Hachigo 1998]. Ceci permet d'une part d'augmenter la conversion électromécanique et de diminuer l'atténuation de l'onde, et d'autre part de limiter l'influence de la température sur la fréquence. En particulier, combinés avec une couche mince piézoélectrique de type ZnO [Nakahata 1994] ou AlN

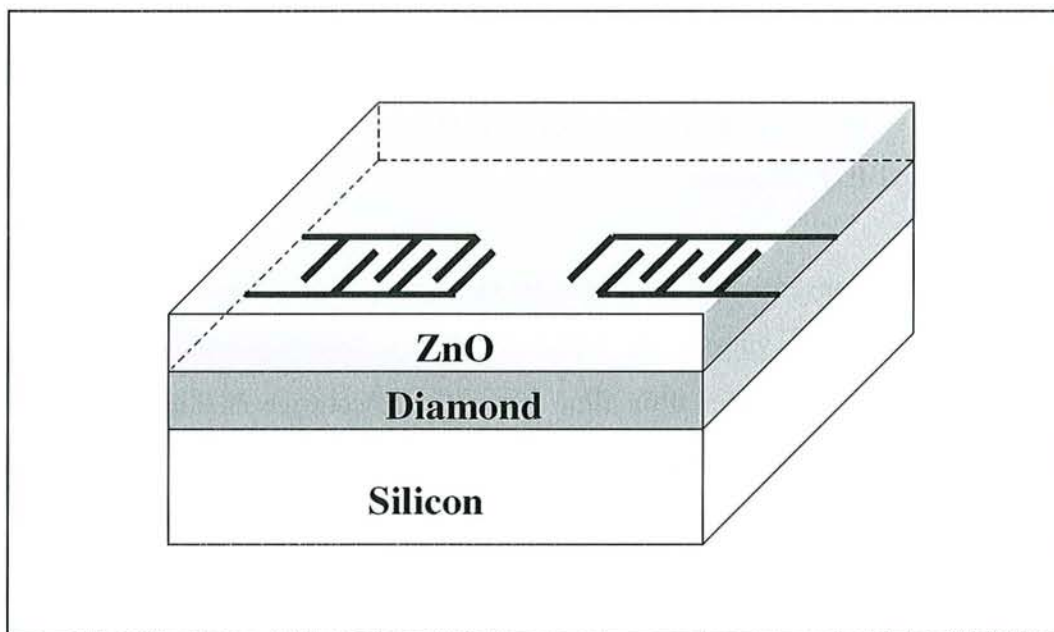


Figure I.24 : Représentation schématique d'une structure multicouches ZnO/IDTs/Diamant/Si [Assouar 2000].

[Chalker 1999], les films de diamant présentent de nombreux avantages pour la fabrication de filtres SAW composés de structures multicouches du type (ZnO/IDTs/Diamant/Silicium). La vitesse de phase de l'onde acoustique de surface dépend alors des constantes élastiques du matériau piézoélectrique et du film de diamant et est de l'ordre de $10^4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [Nakahata 1994, Assouar 2000]. Une telle structure est représentée sur la figure I.24 et permettrait de réaliser des filtres avec une bande centrale à 2.5GHz, en utilisant des transducteurs à électrodes simples, de largeur limitée par la lithographie ($\lambda \approx 4\mu\text{m}$).

I.3.2.3 Principales propriétés requises des films de diamant CVD

Les films de diamant en vue d'applications dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface ne requièrent pas le contrôle des impuretés qu'ils contiennent.

En revanche, le fonctionnement correct des filtres SAW nécessite des propriétés spécifiques d'après [Shikata 1998] :

Une grande résistivité électrique ($> 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), afin d'établir une grande résistance entre deux doigts voisins des transducteurs interdigités, ce qui permet d'éviter les courts-circuits entre les électrodes et les fuites de courant. Ceci peut être obtenu en augmentant la pureté et/ou l'épaisseur des films de diamant.

Une surface très peu rugueuse ($< 5\text{nm}$) afin d'assurer une génération et une propagation correctes des ondes acoustiques de surface ainsi que des conditions propices à la lithographie. Ceci peut être réalisé par l'amélioration de la qualité cristalline des films de diamant polycristallins en se rapprochant le plus possible de la qualité monocristalline, c'est-à-dire en orientant et en texturant favorablement les microstructures.

Une épaisseur conséquente ($> 15\mu\text{m}$) afin d'éliminer l'influence du substrat de silicium sur la vitesse de phase des ondes acoustiques de surface, la longueur de pénétration des ondes de Rayleigh étant de l'ordre de la longueur d'onde.

L'élaboration de films de diamant destinés à des applications dans des filtres à ondes acoustiques de surface doit donc être l'objet d'un soin particulier et nécessite une maîtrise parfaite du procédé de croissance CVD.

I.4 OBJECTIFS DE L'ETUDE

Le LPMIA dispose depuis 1993 d'un réacteur MPACVD de type tubulaire. Ce type de réacteur s'est avéré satisfaisant pour l'étude de la décharge micro-onde destinée au dépôt de diamant [Chatei 1997b, de Poucques 2000] à l'aide des techniques classiques de diagnostic du plasma (spectroscopie optique d'émission, sondes de Langmuir, interférométrie micro-onde, fluorescence induite par laser,...), en relation avec l'étude des films déposés. En revanche, comme nous l'avons vu (§I.1.4.2), les réacteurs surfaguides sont très limités pour la croissance de films de diamant de bonne qualité : surface déposée très faible, pollution du film, impossibilité de monter en puissance.

Ceci a motivé au LPMIA, dès 1993, la volonté de concevoir un autre type de réacteur MPACVD, plus flexible et dédié en particulier à la croissance de films à forte puissance sur des substrats de grande surface en vue d'études spécifiques et d'applications en optique et en électronique. Ce projet s'est concrétisé en 1997 par la conception d'un second réacteur MPACVD original, fruit d'une collaboration étroite entre le LPMIA et le LIMHP.

Parallèlement, la diversification des activités de recherche de l'équipe « Plasmas Réactifs et Applications » du LPMIA, a induit le développement de nouveaux thèmes relatifs notamment aux microtechnologies. La réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface à base de films de diamant CVD a ainsi été envisagée dès 1998. Cette étude nécessite impérativement comme nous venons de le voir (§I.3.2.3) l'obtention de films de diamant possédant des propriétés spécifiques pour ce type d'applications.

Les objectifs de notre travail sont directement en relation avec ces éléments et se révèlent multiples :

Conception et optimisation du nouveau réacteur de dépôt

La mise en service d'un réacteur de dépôt comme le nouveau réacteur MPACVD du LPMIA, qui est un prototype, nécessite dans un premier temps une phase fondamentale d'apprentissage et de maîtrise de sa technologie. Nous verrons en particulier que la maîtrise des conditions de traitement passe par le contrôle du vide résiduel, des paramètres expérimentaux (température du substrat, pression de travail, débits des gaz injectés) et dans notre cas de la stabilité de la décharge micro-onde et du système de couplage onde hyperfréquence/plasma. Ceci ne peut aboutir que par le biais de constantes modifications technologiques du système expérimental en relation le plus souvent avec

des objectifs scientifiques et conduisant à l'optimisation de son fonctionnement. Un travail de recherche rigoureux et efficace ne peut se faire que lorsque ces objectifs basiques sont atteints.

Une fois accomplie, nous verrons que cette étape peut être suivie parallèlement au travail scientifique, d'améliorations supplémentaires destinées à augmenter les capacités du dispositif de dépôt, par la possibilité notamment de coupler des puissances micro-ondes plus importantes et de réaliser des traitements sur de longues périodes.

Diversification des techniques de caractérisation des échantillons

L'analyse d'échantillons, tels que des surfaces ayant subi un traitement particulier ou des dépôts de diamant sous forme de cristaux ou de films continus, requiert l'utilisation et la maîtrise de techniques de caractérisations de matériaux. Si des techniques d'analyse comme la microscopie électronique à balayage, la caractérisation électrique par la méthode deux ou quatre pointes et la spectroscopie de diffusion Raman sont utilisées depuis longtemps par l'équipe « Plasmas Réactifs et Applications », une étude approfondie de la croissance de diamant demande l'intégration d'autres moyens d'investigation complémentaires. Les techniques citées ci-dessus, que nous utiliserons d'ailleurs au cours de notre étude, sont très satisfaisantes pour l'analyse de la morphologie et des propriétés électriques et chimiques des films de diamant. En revanche, elles procurent difficilement, voire pas du tout, des informations sur la topographie d'une surface et sur les propriétés mécaniques (contraintes) et structurales (texture) d'un film.

Nous verrons que l'utilisation de techniques ne faisant pas partie jusqu'alors de la culture du laboratoire, telles que la microscopie à force atomique, la profilométrie et la diffraction des rayons X, comble ces manques et complète l'analyse des échantillons.

Mise en place de techniques de caractérisation in situ

La maîtrise de la croissance de diamant par MPACVD nécessite la mise au point de techniques de caractérisation in situ à deux niveaux : l'échantillon et le plasma.

En effet, au niveau de l'échantillon, les modifications de la surface en cours de traitement apportent des informations fondamentales sur le déroulement de l'opération. D'une part l'observation de ces modifications, lorsqu'elles sont caractéristiques d'un phénomène particulier (croissance d'un film en l'occurrence), permet de vérifier en temps réel l'efficacité du processus, ce qui apporte une dimension relative au contrôle de procédé. D'autre part, l'interprétation physique de ces modifications grâce à une modélisation adéquate donne des indications de premier ordre sur les mécanismes se produisant au niveau de la surface, de même que sur l'évolution des propriétés de

ladite surface en cours de traitement.

Nous verrons que la caractérisation optique in situ de l'échantillon en cours de croissance peut se faire grâce à la simple mesure de la température apparente de surface à l'aide d'un pyromètre monochromatique ou bichromatique. Moyennant une modélisation convenable du signal de température fourni par le pyromètre, cette technique permet de suivre le déroulement de la croissance d'un film de diamant sur un substrat et procure ainsi des informations dynamiques sur les mécanismes de croissance et sur les propriétés optiques du système film/substrat. Elle se révélera donc très intéressante de par sa nature in situ et par la possibilité qu'elle offre d'obtenir une caractérisation supplémentaire des films de diamant élaborés.

De plus, la caractérisation du plasma à l'aide des techniques de diagnostic habituelles est déterminante pour la compréhension et l'optimisation du procédé de croissance. En effet, la détermination des paramètres plasma (densité et température électronique), de la concentration des espèces intervenant dans le processus de dépôt et de leurs caractéristiques énergétiques (températures) est fondamentale en relation avec l'analyse des propriétés des couches déposées.

Parmi les différents moyens d'investigation, la spectroscopie optique d'émission semble présenter un bon rendement informations accessibles/difficulté de mise en œuvre. Sous sa forme la plus simple, elle permet d'identifier les espèces radiatives présentes dans le mélange réactionnel. De manière plus complexe et sous certaines conditions, elle permet de mesurer des concentrations relatives, de calculer la température électronique et les températures (vibrationnelles, rotationnelles) de certains états radiatifs.

Pour ces raisons, nous avons décidé de développer autour du nouveau réacteur de dépôt un dispositif de spectroscopie optique d'émission performant, permettant l'étude de l'émission du plasma avec une résolution spatiale. Nous verrons quels sont les éléments constitutifs de ce système, ainsi que l'intérêt qu'il présente pour l'étude des plasmas réactifs dans le cas particulier du dépôt de couches de diamant.

Maîtrise de la croissance et des propriétés des films de diamant

L'utilisation des films de diamant CVD polycristallins dans les différents secteurs potentiels demande, comme nous l'avons vu (§I.3), la maîtrise et l'amélioration de leurs propriétés. En particulier, l'application des couches de diamant à des dispositifs SAW requiert des propriétés spécifiques et contraignantes. De plus une contribution à la compréhension des mécanismes de croissance (germination, croissance de cristaux, épaissement d'un film continu), tant au niveau de la surface qu'au niveau du plasma, ne peut que participer à l'amélioration de la qualité des films synthétisés par CVD.

Nous devons dans un premier temps étudier les mécanismes de nucléation du diamant à partir de l'abrasion du substrat dans une poudre de diamant. Ceci devra nous permettre de contrôler convenablement la germination du diamant sur le substrat, de manière à favoriser la formation rapide d'un film continu et si possible l'épitaxie du diamant sur le substrat.

D'autre part l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur la qualité des films élaborés en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ dans le nouveau réacteur devra être envisagée afin de déterminer le domaine de conditions opératoires favorisant la croissance de diamant de qualité satisfaisante pour d'éventuelles applications technologiques.

Ces premières étapes accomplies, nous devons nous concentrer ensuite sur l'étude de la synthèse de films de diamant répondant aux exigences des applications de type SAW et qui sont en particulier (§I.3.2.3) :

- *Une épaisseur satisfaisante :*

Evidemment ceci peut être garanti par un temps de dépôt suffisant, mais les enjeux économiques sont tels que l'on préférera déterminer des conditions expérimentales permettant d'obtenir des vitesses de croissance élevées.

- *Une bonne qualité chimique :*

Ceci nécessite des conditions de croissance favorisant la synthèse de diamant par rapport aux phases non-diamant.

- *Une très faible rugosité :*

Il semble que cette propriété puisse être atteinte par la réalisation de films texturés $\langle 100 \rangle$ présentant en surface des faces $\{100\}$ (§I.2.3.2).

Ceci constitue le point de départ qui nous conduira dans un premier temps à l'étude de l'influence de l'épaisseur sur les propriétés des films de diamant. Puis, d'autres considérations nous amèneront à l'étude de l'influence de l'addition d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur les mécanismes de croissance et les propriétés des films élaborés. Nous contribuerons ainsi à la compréhension des effets de ce gaz additif et montrerons que les films de diamant synthétisés dans certaines conditions en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ possèdent une grande potentialité d'application dans des filtres à ondes acoustiques de surface.

Tout au long de cette étude expérimentale, nous disposerons des techniques d'analyse ex situ et in situ exposées précédemment.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Asai 1995] **K. Asai, A. Isobe, T. Tada, M. Hikita**, Proc. IEICE Spring Meeting Japan, A-378 (1995).
- [Angus 1988] **J.C. Angus, C.C. Hayman**, Science, 241 (1988) 913.
- [Anthony 1990] **T.R. Anthony**, "The Physics and the Chemistry of Carbides and Borides", R. Freer (Ed.), (1990) 133.
- [Assouar 2000] **M.B. Assouar, O. Elmazria, R. Jiménez Riobóo, F. Sarry, P. Alnot**, Appl. Surf. Sci., 164 (2000) 200.
- [Bachmann 1988] **P.K. Bachmann, W. Drawl, D. Knight, R. Weimer, R.F. Messier**, in "Diamond and Diamond-Like Materials", A. Badzian, M. Geis, G. Johnson (Eds.), Materials Research Society, EA-15 (1988) 99.
- [Bachmann 1991] **P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin**, Diam. Relat. Mater., 1 (1991) 1.
- [Bachmann 1994a] **P.K. Bachmann**, "Plasma CVD techniques for low pressure synthesis of diamond: an overview", in "Properties and Growth of Diamond", G. Davis (Ed.), emis Datareviews Series n°9, Inspec, (1994).
- [Bachmann 1994b] **P.K. Bachmann**, "Plasma CVD synthesis of diamond", in "Properties and Growth of Diamond", G. Davis (Ed.), emis Datareviews Series n°9, Inspec, (1994).
- [Badzian 1987] **A.R. Badzian**, Adv. in X-ray Anal., 31 (1987) 113.
- [Barrat 1994] **S. Barrat**, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1994).
- [Barshilia 1996] **H.C. Barshilia, B.R. Mehta, V.D. Vankar**, J. Mater. Res., 11 (1996) 2852.
- [Bundy 1955] **F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.J. Wentorf**, Nature, 176 (1955) 51.
- [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.
- [Chatei 1997a] **H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger**, Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 107.
- [Chatei 1997b] **H. Chatei**, Thèse d'Etat, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc, (1997).
- [Chen 1993] **C.-F. Chen, T.-M. Hong, S.-H. Chen**, Scripta Metall., 29 (1993) 317.
- [Chen 1994a] **C.-F. Chen, S.-H. Chen, T.-M. Hong, J.-S. Leu**, Thin Solid Films, 253 (1994) 162.
- [Chen 1994b] **C.-F. Chen, S.-H. Chen, T.-M. Hong, D.-P. Wang**, Scripta Metall., 31 (1994) 775.
- [Clausing 1992] **R.E. Clausing, L. Heatherly, L.L. Horton, E.D. Specht, G.M. Begun, Z.L. Wang**, Diam. Relat. Mater., 1 (1992) 411.

- [Davis 1994] **G. Davis** (Ed.), "Properties and Growth of Diamond", emis Datareviews Series n°9, Inspec, (1994).
- [de Poucques 2000] **L. de Poucques**, Thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy I, (2000).
- [Deryagin 1968] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitsyn, V.A. Ryabov**, *J. Cryst. Growth*, 2 (1968) 380.
- [Dischler 1998] **B. Dischler, C. Wild** (Eds.), "Low-Pressure Synthetic Diamond, Manufacturing and Applications", Springer, (1998).
- [Eversole 1959] **W.G. Eversole**, Brevet Canadien n°628.257 (1959).
- [Fedosayev 1989] **D.V. Fedosayev, B.V. Deryagin, I.G. Varasavskaja**, "The crystallisation of diamond", in "Diamond growth and films", Universities' Carbon Films and Materials Group, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, (1989).
- [Ferreira 1998] **N.G. Ferreira, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, N.F. Leite, E. del Bosco**, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 81.
- [Findeling-Dufour 1997] **C. Findeling-Dufour**, Thèse de l'Université Paris-Nord, (1997).
- [Frenklash 1988] **M. Frenklach, K.E. Spear**, *J. Mater. Res.*, 3 (1988) 133.
- [Frenklash 1990] **M. Frenklach**, *Carbon*, 28 (1990) 759.
- [Füner 1999] **M. Füner, C. Wild, P. Koidl**, *Surf. Coat. Technol.*, 116-119 (1999) 853.
- [Gerber 1996a] **J. Gerber, J. Robertson, S. Sattel, H. Ehrhardt**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 261.
- [Gerber 1996b] **J. Gerber, S. Sattel, H. Ehrhardt, J. Robertson, P. Wurzinger, P. Pongratz, J.** *Appl. Phys.*, 79 (1996) 4388.
- [Gicquel 1994] **A. Gicquel, K. Hassouni, S. Farhat, Y. Breton, C.D. Scott, M. Lefebvre, M. Pealat**, *Diam. Relat. Mater.*, 3 (1994) 581.
- [Gicquel 1996] **A. Gicquel, K. Hassouni, Y. Breton, M. Chenevier, J.C. Cubertafon**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 366.
- [Goodwin 1993] **D.G Goodwin**, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 6888.
- [Hachigo 1998] **A. Hachigo, D.C. Malocha**, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec., Freq. Contr.*, 45 (1998) 660.
- [Han 1997] **Y.-S. Han, Y.-K. Kim, J.-Y. Lee**, *Thin Solid Films*, 310 (1997) 39.
- [Harris 1990] **S.J. Harris, L.R. Martin**, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 2313.
- [Hong 1995] **T.-M. Hong, S.-H. Chen, Y.-S. Chiou, C.-F. Chen**, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 148.
- [Hsu 1992] **W.L. Hsu**, *J. Appl. Phys.*, 72 (1992) 3102.

- [Huang 1999] **B.R. Huang, W.Z. Ke**, Mater. Chem. Phys., 60 (1999) 143.
- [Jiang 1993] **X. Jiang, C.-P. Klages, M. Rösler, R. Zachai, M. Hartweg, H.-J. Füsser**, Appl. Phys. A, 57 (1993) 483.
- [Kamo 1983] **M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka**, J. Cryst. Growth, 62 (1983) 642.
- [Lang 1996] **T. Lang, J. Stiegler, Y. von Kaenel, E. Blank**, Diam. Relat. Mater., 5 (1996) 1171.
- [Maeda 1994] **H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe, S. Morooka**, J. Mater. Res., 10 (1995) 158.
- [Matsumoto 1982] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka**, J. Mater. Sci., 17 (1982) 3106.
- [Nakahata 1994] **H. Nakahata, K. Higaki, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, Y. Takahashi, T. Kajihara, Y. Yamamoto**, Jnp. J. Appl. Phys., 33 (1994) 324.
- [Nakahata 1998] **H. Nakahata, H. Kitabayashi, T. Uemura, A. Hachigo, K. Higaki, S. Fujii, Y. Seki, K. Yoshida, S. Shikata**, Jnp. J. Appl. Phys., 37 (1998) 2918.
- [Nørgård 1995] **C. Nørgård, A. Matthews, S. Eskildsen**, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995) 358.
- [Nørgård 1996] **C. Nørgård, A. Matthews**, Diam. Relat. Mater., 5 (1996) 332.
- [Park 1994] **Y.S. Park, S.H. Kim, J.-W. Lee**, Jnp. J. Appl. Phys. 33 (1994) 6320.
- [Reichelt 1988] **K. Reichelt**, Vacuum, 38 (1988) 1083.
- [Royer 1996] **D. Royer, E. Dieulesaint**, Ondes acoustiques dans les solides, Masson, (1996).
- [Saada 2000] **S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse**, Diam. Relat. Mater., 9 (2000) 300.
- [Sevillano 1998] **E. Sevillano**, "Microwave-Plasma Deposition of Diamond", in "Low-Pressure Synthetic Diamond, Manufacturing and Applications", B. Dischler, C. Wild (Eds.), Springer, (1998).
- [Shikata 1998] **S. Shikata**, "CVD Diamond for Surface Acoustic Wave Filters", in "Low-Pressure Synthetic Diamond, Manufacturing and Applications", B. Dischler, C. Wild (Eds.), Springer, (1998).
- [Silva 1996] **F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. Chauveau**, Diam. Relat. Mater. 5 (1996) 338.
- [Spear 1989] **K.E. Spear**, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989) 171.
- [Stiegler 1996] **J. Stiegler, T. Lang, M. Nygård-Ferguson, Y. von Kaenel, E. Blank**, Diam. Relat. Mater., 5 (1996) 226.
- [Stoner 1992] **B.R. Stoner, J.T. Glass**, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 698.
- [Stoner 1993] **B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R.F. Davis, J.T. Glass**, Diam. Relat. Mater., 2 (1993) 142.
- [Thomas 1994] **L. Thomas, M.J. Cinelli, J.L. Jaubertau, J. Aubreton, A. Catherinot**, Diam. Relat. Mater., 3 (1994) 560.

- [Tsuda 1987] **M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa**, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 527.
- [van der Drift 1967] **A. van der Drift**, Philips Res. Repts, 22 (1967) 267.
- [van Enkevort 1982] **W.J.P. van Enkevort**, KUN, (1982).
- [Vietzke 1991] **E. Vietzke, V. Phillips, K. Flaskamp, J. Winter, S. Vepreck, et al.**, "The reaction of H⁰ with a-C:H, a-C/B:H and diamond films", presented at Proceedings of the 10th International Symposium on Plasma Chemistry.
- [Whitfield 2000] **M.D. Whitfield, R.B. Jackman, J.S. Foord**, Vacuum, 56 (2000) 15.
- [Wild 1993] **C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn**, Diam. Relat. Mater., 2 (1993) 158.
- [Wild 1994] **C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl**, Diam. Relat. Mater., 3 (1994) 373.
- [Wolden 1998] **C.A. Wolden, C.E. Draper, Z. Sitar, J.T. Prater**, Diam. Relat. Mater., 7 (1998) 1178.
- [Wolter 1996] **S.D. Wolter, T.H. Borst, A. Vescan, E. Kohn**, Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 3558.
- [Yu 1999] **Z. Yu, U. Karlsson, A. Flodström**, Thin Solid Films, 342 (1999) 74.
- [Yugo 1991] **S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto**, Appl. Phys. Lett., 58 (1991) 1036.

CHAPITRE II

*Dispositifs expérimentaux de dépôt et
techniques de caractérisation des films de
diamant*

Dans ce chapitre, nous présentons les deux dispositifs de dépôt de couches de diamant que nous avons utilisés au cours de notre étude ainsi que les techniques de caractérisation de films et les méthodes expérimentales associées que nous avons mises en œuvre.

Une première partie est consacrée à la présentation du nouveau bâti de dépôt utilisé pour la croissance de films de diamant et des multiples modifications et améliorations que nous y avons apportées.

Une seconde partie décrit brièvement l'ancien système de dépôt utilisé pour une petite fraction des résultats présentés dans ce mémoire.

Une dernière partie présente les différentes techniques de caractérisation de surface employées pour analyser les films de diamant déposés, ainsi que les méthodes associées.

II.1 CONCEPTION ET OPTIMISATION DU NOUVEAU DISPOSITIF DE DEPOT DE FILMS DE DIAMANT

II.1.1 Historique

La construction de deux bâtis de dépôt de diamant par plasma micro-onde, de conception originale et commune au LPMIA et au LIMHP de l'Université Paris-Nord a été décidée dès 1993. Ce type de réacteur devait permettre la croissance de diamant sur des substrats présentant un diamètre conséquent de deux pouces (5.08cm), de même que le couplage de fortes puissances, nécessaire afin d'augmenter la réactivité du mélange gazeux utilisé et donc la vitesse de croissance et la qualité des films en vue d'applications industrielles, principalement en optique et en électronique.

La conception d'un tel prototype a donc débuté en 1994 au LPMIA. Très rapidement, il s'est avéré que la réalisation de plasmas micro-ondes n'est pas simple et pose notamment des problèmes de couplage guide d'onde-enceinte réactionnelle, de dimensionnement, de stabilité du plasma et d'échauffement dans le cas d'injection de fortes puissances. Néanmoins, la collaboration étroite entre les deux laboratoires a permis la réalisation d'une première version en état de marche en 1997. Evidemment, des études préliminaires en ce qui concerne le dépôt de diamant proprement dit ont dû être entreprises préalablement à toute autre étude originale et des modifications régulières du dispositif ont permis d'en améliorer le fonctionnement et d'optimiser les conditions de dépôt. Ces améliorations ont servi de base pour la réalisation du second système, fonctionnel depuis 1999 au LIMHP.

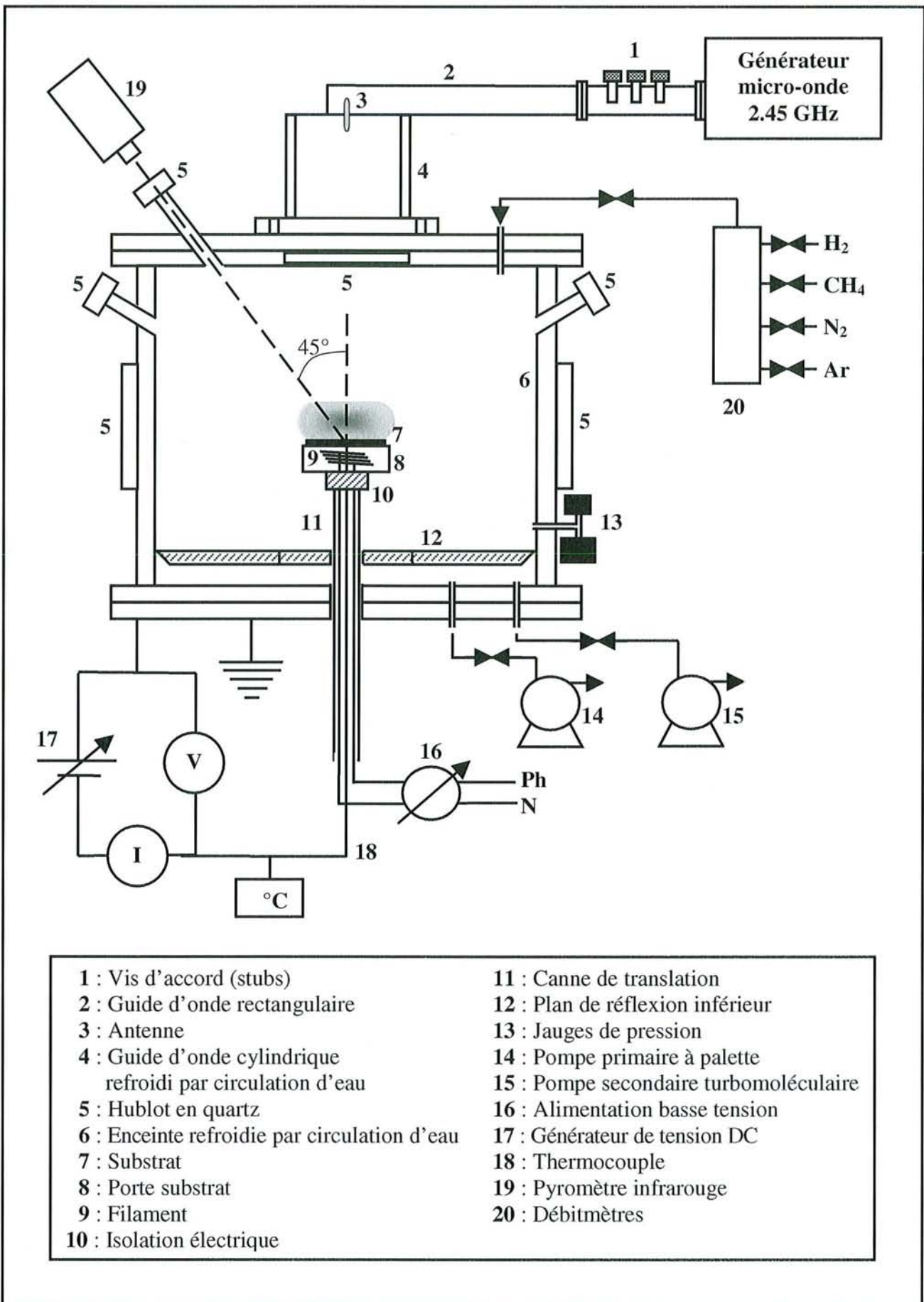


Figure II.1 : Schéma du nouveau réacteur de dépôt CVD assisté par plasma micro-onde.

II.1.2 Description générale

Le réacteur utilisé, entièrement conçu au sein des laboratoires cités précédemment est présenté sur la figure II.1. 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 deux pouces en couplant des puissances micro-ondes importantes. La méthode d'activation de la phase gazeuse permettant l'élaboration des couches est donc un plasma généré par une onde électromagnétique à 2.45GHz fournie par un générateur SAIREM GMP 60 KI fonctionnant entre 600 et 6000W.

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 280mm et la hauteur de 240mm. Trois hublots de 10mm de diamètre, deux situés en vis-à-vis, le troisième étant à 90° par rapport aux deux autres, rendent possible le diagnostic du plasma par interférométrie micro-ondes et spectroscopie optique d'émission. Une porte à accès rapide d'une ouverture efficace de 120mm de diamètre permet l'introduction d'échantillons jusqu'à deux pouces de diamètre. Deux hublots de 40mm de diamètre sont disposés de manière à pouvoir observer l'échantillon sous un angle favorable ($\approx 70^\circ$) par ellipsométrie et un troisième hublot de même diamètre permet l'observation de l'échantillon avec un angle de 45°. Si ces nombreuses ouvertures se révèlent intéressantes pour réaliser une caractérisation in situ des échantillons ainsi qu'un diagnostic résolu spatialement du plasma, elles perturbent la symétrie cylindrique de l'enceinte métallique. Un maillage métallique disposé au niveau de chaque ouverture permet d'assurer la continuité des parois et évite les fuites micro-ondes vers l'extérieur.

L'onde hyperfréquence est injectée dans la cavité réactionnelle par l'intermédiaire de guides d'onde de deux sortes. Elle traverse dans un premier temps un guide d'onde rectangulaire, dont les dimensions sélectionnent le mode dominant TE_{10} , puis un guide d'onde cylindrique sélectionnant le mode dominant TM_{01} . La transition entre les deux guides d'onde se fait par le biais d'une antenne. L'étanchéité de l'enceinte est assurée par un hublot en quartz situé dans la bride supérieure.

Cette configuration est donc semblable à celle décrite au chapitre I pour un réacteur de type ASTeX, sans la cloche en silice destinée à contenir le plasma (bell jar), afin d'éviter tout contact entre le plasma et un matériau sensible à la chaleur. Le confinement du plasma au voisinage du porte échantillon est uniquement dû à la localisation du maximum de l'onde électromagnétique stationnaire qui s'établit 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.

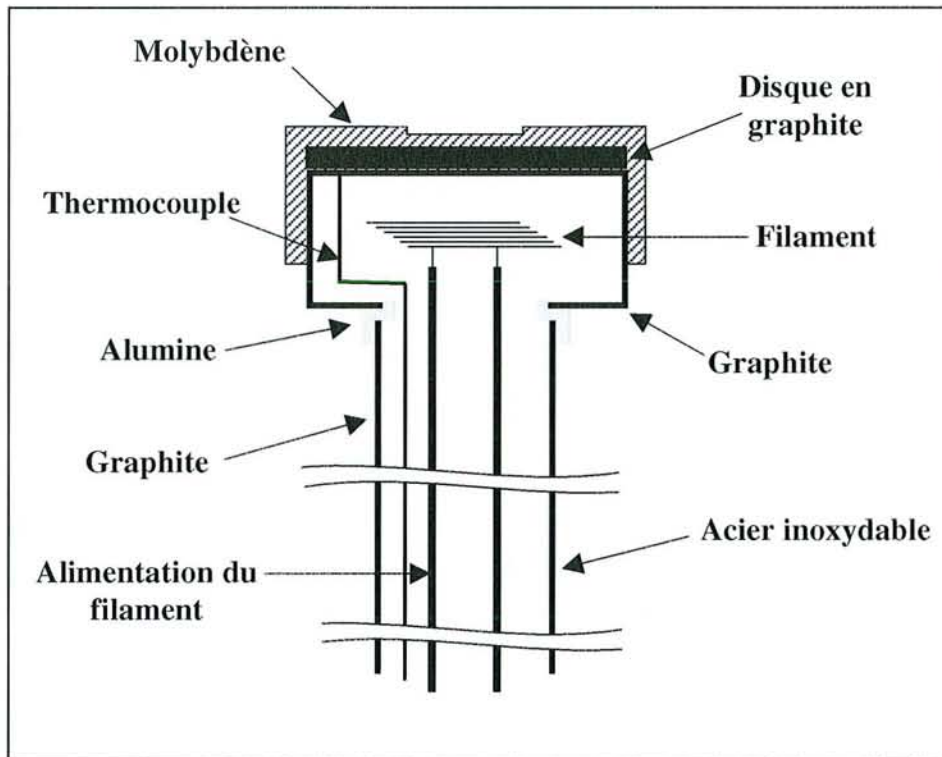


Figure II.2 : Schéma du porte échantillon chauffant et de la canne de translation.

L'accord d'impédance s'effectue grâce à l'adaptateur d'impédance à vis de réglage (3 stubs) situé à l'entrée du guide d'onde rectangulaire et permettant de minimiser considérablement la puissance réfléchie vers le magnétron. Néanmoins pour protéger au mieux ce dernier, un isolateur constitué d'une charge d'eau absorbe la puissance réfléchie résiduelle.

Un plan de réflexion en cuivre, situé dans la partie inférieure de l'enceinte, permet l'établissement d'ondes stationnaires ainsi que la sélection du mode dominant, ce qui a pour effet d'amorcer la décharge au niveau du maximum du champ électrique, c'est-à-dire au voisinage du porte échantillon. Ce plan de réflexion est percé en son centre d'un trou permettant le passage de la canne de translation du porte échantillon et un court-circuit quart d'onde est inséré entre le disque en cuivre et la canne pour prévenir les fuites micro-ondes.

Les électrons primaires du gaz plasmagène sont donc soumis à un champ électrique intense qui leur fournit l'énergie suffisante pour provoquer l'ionisation, la dissociation, l'excitation électronique et vibrationnelle ainsi que le chauffage des espèces du gaz lors des collisions. De nombreuses réactions chimiques produisant des espèces actives sont donc initiées grâce aux fortes températures atteintes au sein du plasma.

Le porte échantillon, présenté sur la figure II.2, est composé d'une pièce creuse en graphite surmontée d'un disque en graphite et d'un chapeau de molybdène de 55mm 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 et d'une partie supérieure en graphite, traversant le disque en cuivre le long de l'axe de l'enceinte cylindrique. La partie creuse du porte échantillon permet d'accueillir d'une part un filament de tungstène alimenté par une alimentation basse tension et utilisé pour le chauffage additionnel de l'échantillon et d'autre part l'extrémité d'un thermocouple pour la mesure de température. Une entretoise en alumine est disposée entre la canne en graphite et le porte échantillon afin d'assurer une bonne isolation électrique lors de l'étape de nucléation assistée par polarisation. Une cuvette de 0.5mm de profondeur et de diamètre 15, 25 ou 51mm selon la finalité de l'échantillon traité, usinée sur la partie supérieure du molybdène, assure un maintien constant du substrat et limite les éventuels effets de pointe sur celui-ci en compensant son épaisseur.

Débitmètre	Gamme (sccm ¹)	Fluide utilisé	Facteur de conversion (FC)
100%H ₂	500	100%H ₂	1
10%CH ₄ -90%H ₂	50	10%CH ₄ -90%H ₂	1
		100%CH ₄	1.335
100%Ar	500	100%Ar	1
100%Ar	50	100%N ₂	1.415
		2%N ₂ -98%H ₂	1.402

Tableau II.1 : Caractéristiques des débitmètres et facteur de conversion selon les fluides utilisés.

¹ Standard cubic centimeter per minute

II.1.3 Circuit et système gazeux utilisés, contrôle des débits

Pour l'ensemble de notre étude expérimentale, nous avons utilisé deux types de mélanges gazeux, CH₄-H₂ et CH₄-H₂-N₂, que nous appellerons respectivement par la suite systèmes C-H et C-H-N. Pour réaliser les différents mélanges gazeux, nous disposons de trois gaz provenant de la société Air Liquide, dont le dihydrogène (99,9995%), le méthane (99,995%) et l'azote (99,9990%). Pour réaliser de faibles pourcentages, nous disposons également de méthane et d'azote dilués respectivement à 10% et 2% dans l'hydrogène. Ceci nous permet de contrôler de façon très précise les faibles concentrations de ces gaz dans le mélange gazeux. Nous disposons de plus d'argon (99,9996%) qui peut être utilisé pour les mesures par spectroscopie optique d'émission.

La grande pureté des gaz utilisés s'est imposée pour contrôler parfaitement la nature du mélange gazeux utilisé, notamment au niveau des teneurs en azote. En effet, les impuretés majoritaires présentes dans l'hydrogène notamment, sont l'oxygène ($\leq 0.5\text{ppm}$), la vapeur d'eau ($\leq 2\text{ppm}$), l'azote ($\leq 2\text{ppm}$) et les hydrocarbures ($\leq 0.2\text{ppm}$). Nous voyons donc que les impuretés d'azote provenant des différents gaz sont en très faible concentration. De plus, les lignes de gaz sont réalisées en acier inoxydable poli afin de limiter les effets de porosité et de collage au niveau du circuit gazeux.

Les concentrations désirées d'azote et de méthane sont obtenues par dilution des mélanges décrits précédemment dans l'hydrogène pur. Le contrôle des débits ainsi que la réalisation des mélanges souhaités sont assurés grâce à quatre débitmètres massiques Tylan FC-2900 nécessitant une pression amont de 1bar. La saisie des consignes de pourcentages et de débit total se fait par l'intermédiaire d'un ordinateur et d'un logiciel réalisé au laboratoire, qui gèrent la tension appliquée sur chaque débitmètre grâce à une carte électronique de commande et de régulation via une connexion série RS232. Les pourcentages auxquels nous ferons référence dans notre travail représentent les fractions volumiques dans le mélange de chaque gaz pur et correspondent donc aux rapports des débits des gaz purs introduits sur le débit total. Comme certains gaz ou mélanges gazeux injectés ne correspondent pas à l'étalonnage des débitmètres disponibles, un facteur de conversion, calculé en fonction de la nature du débitmètre et du gaz ou mélange gazeux utilisés (type de gaz, proportions), est introduit au niveau de la consigne imposée au débitmètre. Le tableau II.1 présente les spécificités des débitmètres ainsi que la correction à apporter à la consigne demandée selon le fluide utilisé. Nous avons alors pour chaque gaz ou chaque mélange gazeux la relation suivante :

$$(\text{consigne affichée}) = FC_{\text{fluide/débitmètre}} \cdot (\text{consigne désirée}) \quad (\text{II.1})$$

avec $FC_{\text{fluide/débitmètre}}$ le facteur de conversion pour le couple fluide/débitmètre considéré.

La précision des débits délivrés par rapport aux débits demandés est de l'ordre de 1% de la pleine

échelle pour chaque régulateur.

II.1.4 Contrôle de la pression

Au début de la mise en service du bâti de dépôt, seule une jauge capacitive de type Barocel de marque Datametrics type 127 fonctionnant dans la gamme 0-1000Torr était montée sur le réacteur. Si ce type de jauge permet de contrôler avec efficacité la pression de travail, en revanche, aucune information sur la qualité du vide résiduel ne peut être obtenue. A cette époque, le pompage des gaz réactifs lors du procédé était assuré par une pompe primaire à membrane de marque Vacuubrand type MD4V de vitesse de pompage $60\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ et de vide limite 1Torr, ceci afin de préserver l'enceinte des remontées d'huile très fréquentes lors de l'usage de pompes à palette. 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 limite était atteint grâce à une pompe turbomoléculaire Varian type Turbo-V70 de vitesse de pompage $70\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ et de vide limite 10^{-8} Torr. Cet ensemble groupe de pompage/électrovanne permettait alors de travailler avec un débit total de 0 à 200sccm pour des pressions de travail de 0 à 100Torr, ce qui paraissait satisfaisant.

Des études préliminaires relatives au dépôt de diamant dans le nouveau réacteur ont été entreprises avec ce système de pompage et de mesure de pression. Après analyse des films obtenus dans différentes conditions expérimentales dans le système C-H, nous nous sommes rendus compte que l'absence de contrôle du vide résiduel ne permettait pas d'effectuer des expériences fiables et reproductibles, comme nous le détaillerons au chapitre IV.

Pour comprendre ce phénomène, nous avons réalisé une étude du plasma par spectroscopie optique d'émission, qui a révélé la présence dans les spectres effectués pour des longueurs d'onde variant de 300 à 700nm, des bandes vibrationnelles caractéristiques de l'azote (1^{er} négatif notamment) et du radical CN (transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) dont la tête de bande apparaît à 388.3nm dans le système C-H, sans addition volontaire d'azote. Les spectres réalisés ont donc montré l'intrusion dans l'enceinte de dépôt d'azote atmosphérique résultant de défauts d'étanchéité au niveau des joints et des soudures du bâti. Les mécanismes de croissance des films de diamant étant très sensibles à la présence d'azote même en très faible concentration dans le système C-H utilisé pour le dépôt comme nous le verrons aux chapitre IV et V, il convient de s'assurer de l'étanchéité de l'enceinte et de la qualité du vide limite avant tout processus de croissance.

Nous avons donc entrepris de mesurer et de réduire le taux de fuite du réacteur, ce qui a

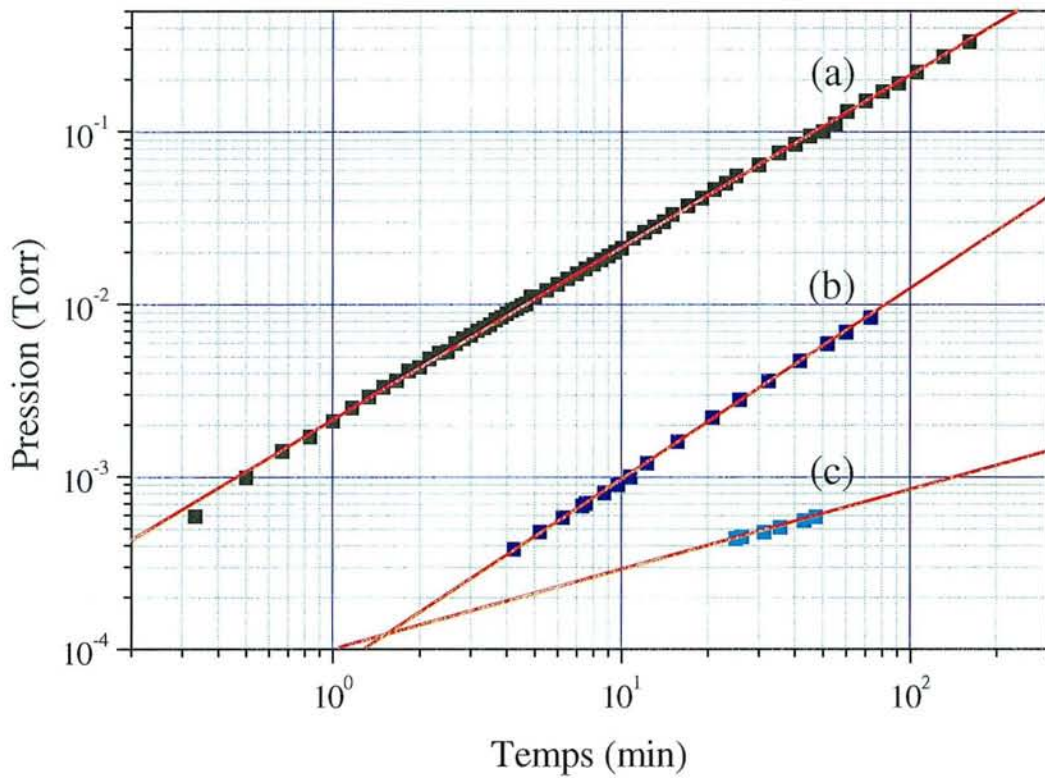


Figure II.3 : Pression mesurée avec la jauge Pirani après arrêt du groupe de pompage en fonction du temps et de la configuration expérimentale :

- (a) : pompe turbomoléculaire Varian type Turbo-V70, sans réduction des fuites
- (b) : pompe turbomoléculaire Varian type Turbo-V 300HT, avec réduction partielle des fuites
- (c) : pompe turbomoléculaire Varian type Turbo-V 300HT, dans les conditions d'étanchéité optimisées

Configuration	(a)	(b)	(c)
Taux de fuite (sccm)	$3.46 \cdot 10^{-2}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$
Concentration correspondante en azote, pour 50sccm de débit total (ppm)	550	30	2

Tableau II.2 : Taux de fuite et teneurs en azote correspondantes pour 50sccm de débit total et pour les trois configurations expérimentales (a), (b) et (c).

nécessité dans un premier temps la détermination du volume total du réacteur. Pour cela, il faut injecter dans le réacteur, à l'aide des débitmètres massiques, une quantité de gaz connue et mesurer la pression correspondante, la loi des gaz parfaits permettant ensuite la détermination du volume de l'enceinte. Nous avons évalué le volume du réacteur à 12.5 litres.

Pour mesurer le taux de fuite, nous avons acquis une jauge de pression Pirani, de marque Balzers munie d'un afficheur digital de même marque et de type TPG 252, ce qui nous a permis de sonder des vides compris entre $4 \cdot 10^{-4}$ et 1 Torr. Le taux de fuite a ensuite été déterminé en mesurant la remontée de pression à différents intervalles de temps après avoir coupé le pompage. La figure II.3 présente la pression mesurée après coupure du groupe de pompage en fonction du temps, pour différentes configurations du système de pompage. Le tableau II.2 qui lui est associé présente pour les trois courbes, les taux de fuite obtenus ainsi que la concentration en azote correspondante lorsque le débit total de gaz injecté pour réaliser le dépôt est de 50 sccm, en prenant la teneur en azote dans l'atmosphère égale à 80%. Notons qu'il est fortement probable que ces taux de fuite, calculés à température ambiante, soient sous-évalués par rapport à leur valeur réelle durant la procédure de dépôt. En effet, l'échauffement de certaines parties sensibles du réacteur telles que des joints non métalliques durant le traitement par plasma, peut provoquer une défaillance supplémentaire de l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle.

La courbe (a) a été obtenue dans les conditions initiales de fuites et de vide secondaire c'est-à-dire avec le groupe de pompage précédemment décrit et sans réduction des fuites. Le vide limite atteint a été évalué à quelques 10^{-4} Torr et les valeurs du tableau II.2 montrent que le taux de fuite correspondant à ces conditions n'est pas négligeable en terme d'incorporation non contrôlée d'azote dans l'enceinte.

Pour cette raison, une pompe turbomoléculaire beaucoup plus puissante de marque Varian type Turbo-V 300HT, de vitesse de pompage optimale $3001 \cdot s^{-1}$ et de vide limite 10^{-8} Torr, a été substituée à la pompe turbomoléculaire précédente afin d'améliorer le vide résiduel. Une jauge de type Penning de marque Edwards type CP25-K permettant de mesurer des pressions comprises entre 10^{-7} et 10^{-2} Torr a également été ajoutée afin de contrôler le vide limite et une recherche des sources de fuites a été menée. Il s'est avéré que la source principale se situait au niveau des joints utilisés sur le hublot en quartz assurant la transition guide d'onde cylindrique/enceinte de dépôt. Ceux-ci, constitués en graphite laminé pur, ce sont révélés poreux à certaines molécules gazeuses lorsqu'ils sont comprimés et ont donc été remplacés par des joints en Téflon. La courbe (b) de la figure II.3 présente l'évolution de la remontée de pression après la mise en place de cette nouvelle configuration et pour un vide limite de quelques 10^{-6} Torr. Le tableau II.2 permet de suivre la diminution considérable du taux de

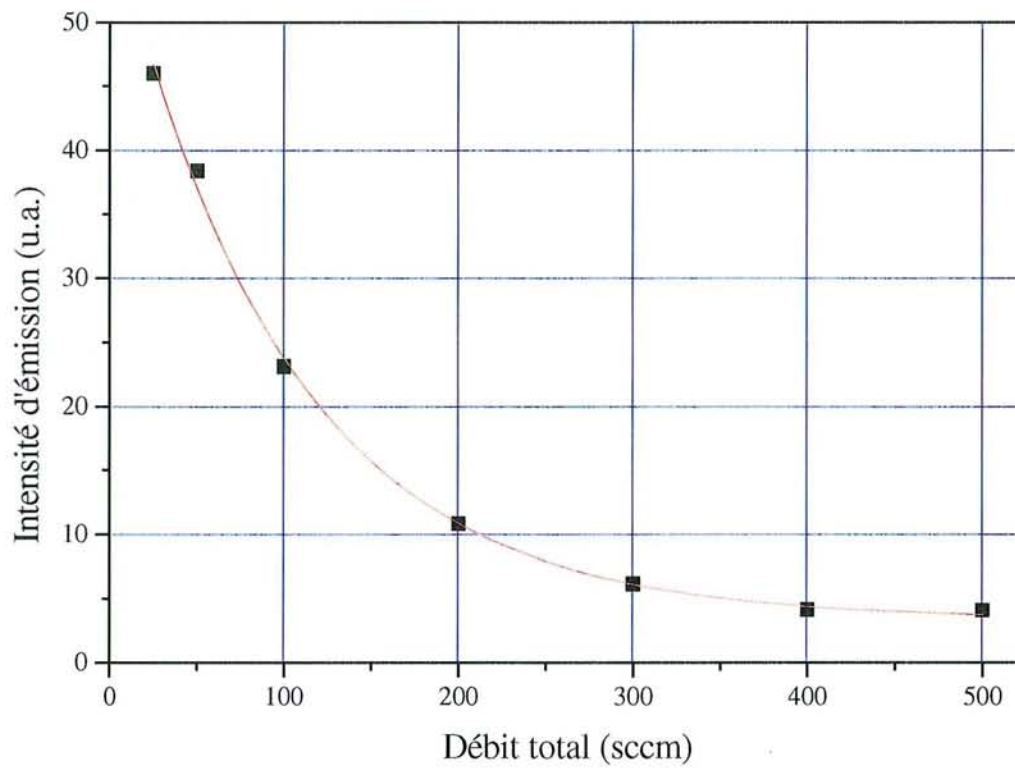


Figure II.4 : Intensité d'émission de la tête de bande de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical CN (388.3nm) en fonction du débit total injecté pour un plasma CH_4-H_2 (1% CH_4 -99% H_2 , $P_{\mu}=1.2kW$, $P_t=60Torr$).

fuite.

Enfin des investigations supplémentaires ont permis de réduire encore les défauts d'étanchéité comme le montrent la courbe (c) de la figure II.3 et les valeurs du tableau II.2. On remarque à présent que dans les conditions de vide optimisées, l'infiltration d'azote atmosphérique devient négligeable ($\approx 10^{-4}$ sccm). La courbe (c) indique que le vide limite atteint est de l'ordre de quelques 10^{-5} Torr, alors qu'en réalité il est de quelques 10^{-7} Torr. Ceci est simplement dû au fait que les points expérimentaux ont été obtenus après une courte durée de pompage en vide secondaire, ce qui n'influe pas sur la vitesse de remontée de la pression.

L'augmentation du débit total du mélange gazeux injecté dans l'enceinte est également un moyen permettant de limiter les effets liés à l'infiltration non contrôlée de gaz réactifs sur la qualité du dépôt. 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. La figure II.4 illustre de manière significative l'influence du débit gazeux total dans des conditions d'étanchéité médiocre, sur l'intensité de la tête de bande de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical CN (388.3nm), qui est caractéristique de la présence d'azote atmosphérique dans le système C-H.

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. Le temps de résidence moyen T_R pour les molécules de gaz se calcule à l'aide de la formule suivante :

$$T_R = \frac{PV}{Q} \quad (\text{II.2})$$

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

Les conditions raisonnables de stabilité du plasma imposent une pression de travail de l'ordre de 60Torr à faible puissance (600-2000W). Le calcul du temps de résidence pour un débit de 50sccm donne $T_R=20$ min, ce qui est très élevé comparativement aux valeurs typiquement rencontrées dans le cas des réacteurs de traitement de surface (de l'ordre de la seconde). Le volume conséquent du nouveau réacteur de dépôt impose donc un débit total plus élevé pour assurer un temps de résidence faible et propice au renouvellement des espèces réactives pour un traitement de surface efficace.

Pour ces raisons, liées aux problèmes d'étanchéité et au temps de résidence des espèces dans l'enceinte, nous avons choisi de travailler dans la plupart des cas avec un débit total de 500sccm, ce qui nous amène à un temps de résidence des espèces de 2min. Ceci a nécessité deux nouvelles modifications. Dans un premier temps, l'électrovanne précédemment décrite a été ré-étalonnée pour permettre de maintenir la pression de travail entre 30 et 100Torr pour un débit total compris entre

	Dépôt de diamant	Vide primaire	Vide secondaire
Pression (Torr)	1-250	$< 10^{-2}$	$< 10^{-6}$
Mesure	Jauge Barocel Datametrics 127		Jauge Penning Edwards CP25-K
Régulation	Pompe Varian SD-200 + électrovanne		
Pompage		Pompe Varian SD-200	Pompe Varian Turbo-V 300HT

Tableau II.3 : Configuration optimisée des éléments utilisés pour le contrôle, la mesure et la régulation de pression.

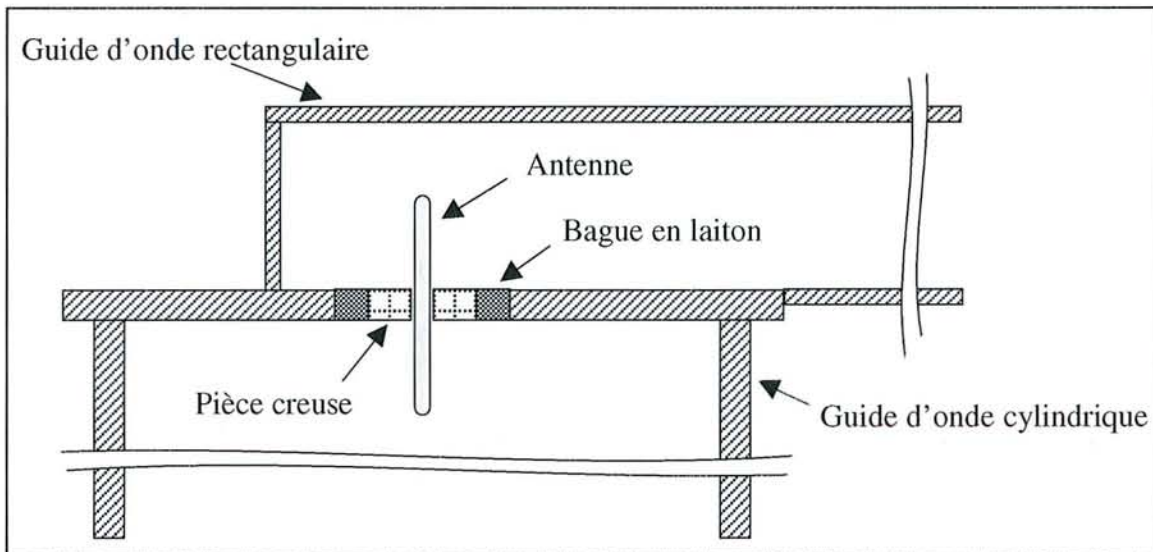


Figure II.5 : Schéma du système de couplage guide d'onde rectangulaire/guide d'onde cylindrique.

100 et 500scm. De plus, nous avons substitué à la pompe primaire à membrane une pompe primaire à palette Varian SD-200 offrant une vitesse de pompage de $130 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ et un vide limite de 10^{-3} torr. Cette importante vitesse de pompage assure ainsi le maintien de la pression de dépôt aux valeurs consignées sans aucun problème et le vide primaire atteint permet d'amorcer le pompage secondaire à des valeurs de pression beaucoup plus basses ce qui améliore encore les performances de la pompe turbomoléculaire. Pour éviter les remontées d'huile dans l'enceinte, la pompe à palette est munie d'un filtre.

Le tableau II.3 récapitule les éléments utilisés pour le contrôle, la mesure et la régulation de la pression dans les conditions optimisées de fonctionnement du réacteur. En cumulant l'azote introduit par les impuretés contenues dans les gaz purs et l'azote provenant de l'atmosphère par les microfuites subsistantes, le taux d'azote non contrôlé dans le mélange gazeux n'excède pas 5ppm avec le système de pompage dans sa configuration optimisée.

II.1.5 Contrôle de la puissance

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés avec un système de couplage symétrique guide d'onde rectangulaire/guide d'onde cylindrique, composé d'une antenne pleine en laiton de 3mm de diamètre et de 62mm de hauteur, cette dernière dimension correspondant à une demi-longueur d'onde dans le vide de l'onde à 2.45GHz. Ces dimensions ont été déterminées par Monsieur O. Tantot de l'Institut de Recherche en Communications Optiques et Micro-ondes (IRCOM) de l'Université de Limoges. Cette antenne, située le long de l'axe du guide d'onde cylindrique, est maintenue dans la paroi inférieure du guide d'onde rectangulaire de manière à ce qu'elle pénètre de façon symétrique dans les deux guides. Son maintien est assuré grâce à une pièce bloquée dans une bague en laiton vissée dans la paroi du guide comme le montre la figure II.5.

Ce système, bien qu'ayant été conçu pour supporter des puissances de 600 à 6000W, ne s'est pas toujours révélé efficace, même dans le cas d'injection de puissance moyenne (1000-2000W). En effet, le maintien de l'antenne dans son support s'est révélé très délicat.

Dans un premier temps, la pièce creuse vissée dans la bague en laiton a été confectionnée en Téflon, de manière à pouvoir fixer l'antenne en son sein en exerçant une pression dans le trou central (figure II.6.(a)). Le Téflon étant très sensible à la chaleur et l'injection de puissance induisant un échauffement important de l'antenne, la déformation du matériau par fluage a occasionné de nombreux défauts, allant de l'inclinaison de l'antenne jusqu'à sa chute dans le guide d'onde cylindrique.

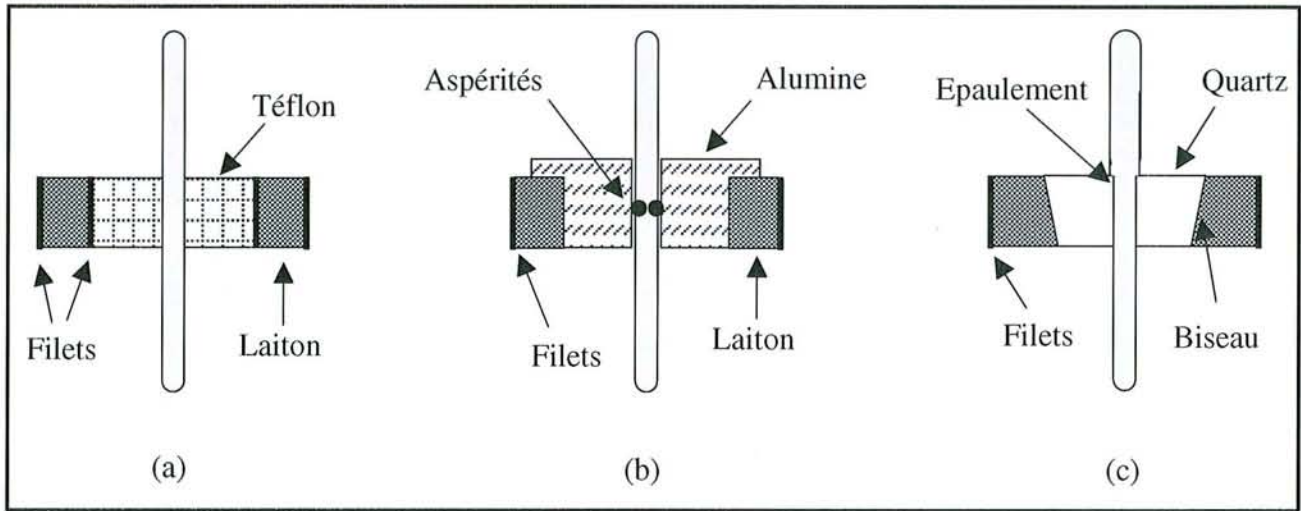


Figure II.6 : Conception du support de l'antenne suivant la nature de la pièce de fixation centrale :
 (a) : Téflon ; (b) : Alumine ; (c) : Quartz

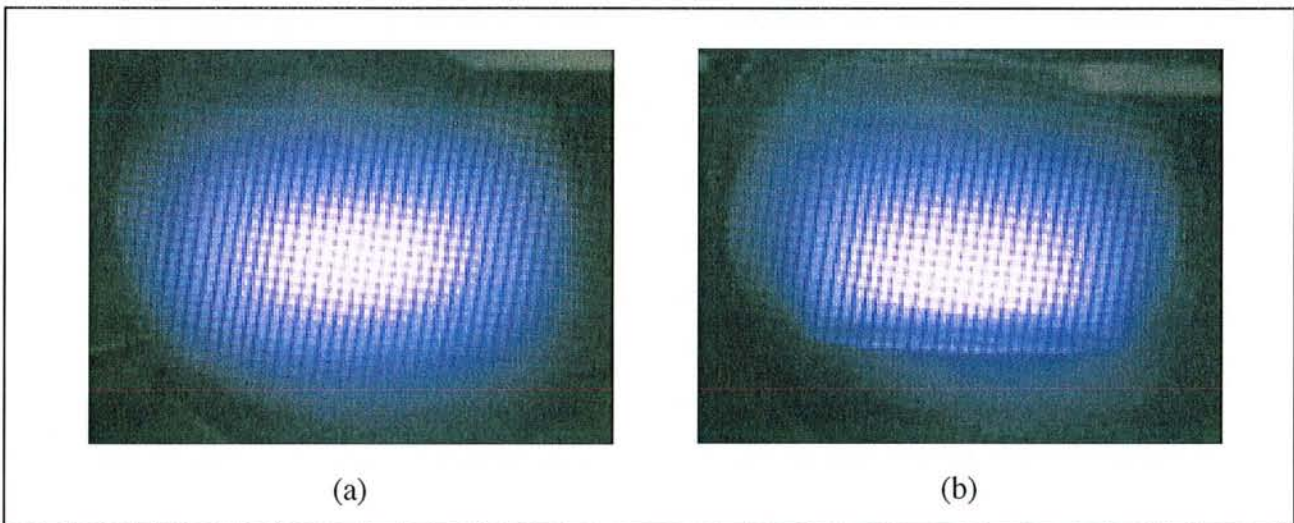


Figure II.7 : Géométrie caractéristique du plasma micro-onde ($100\%H_2$, $P_\mu=0.8kW$, $P_t=20Torr$, $D_t=150sccm$) :

- (a) : Sans porte échantillon
- (b) : En présence du porte échantillon au centre de la cavité

Cette pièce a alors été réalisée en alumine de manière à faciliter son maintien dans la bague en laiton grâce à une butée (figure II.6.(b)) et à assurer une bonne tenue en température. L'antenne, dont le centre a été marqué à l'aide d'un pointeau de manière à y créer de petites aspérités, est alors forcée dans le passage central. Ce système ne s'est pas révélé plus efficace. En effet, l'alumine étant très réfractaire, le transfert thermique antenne/guide d'onde est très réduit, ce qui provoque un échauffement excessif de l'antenne et parfois des arcs à sa surface. De plus la technique de fixation de l'antenne au centre de la pièce en alumine provoque une vibration ainsi que des défauts en surface (aspérités) qui induisent également des arcs.

Pour ces raisons, nous avons choisi de réaliser cette pièce en quartz, matériau qui se révèle être bon conducteur de la chaleur tout en ayant une bonne tenue en température. Cette pièce est maintenue dans la bague en laiton grâce à sa forme biseautée. L'antenne est alors fixée en réalisant un épaulement de 0.1mm (figure II.6.(c)). Ce système de couplage s'est révélé satisfaisant pour l'injection de puissances comprises entre 600 et 2000W. Au-delà, l'échauffement de l'antenne provoqué par le champ électrique intense provoque des phénomènes d'arcs à sa surface ce qui conduit à d'importantes instabilités du plasma ainsi qu'à la destruction de l'antenne et à la détérioration des deux guides d'onde au bout de quelques heures.

En l'absence de porte échantillon au centre de l'enceinte de dépôt, le plasma créé par l'onde hyperfréquence a la forme d'un ellipsoïde de révolution, comme l'illustre la figure II.7.(a). La mise en place du porte échantillon lors de la phase de dépôt conduit à la déformation de la géométrie du plasma (figure II.7.(b)). Les dimensions du plasma dépendent du couple pression-puissance. En effet, à puissance constante, lorsqu'on augmente la pression totale dans l'enceinte, le volume du plasma diminue, alors qu'une diminution de la pression provoque une augmentation du volume de la décharge. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance micro-onde injectée, en maintenant inchangée la pression totale dans l'enceinte, induit une augmentation du volume du plasma, une diminution du volume de ce dernier étant observée quand la puissance incidente décroît.

Certains auteurs ([Silva 1996] et publications afférentes) introduisent alors la notion de densité de puissance pour tenir compte du fort couplage qui existe entre les paramètres pression et puissance. Ainsi, afin de maintenir le plasma à un volume constant, une variation de la puissance incidente est toujours accompagnée d'une variation de pression. L'action simultanée de la pression et de la puissance est alors intégrée dans le paramètre densité de puissance qui s'exprime en watts par centimètre cube de plasma.

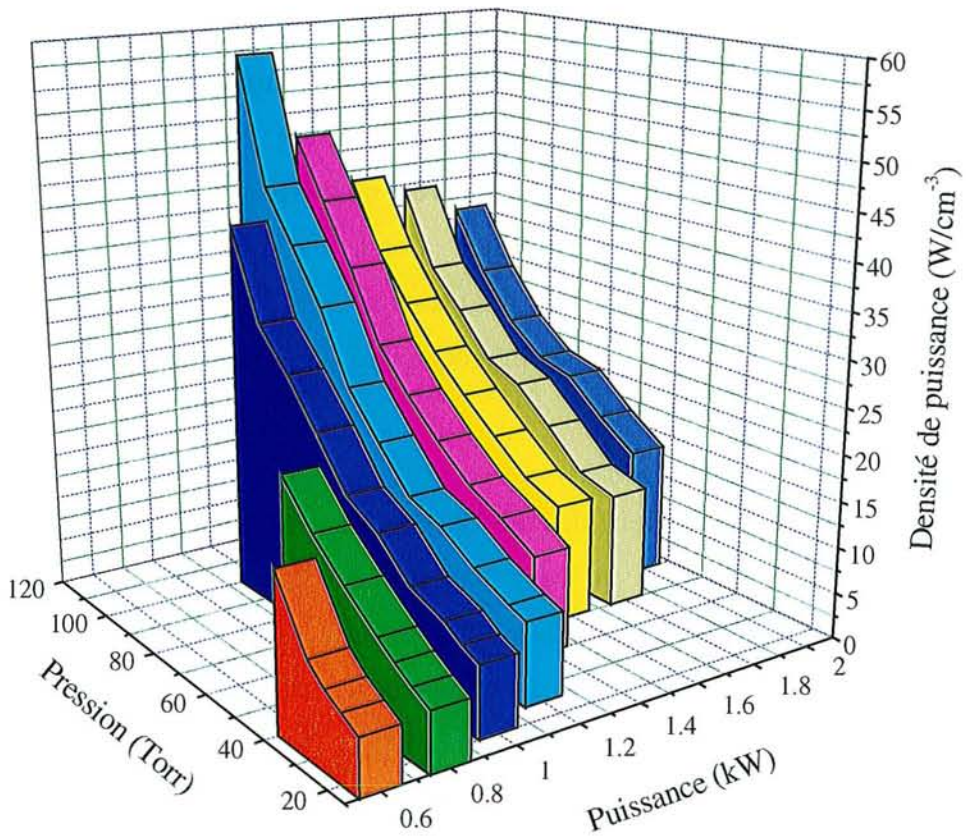


Figure II.8 : Densités de puissance mesurées pour les puissances micro-ondes permises par le système de couplage.

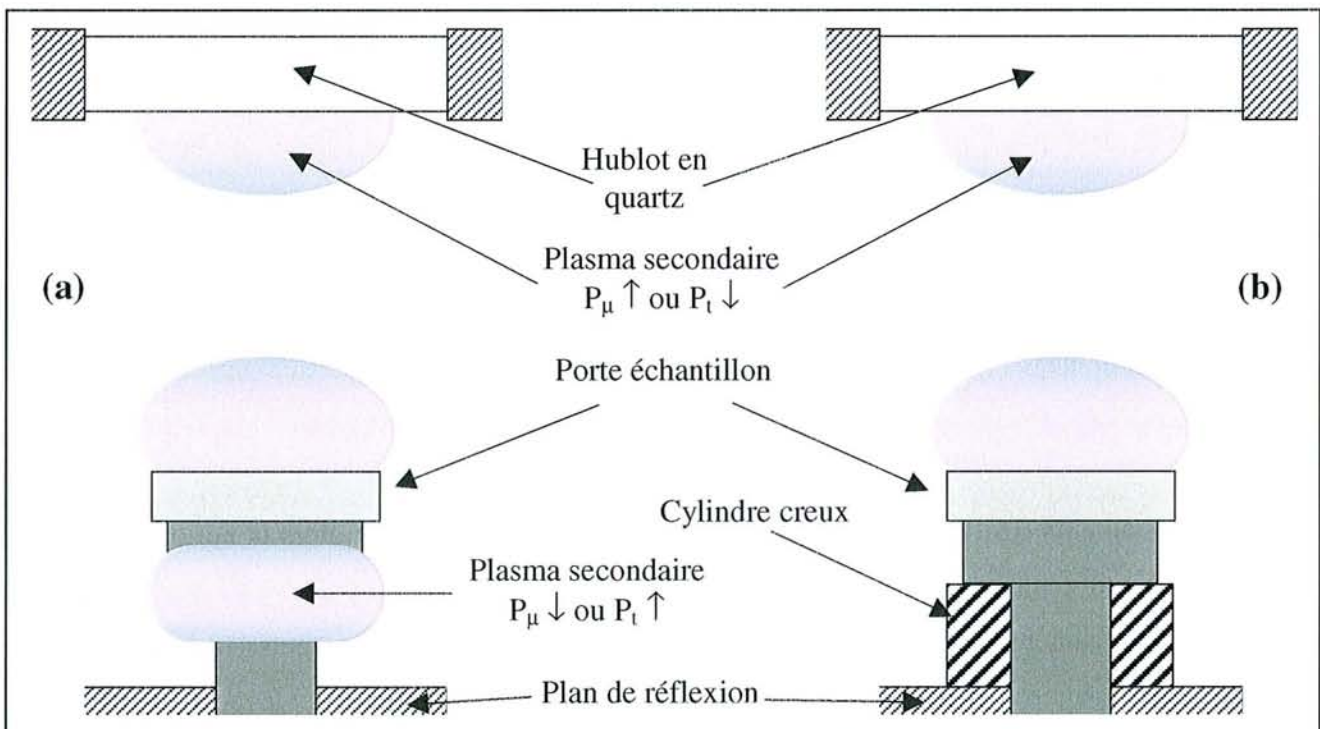


Figure II.9 : Position du plasma secondaire en fonction des variations de puissance et de pression :

(a) : Sans le cylindre creux

(b) : Avec le cylindre creux, le plasma ne se positionne plus sous le porte échantillon.

Nous avons donc mesuré la densité de puissance pour les différents couples puissance/pression permis par notre système de couplage, sans maintenir le volume du plasma constant, afin d'avoir un ordre d'idée des valeurs typiques de notre système. Les mesures du volume du plasma ont été réalisées sans porte échantillon afin de ne pas introduire d'erreurs liées à l'absorption d'une certaine quantité de puissance difficilement mesurable par le porte substrat. Précisons que l'antenne et les parois des guides d'onde et du réacteur dissipent également une quantité d'énergie que nous supposons faible. Le volume du plasma est d'ailleurs facilement mesurable sans porte échantillon, en considérant que c'est un ellipsoïde de révolution. La figure II.8 présente les différentes densités de puissance mesurées pour des puissances de 600 à 2000W et des pressions de 15 à 120Torr. Nous constatons que les valeurs de densité de puissance peuvent prendre des valeurs importantes même pour des puissances relativement faibles. Ceci s'explique par la grande diminution du volume du plasma quand la pression augmente à puissance injectée constante. Dans le cadre de notre étude les échantillons ont été élaborés à 60Torr et à des puissances de 1200 à 1500W, ce qui correspond à des densités de puissance de l'ordre de $15\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$ compte tenu des erreurs de mesures du volume du plasma.

Par ailleurs, la figure II.8 permet de constater qu'il existe des domaines puissance/pression où la mesure des densités de puissance n'a pas pu être réalisée. En effet, pour une pression donnée, l'injection de trop faibles puissances ne permet pas l'amorçage du plasma dans l'enceinte, de même qu'une puissance trop grande entraîne l'apparition d'un plasma secondaire au voisinage du hublot assurant la transition guide d'onde cylindrique/enceinte réactionnelle (distant du centre de l'enceinte d'environ $\lambda/2$) et qui devient dominant si la puissance continue à augmenter. Ces types d'instabilités sont similaires à celles décrites pour les réacteurs ASTeX (chapitre I) et nécessitent, comme nous l'avons vu, la détermination du domaine de stabilité puissance/pression.

Ces problèmes d'instabilité du plasma sont encore amplifiés lorsqu'on introduit le porte substrat au centre de l'enceinte. En effet, pour amorcer le plasma sur le capuchon en molybdène, le porte échantillon doit se situer le plus bas possible dans la cavité sinon la décharge s'amorcera en-dessous, le long de la canne de translation. Le porte substrat est donc positionné au centre de l'enceinte seulement après amorçage et stabilisation du plasma. L'introduction du porte échantillon dans la décharge engendre alors une nouvelle instabilité où le plasma va tendre à se positionner entre le plan de réflexion et le porte échantillon dès que la puissance devient trop petite ou la pression trop grande (figure II.9.(a)). Ceci limite donc considérablement le domaine puissance/pression accessible pour les conditions de dépôt.

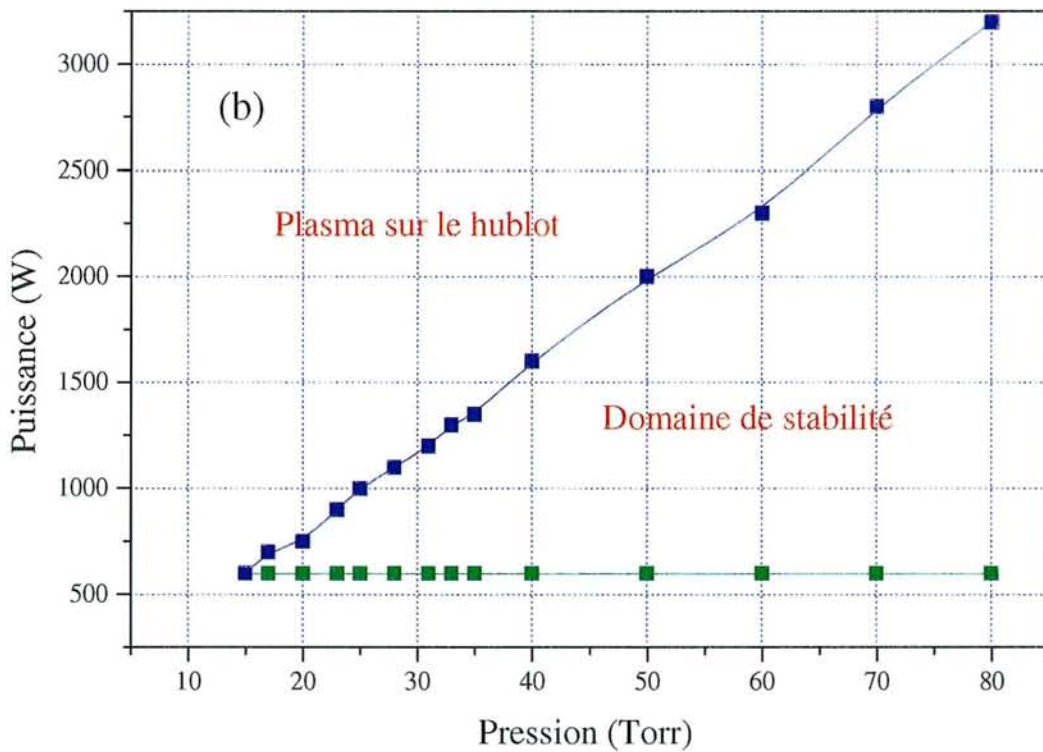
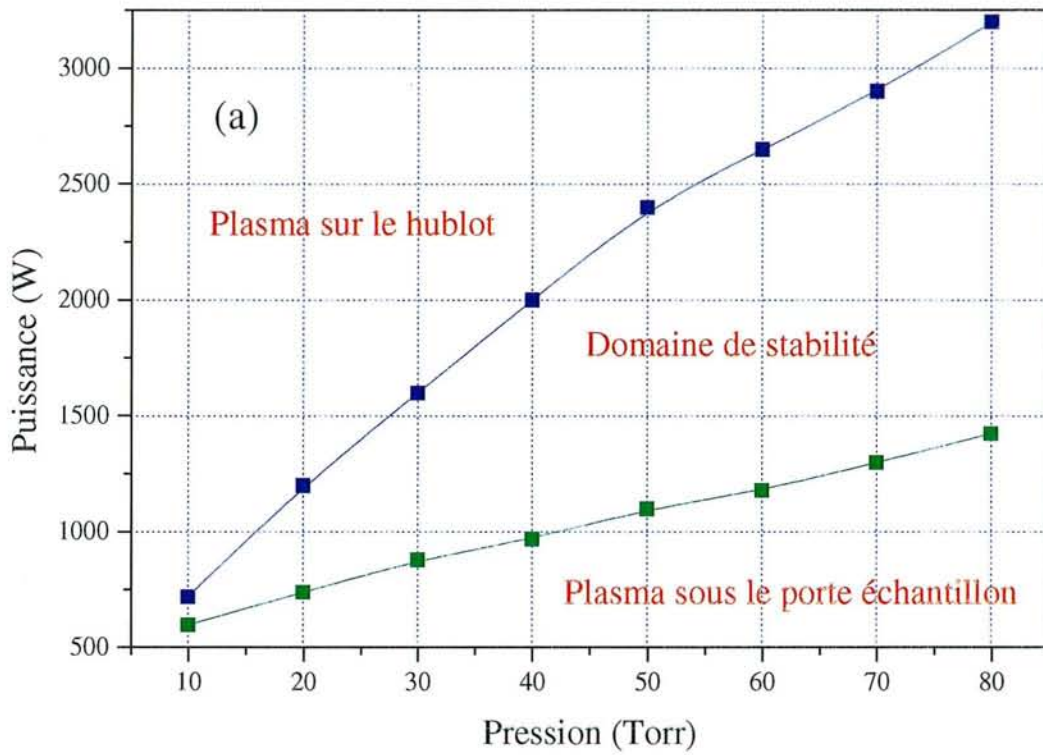


Figure II.10 : Domaine de stabilité du plasma pour :

(a) : la configuration expérimentale sans le cylindre en acier inoxydable

(b) : la configuration expérimentale avec le cylindre en acier inoxydable

Les courbes en bleu et vert représentent respectivement la limite supérieure et inférieure de la zone de stabilité.

Par la suite, pour palier à l'étroitesse de la zone de stabilité puissance/pression et pour permettre l'amorçage du plasma directement sur la surface du porte échantillon quand celui-ci est situé au centre de la cavité, nous avons inséré entre le porte substrat et le disque en cuivre, un cylindre creux de diamètre externe identique à celui du chapeau de molybdène (figure II.9.(b)). Cette nouvelle configuration empêche alors le plasma de s'amorcer ou de se positionner sous le porte échantillon, suite à une petite perturbation. L'ajout de cette pièce permet ainsi d'élargir considérablement le domaine de stabilité du plasma dépendant du couple puissance/pression comme le montre la figure II.10. Nous remarquons par ailleurs sur cette figure, que si la présence de la pièce en acier inoxydable permet d'abaisser la limite inférieure de puissance, elle influe peu sur la limite supérieure car les deux instabilités ne sont pas directement liées.

II.1.6 Contrôle de la température

Le contrôle de la température de l'échantillon est l'un des paramètres clefs du dépôt de films de diamant. Au cours de notre étude, nous avons utilisé successivement trois types de capteurs de température : un thermocouple, un pyromètre monochromatique et un pyromètre bichromatique.

Dans un premier temps, un thermocouple chromel-alumel nous a permis de mesurer la température du substrat. Celui-ci est inséré le long de la canne de translation et son extrémité débouche dans la pièce creuse en graphite. Un disque en graphite reposant sur la pièce creuse et percé d'un petit trou permet alors de maintenir la soudure en contact avec la face arrière du capuchon de molybdène dont la température est mesurée.

La mesure de température avec cette technique de contact est très souvent erronée. En effet, nous voyons ici que la température mesurée est celle de la face inférieure de la pièce en molybdène et non celle de l'échantillon, or il existe un gradient thermique important entre la surface du substrat en contact direct avec le plasma et la face interne du capuchon. De plus, le contact entre la soudure et la pièce dont on veut mesurer la température est loin d'être parfait. Enfin, la présence du filament utilisé pour le chauffage additionnel à proximité du thermocouple fausse encore la mesure par l'échauffement des pièces qui induit un transfert la chaleur par conduction jusqu'à la soudure.

La mauvaise reproductibilité et les erreurs cumulées de la mesure de température du substrat par thermocouple nous ont conduit à utiliser d'autres capteurs de température reposant sur la mesure de l'énergie rayonnée par la surface.

Tout en maintenant le thermocouple en place pour conserver une référence par rapport aux expériences précédentes, nous avons disposé sur le bâti de dépôt un pyromètre monochromatique

Série	IRCON 6-15 C 15
Type	Bande spectrale IR : $2.0 \leq \lambda(\mu\text{m}) \leq 2.6$ centrée sur $\lambda_o = 2.3\mu\text{m}$
Surface	$\approx 19\text{mm}^2$
Distance focale	$> 50\text{cm}$
Domaine de température	$400 < T(^{\circ}\text{C}) < 1200$
Signal de sortie	Tension : $0 < V_{\text{pyro}}(\text{mV}) < 100$

Tableau II.4 : Caractéristiques techniques du pyromètre monochromatique.

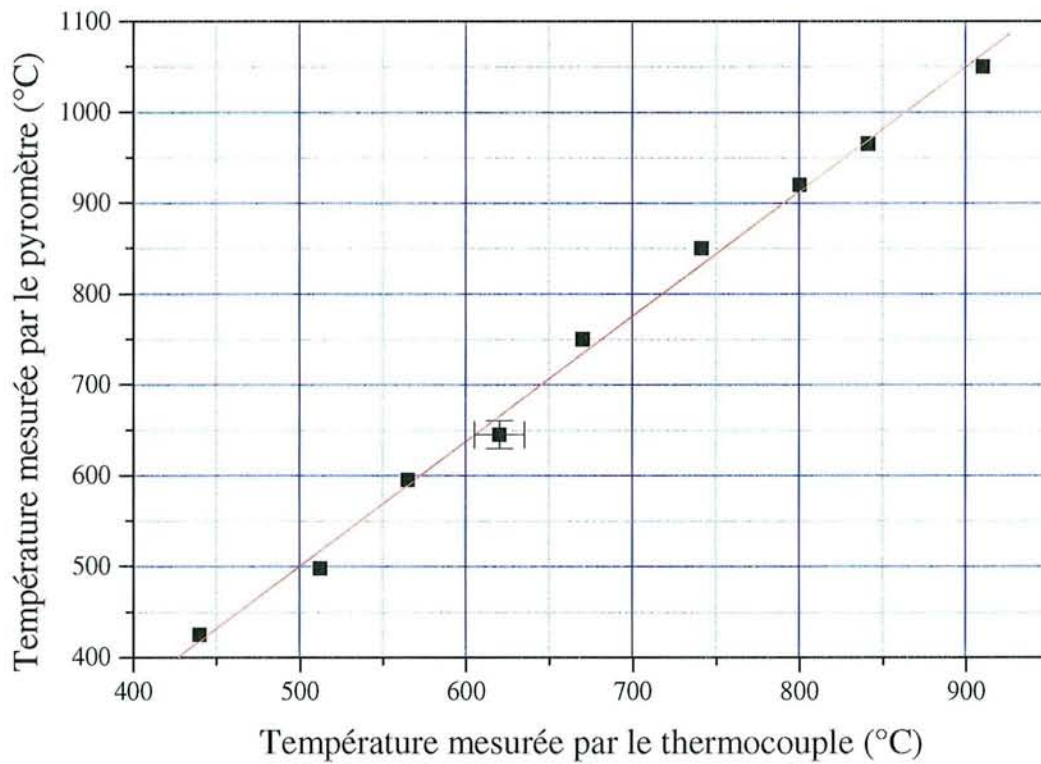


Figure II.11 : Correspondance entre la température mesurée directement sur la surface du substrat par le pyromètre monochromatique et la température mesurée par le thermocouple sous le chapeau de molybdène.

dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.4. Compte tenu de notre configuration expérimentale la visée pyrométrique ne peut se faire selon un axe normal à l'échantillon. La mesure de température se fait donc à travers un hublot en quartz suivant une direction inclinée de 45° par rapport à la normale à la surface observée. Le pyromètre fournit en sortie une tension V_{pyro} qui est fonction de l'intensité lumineuse reçue dans la gamme de longueur d'onde de travail du pyromètre. Nous considérons que le pyromètre est monochromatique et qu'il mesure l'énergie émise par la surface à la longueur d'onde λ_0 . Des études antérieures [Chatei 1997a] ont montré que les plasmas en système C-H-N n'interfèrent pas avec les radiations émises par la surface observée en termes d'émission pour la largeur spectrale considérée.

La figure II.11 présente la correspondance entre la température mesurée à l'aide du pyromètre monochromatique et celle mesurée par le thermocouple positionné comme nous l'avons décrit plus haut. La présence d'un fort gradient thermique entre la surface de l'échantillon et la face arrière du molybdène est nettement visible. En effet, la température mesurée par le thermocouple est toujours sous-évaluée (jusqu'à 150°C) par rapport à la température mesurée par le pyromètre, proche de la température réelle. Cette figure montre a priori l'intérêt de la mesure de température à l'aide d'un capteur de rayonnement afin d'en améliorer la précision et la reproductibilité.

La mesure de température avec un pyromètre monochromatique requiert la connaissance de l'émissivité du corps visé, qui dépend principalement de sa température et de la longueur d'onde de mesure, mais aussi de son état de surface, c'est-à-dire de sa rugosité. Les substrats que nous utilisons pour la croissance de diamant sont en silicium. Les valeurs d'émissivité du silicium peuvent être approchées grâce à la littérature mais une calibration avec un autre capteur de température, comme un thermocouple positionné directement sur la surface, est souvent préférable. Nos substrats de silicium subissent, préalablement au dépôt de diamant par plasma, une abrasion dans de la poudre de diamant pour favoriser la nucléation sur la surface [Belmahi 1998]. La rugosité de surface alors induite par ce traitement est susceptible d'influer sur les valeurs d'émissivité. De plus, l'observation du substrat à travers un hublot en quartz et le plasma, dont la transmission n'est pas parfaite, entraîne une dépendance de la valeur apparente de l'émissivité de la surface vis-à-vis des conditions expérimentales. Ainsi, si une valeur autour de 0.7 est souvent attribuée à l'émissivité du silicium pour des températures allant de l'ordre de la température ambiante à quelques centaines de degrés Celsius (voir figure II.12), cette donnée doit être corrigée en fonction de la longueur d'onde d'observation, de la température de l'échantillon, du traitement ex situ du substrat et des conditions expérimentales afin de réaliser une mesure de température précise et reproductible.

L'ensemble de ces observations nous a donc amenés à utiliser un pyromètre bichromatique, qui permet dans des conditions normales de travail de faire une mesure de température en

Série	WILLIAMSON 8100LT-C
Type	Bichromatique IR : $\lambda_1 = 0.81\mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 0.9\mu\text{m}$
Surface	1cm^2 à une distance de 30cm
Domaine de température	$650 < T(^{\circ}\text{C}) < 1100$
Signal de sortie	Bichromatique : Courant : $4 < I_{\text{pyro}}(\text{mA}) < 20$ Monochromatique (λ_2) : Tension : $0 < V_{\text{pyro}}(\text{V}) < 10$

Tableau II.5 : Caractéristiques techniques du pyromètre bichromatique.

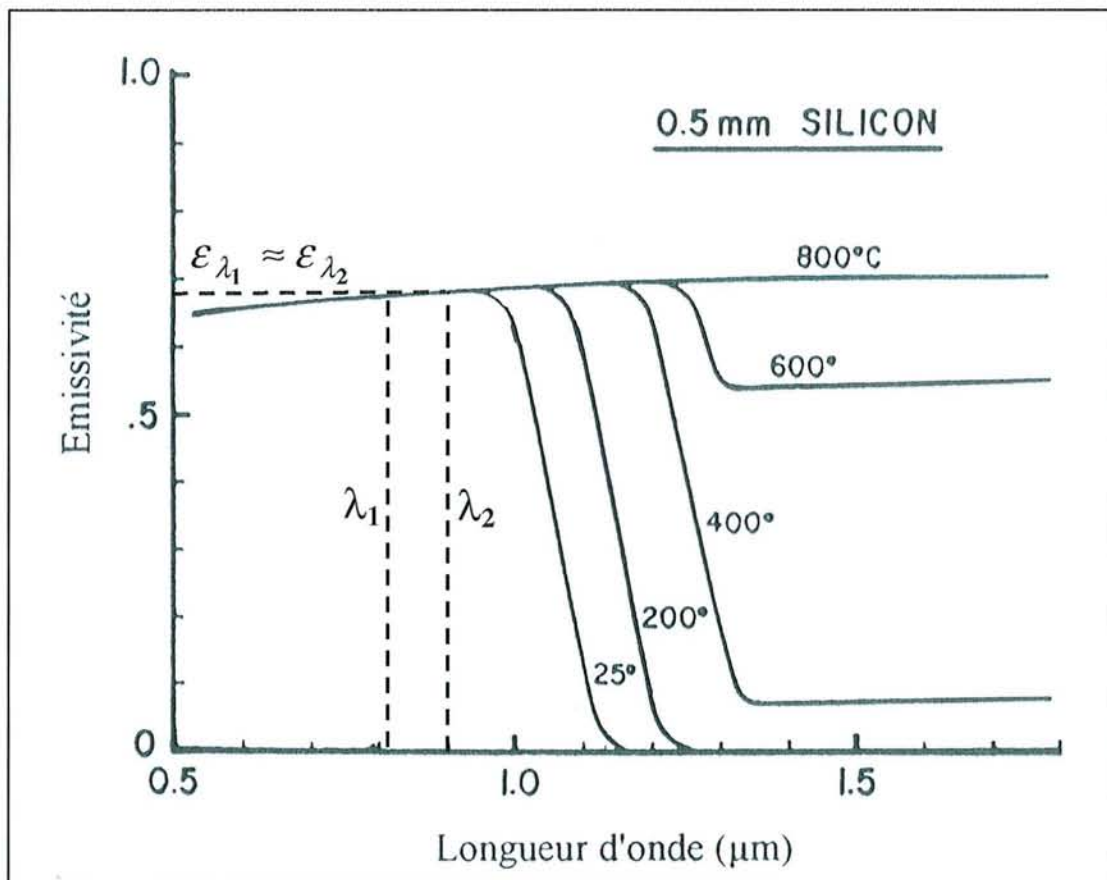


Figure II.12 : Emissivité du silicium en fonction de la longueur d'onde de 25 à 800°C [ANGER 1994].

s'affranchissant totalement des valeurs d'émissivité du corps sondé.

Le tableau II.5 donne les caractéristiques techniques du pyromètre bichromatique utilisé durant notre étude. 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 aux deux longueurs d'onde, si celles-ci varient très peu avec la longueur d'onde (hypothèse du corps gris), et qu'elles varient sensiblement de la même façon avec la température à λ_1 et λ_2 (voir chapitre III). L'hypothèse du corps gris est bien justifiée dans le cas du silicium comme le montre la figure II.12 pour des longueurs d'onde inférieures à $1\mu\text{m}$ et des températures comprises entre 25 et 800°C . En ce qui concerne notre configuration expérimentale, cette figure indique également que la température mesurée est bien celle du silicium et non celle du porte substrat en molybdène susceptible de rayonner par en dessous, car la valeur de l'émissivité du silicium, proche de 0.7 aux longueurs d'onde considérées est significative d'une forte absorption.

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 n'excédant jamais $15\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$, la température de la surface pourra être toujours mesurée à l'aide du pyromètre.

Tout comme dans le cas de la mesure de température avec un pyromètre monochromatique, 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. Ce phénomène, qui correspond à un changement d'émissivité du système film de diamant/substrat de silicium en cours de traitement et qui rend difficile tout asservissement de la température à un système de régulation, sera décrit en détail et modélisé dans le chapitre III.

La lecture de la température se fait par l'intermédiaire de deux afficheurs numériques de type Gefran 800. 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 0-10V 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.

II.1.7 Sécurisation du réacteur de dépôt

Les problèmes de stabilité du plasma et de l'antenne assurant le couplage entre les deux guides d'onde, ainsi que la volonté de réaliser des dépôts épais nécessitant de longues périodes de croissance, en vue d'applications des films de diamant dans des dispositifs de type SAW notamment, nous ont conduit à la réalisation d'un dispositif de sécurité permettant de faire fonctionner le réacteur de dépôt en l'absence de surveillance du manipulateur. Cette sécurisation doit être capable dans le cas d'une défaillance du système, d'éviter la détérioration des éléments constitutifs du bâti de dépôt et de préserver son environnement des risques liés en particulier à l'utilisation de gaz inflammables, de sources micro-ondes et de hautes tensions.

Le générateur micro-onde possède son propre mode de diagnostic permettant de stopper la puissance générée en cas de défauts internes ou externes. De nombreux points tels que le refroidissement de la tête micro-onde ou la présence d'arcs dans le guide sont contrôlés en permanence lors de la mise en service du générateur et la moindre défaillance entraîne l'arrêt de la puissance micro-onde, le déclenchement d'un signal sonore et l'indication de la nature du défaut par un signal lumineux. Néanmoins, nous avons pu nous rendre compte que certains éléments de surveillance étaient défaillants comme par exemple la vérification de la circulation d'eau dans la tête micro-onde.

II.1.7.1 Etablissement du cahier des charges

La puissance réfléchie, comme nous l'avons déjà précisé, est la puissance non absorbée par le plasma. Sa valeur est mesurée et affichée par le générateur et un isolateur constitué par une circulation d'eau absorbe cette énergie pour éviter d'endommager le magnétron. Au cours des manipulations, la puissance réfléchie n'excède jamais 20 à 30W dans des conditions expérimentales stables, ce qui est très faible et donc très satisfaisant. Pourtant il se peut qu'en cours d'expérience, en raison des instabilités détaillées précédemment, le plasma se colle sur le hublot en quartz ou qu'il

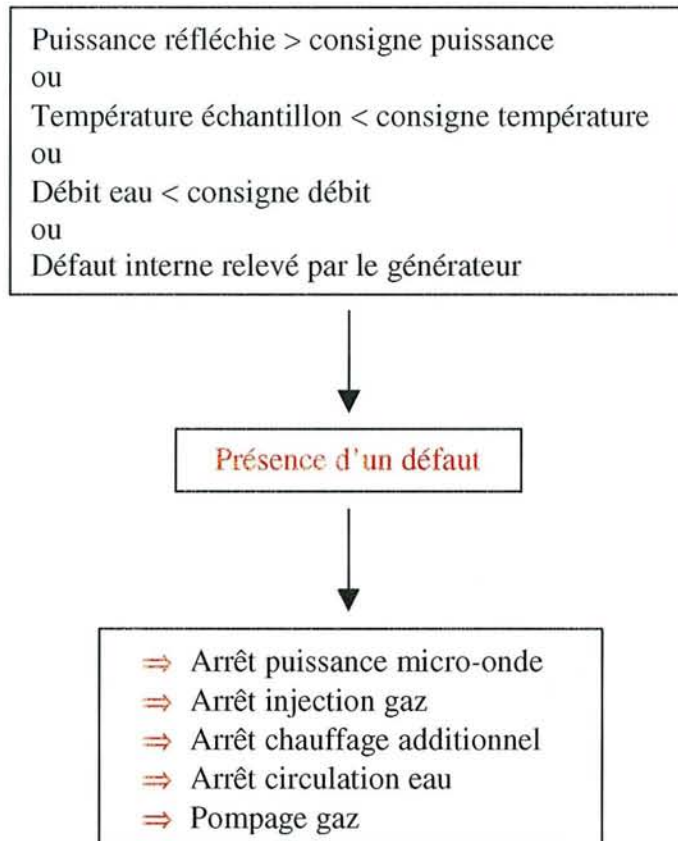


Figure II.13 : Schéma synoptique de la procédure d'arrêt du réacteur MPACVD.

s'éteigne totalement. La puissance injectée est alors très faiblement, voire non absorbée par le plasma, et la puissance réfléchie dépasse ainsi la valeur limite conseillée par le constructeur, c'est-à-dire 1/10 de la puissance micro-onde incidente. Dans ces conditions, un temps d'exposition trop long à une forte énergie réfléchie peut endommager irrémédiablement le magnétron. La définition d'une valeur maximale de la puissance réfléchie mesurée par le magnétron est donc indispensable pour préserver le matériel. Tout franchissement de cette limite doit conduire au moins à l'arrêt de l'injection de puissance micro-onde.

Selon le couple pression/puissance, il est possible également que le plasma se colle sur le hublot ou sous le porte échantillon sans changer de façon notable la valeur de puissance réfléchie mesurée par le générateur. Si le porte échantillon ne craint pas les dégradations induites par ce positionnement du plasma, le hublot en quartz peut se briser sous l'effet de l'échauffement intense provoqué par la décharge située à son voisinage. La prévention de ce type de défaut peut être réalisée par l'analyse de la température mesurée par le pyromètre. En effet, ces sauts du plasma entraînent invariablement une décroissance brutale de la température de la surface de l'échantillon qui n'est alors plus chauffée par le plasma. Le franchissement d'une consigne de température minimale est alors symptomatique de ce type de défaut et doit conduire à l'arrêt des micro-ondes.

Le dernier point concerne la vérification du débit de l'eau de refroidissement dans la tête micro-onde. En effet, une coupure d'eau ou une baisse de débit ($< 3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) peut entraîner des dégâts du magnétron en raison du défaut d'absorption de la puissance micro-onde réfléchie. Une consigne de débit minimum de l'eau de refroidissement doit donc être définie de manière à stopper l'expérience si son dépassement se produit.

Dans tous les cas, présence de défauts internes relevés par le générateur lui-même ou présence de défauts externes, l'expérience en cours doit être arrêtée. Ainsi, la puissance incidente, le débit de l'eau de refroidissement dans les parois de l'enceinte et dans la tête micro-onde et le flux des gaz réactifs doivent être stoppés. De plus, les gaz présents à l'intérieur de l'enceinte doivent être pompés et l'alimentation basse tension utilisée pour le chauffage additionnel doit être coupée. Ces mesures de sécurité doivent prévenir tout danger relatif à l'utilisation du réacteur. La figure II.13 présente le schéma synoptique de la procédure d'arrêt du réacteur en cas d'anomalie.

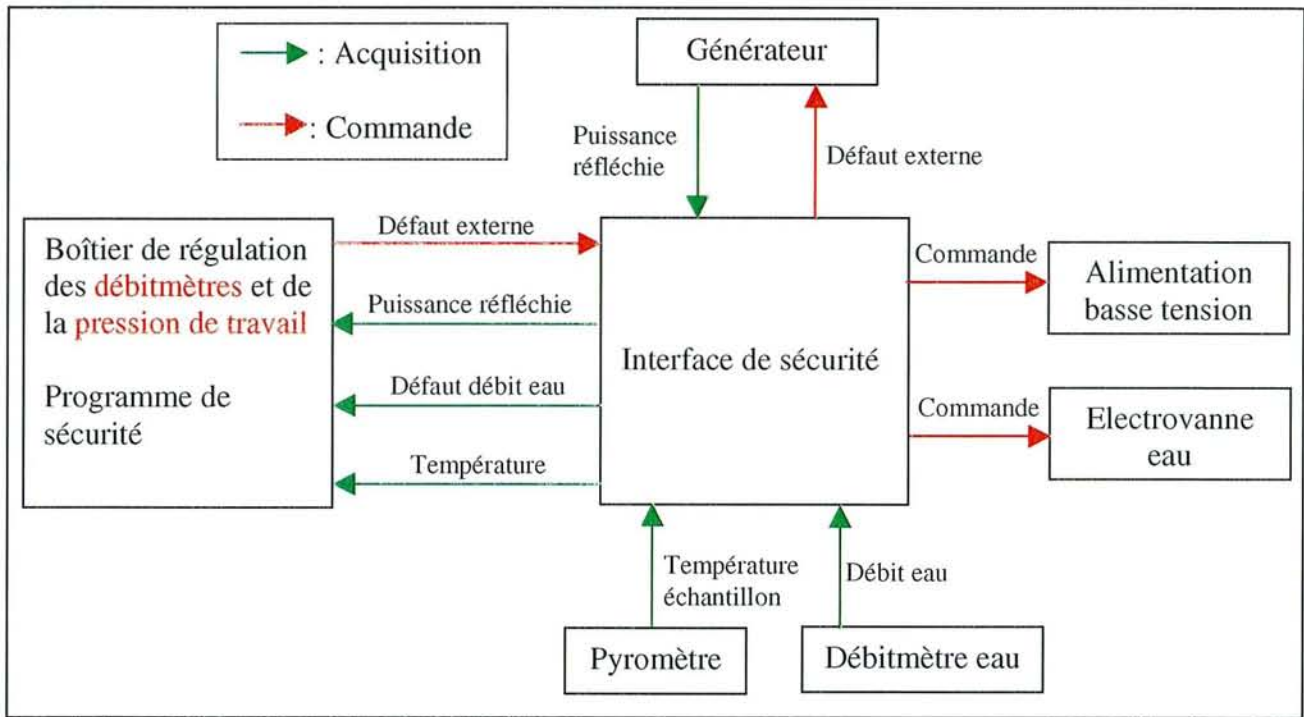


Figure II.14 : Schéma fonctionnel du module de sécurité totale du réacteur MPACVD.

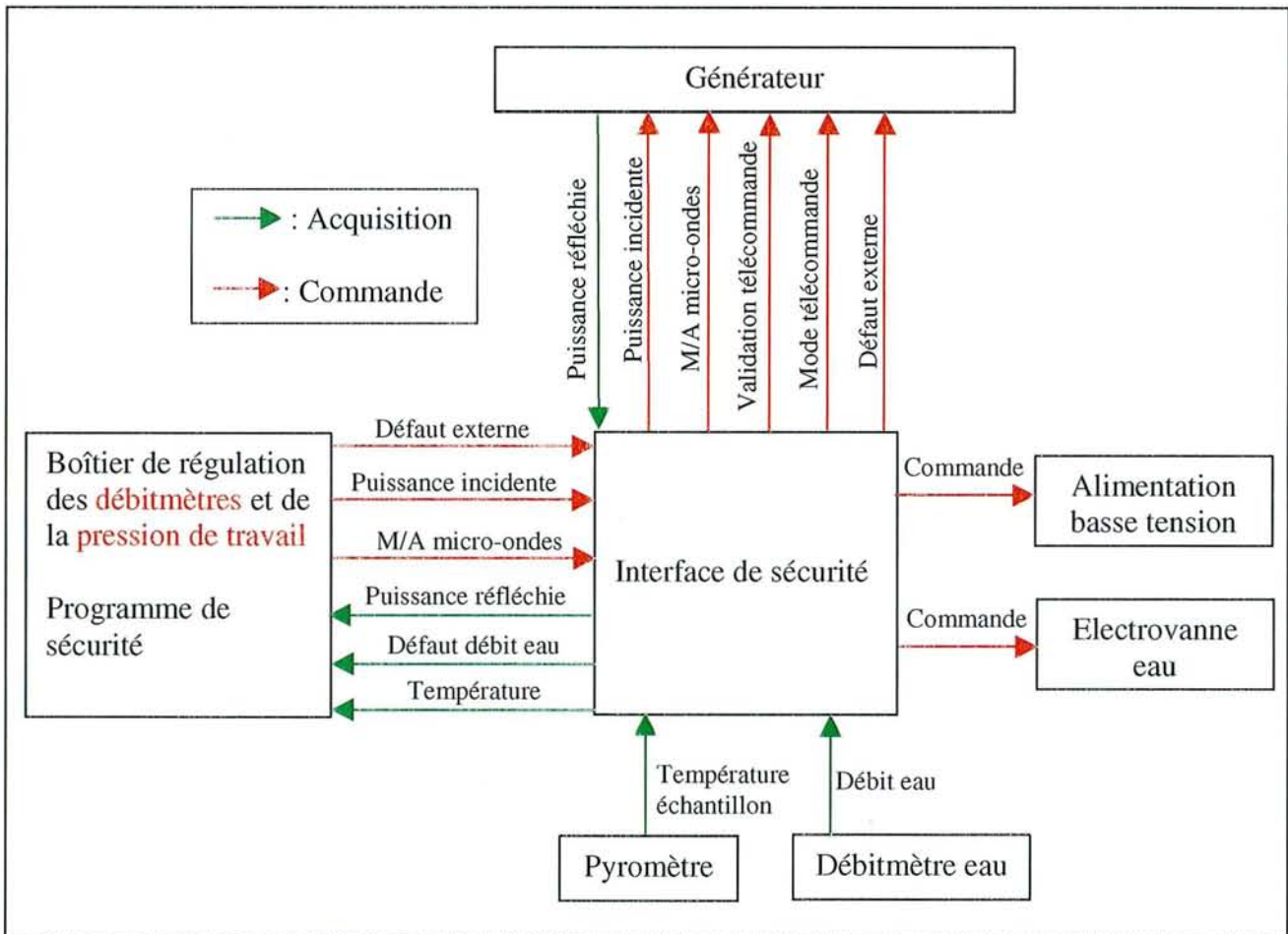


Figure II.15 : Schéma fonctionnel du module de sécurité avec réamorçage du réacteur MPACVD.

II.1.7.2 Réalisation de la sécurité totale

Nous disposons d'un nombre d'entrées/sorties suffisant au niveau du boîtier électronique de régulation des débits et de la pression dans l'enceinte pour contrôler les paramètres puissance réfléchie, température de surface, débit de l'eau de refroidissement et pour générer un signal indiquant la présence d'un défaut. Une interface électronique de sécurité a pour fonctions de collecter les informations issues de chaque appareil de mesures, de les envoyer au boîtier de régulation et d'agir sur chaque élément quand un défaut est détecté. Le programme de régulation des débits et de la pression, déjà existant, a donc été modifié pour tenir compte du dispositif de sécurité en offrant la possibilité de saisir facilement les différentes consignes à ne pas dépasser. Le programme compare les valeurs de chaque paramètre à la valeur de consigne. En cas d'anomalie, il se charge de stopper les flux de gaz et d'agir sur l'électrovanne de régulation de pression pour pomper les gaz présents dans l'enceinte. Il envoie de plus la présence du défaut détecté à l'interface de sécurité qui se charge de couper la puissance micro-onde (générateur), le débit d'eau de refroidissement (électrovanne eau) et le chauffage additionnel (alimentation basse tension).

Nous avons dû ajouter au dispositif expérimental une électrovanne tout ou rien ainsi qu'un lecteur de débits sur la canalisation d'eau, afin de pouvoir contrôler la circulation de l'eau de refroidissement du magnétron. L'arrêt des micro-ondes se fait par le biais de la signalisation d'un défaut externe au niveau du générateur.

Le concept de sécurité totale correspond à l'arrêt complet de l'expérience sans tentative de réamorçage, lorsqu'un défaut est détecté. La figure II.14 donne le schéma fonctionnel du module de sécurité totale.

II.1.7.3 Réalisation de la sécurité avec réamorçage

La durée des dépôts pouvant s'étendre sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines afin d'obtenir des films d'épaisseurs suffisantes pour des études et des applications spécifiques, il serait regrettable d'arrêter la procédure pour une défaillance momentanée du système de dépôt. La possibilité de stopper, puis de réamorcer le protocole de dépôt au bout d'un certain temps peut se révéler d'une grande utilité. Nous avons donc amélioré le dispositif de sécurité précédemment décrit afin de rendre possible le réamorçage du plasma et de reprendre le dépôt après la détection d'une anomalie passagère, une instabilité du plasma en l'occurrence.

Comme les paramètres (puissance, pression) de dépôt et d'amorçage ne sont pas les mêmes, l'arrêt momentané du dépôt selon une procédure identique à la précédente doit être suivi d'un retour aux valeurs d'amorçage des paramètres pression/puissance puis aux valeurs de dépôt. Ceci ne peut se

faire qu'en commandant à l'aide du logiciel la pression de travail et la puissance incidente.

Ceci a été rendu possible en modifiant le module de sécurité précédent et le programme de sécurité afin de pouvoir commuter sur l'une ou l'autre des procédures de sécurité (totale ou avec réamorçage) et de commander la puissance incidente. Comme précédemment, les consignes de sécurité sont validées au niveau du programme par l'expérimentateur, qui doit également indiquer les valeurs de pression et de puissance correspondant aux phases d'amorçage et de dépôt. La transition des valeurs d'amorçage vers celles de dépôt se fait alors lentement en faisant varier la puissance et la pression simultanément selon une procédure par paliers prédéfinie. La figure II.15 donne le schéma fonctionnel du second module de sécurité.

II.1.8 Perspectives d'amélioration

De nouvelles modifications permettant d'améliorer le contrôle et les conditions de fonctionnement du réacteur de dépôt sont en cours d'élaboration. Elles devraient permettre de coupler des puissances importantes de 2000 à 6000W et d'améliorer les propriétés d'épitaxie des films de diamant grâce au dispositif permettant la nucléation assistée par polarisation.

II.1.8.1 Couplage de fortes puissances

Comme nous l'avons vu précédemment, le système de couplage utilisé au cours de notre étude ne permet pas l'injection de puissances micro-ondes supérieures à 2kW, ce qui limite considérablement les vitesses de dépôt et la qualité des films de diamant déposés. Très récemment, nous avons fait l'acquisition d'un système de couplage fabriqué par l'entreprise SAIREM afin de pouvoir monter en puissance. Ce nouveau système, qui s'ajuste comme le précédent entre les deux guides d'onde rectangulaire et cylindrique, est constitué d'une antenne plongeante de 14mm de diamètre et d'une cinquantaine de centimètres de longueur, refroidie par circulation d'eau et disposée dans une structure contenant un piston d'accord 1/4 d'onde. La longueur de pénétration de l'antenne dans le guide d'onde cylindrique peut être ajustée manuellement pour assurer le meilleur couplage d'énergie au plasma. Un système de réglage d'impédance d'antenne par piston d'accord 1/4 d'onde est situé à l'extrémité du guide d'onde rectangulaire afin de ne pas figer la position du plan de réflexion de l'onde. Des tests ont été réalisés et l'injection de hautes puissances semble à présent tout à fait possible dans des conditions remarquables de stabilité du plasma et du système de couplage.

L'injection de puissances supérieures à 2kW rend obsolète le porte échantillon et son système de

chauffage additionnel. En effet, à ces puissances, un refroidissement de l'échantillon pour maintenir sa température dans un intervalle raisonnable pour le dépôt (600-1000°C) est plutôt souhaitable. Pour ce faire, le LIMHP de Villetaneuse nous a procuré un porte échantillon refroidi réalisé en Inconel 600, qui offre une tenue en température satisfaisante dans la gamme étudiée. Il est constitué d'une cavité traversée par une circulation d'eau en spirale, l'eau la plus froide arrivant au milieu du porte échantillon où le transfert thermique entre le plasma et la surface est le plus important. Le capuchon en molybdène vient s'ajuster sur la cavité refroidie par eau.

La difficulté est alors le contrôle de la température de l'échantillon. Des études antérieures [Silva 1998] 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, hormis de changer de fluide caloporteur, 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.

La mise en service du nouveau système de couplage et du porte échantillon refroidi ouvre donc de nouvelles perspectives en donnant la possibilité d'étudier conjointement le plasma et les dépôts à forte puissance dans le nouveau réacteur.

II.1.8.2 Nucléation assistée par polarisation

Le dispositif permettant de contrôler la nucléation du diamant par polarisation (procédé BEN) consiste à amener la tension négative au niveau du porte échantillon par l'intermédiaire de la gaine du thermocouple isolée électriquement de toute partie métallique par des perles d'alumine et un passage isolant situé dans la bride inférieure de la canne de translation. Une entretoise en alumine dimensionnée sur mesure et disposée entre la canne de translation et le porte échantillon assure l'isolation électrique de ce dernier. La tension de polarisation est fournie par une alimentation haute tension Bertan de type 205B-01R débitant une tension 0-1000V avec une polarité réversible.

Des investigations menées par spectroscopie optique d'émission ont montré une modification de l'émission du plasma avec la tension appliquée, mais notre travail s'est limité à la mise au point de ce dispositif en vue de réaliser des films de diamant hautement orientés.

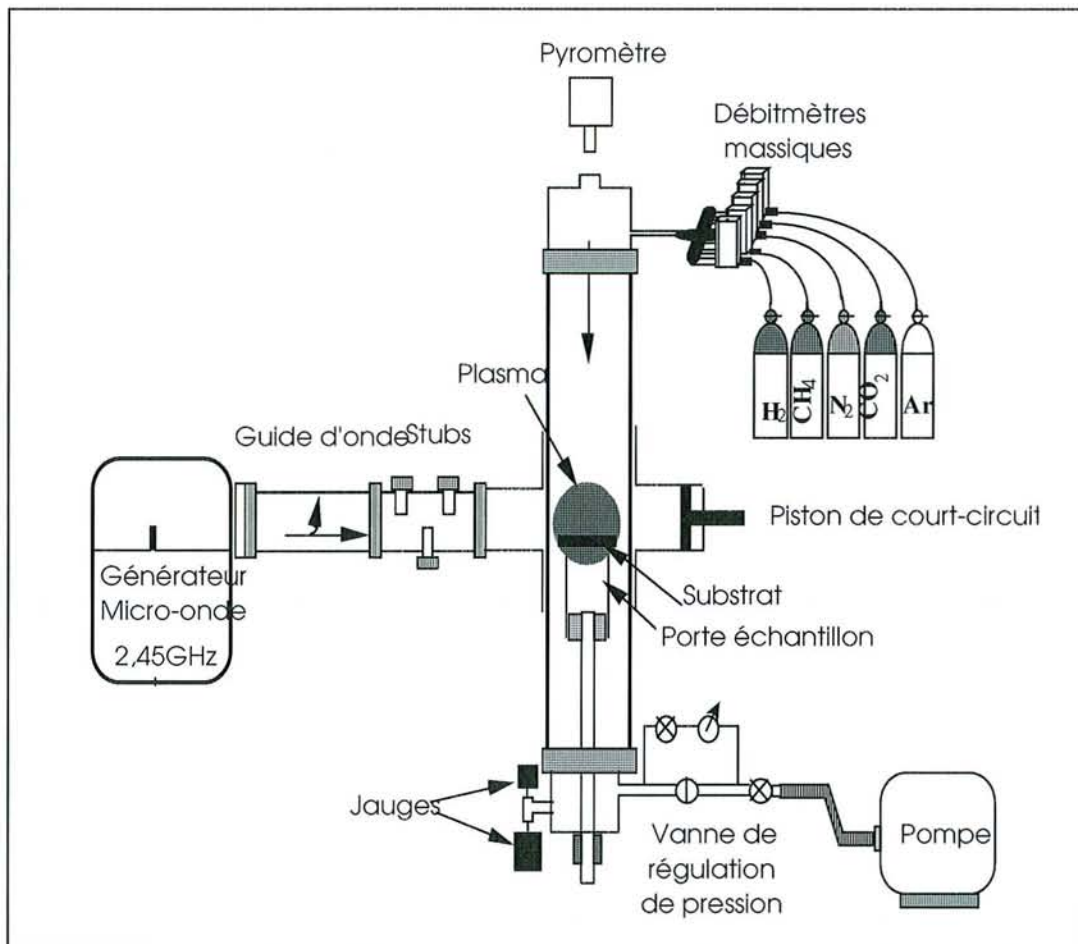


Figure II.16 : Schéma du réacteur MPACVD de type tubulaire.

II.1.9 Conclusion

Nous avons pu voir que la mise au point du réacteur de dépôt s'est révélée longue et laborieuse. En effet, le dépôt de films de diamant requiert une grande rigueur quant à l'étanchéité du réacteur, au contrôle des teneurs des gaz injectés et à la mesure de la température de l'échantillon, que nous avons tentée d'acquies au fil de notre étude. De plus, la génération du plasma micro-onde est très délicate en ce qui concerne le couplage de puissance, la stabilité du plasma et la reproductibilité du procédé. Néanmoins, des solutions ont été apportées afin de rendre le réacteur utilisable dans les meilleures conditions. Ces améliorations ont contribué :

au contrôle des impuretés (N_2) présentes dans le mélange gazeux, grâce à la maîtrise du vide résiduel, à la réduction du taux de fuite et au contrôle de la pression de travail à débit élevé.

à l'amélioration des conditions de stabilité du plasma à puissance moyenne (600-2000W), grâce à l'amélioration du système de couplage symétrique et à l'élargissement du domaine puissance/pression accessible.

au contrôle et à la reproductibilité des paramètres de dépôt (température de surface, débits gazeux).

à la possibilité de faire fonctionner le réacteur pendant de longues périodes en l'absence de surveillance, grâce à la mise au point d'un système de sécurité.

En outre, l'acquisition du nouveau système de couplage et la mise en place du dispositif de polarisation permettront à court terme, d'étudier le procédé de dépôt de diamant à forte puissance (2000-6000W) et l'influence du BEN sur la réalisation de films hautement orientés.

II.2 LE REACTEUR TUBULAIRE

II.2.1 Description du dispositif

Une partie des travaux présentés dans le chapitre IV de ce mémoire ont été réalisés avec le premier réacteur MPACVD acquis par le LPMIA. Dans cette partie nous décrivons brièvement ce dispositif de dépôt de films de diamant.

Le schéma de principe de ce réacteur de type tubulaire mis au point par le NIRIM, est présenté sur la figure II.16. L'enceinte de dépôt est un tube en quartz de 50mm de diamètre interne et de 35cm

de longueur, monté sur deux embouts en acier. Le tube traverse le guide d'onde rectangulaire dans lequel circule le champ électromagnétique à 2.45GHz fourni par un générateur micro-onde SAIREM 12 KE/T fonctionnant entre 0 et 1200W.

Le plasma, limité en volume par le diamètre du tube, s'amorce au centre de la cavité au niveau de l'intersection du tube et du guide d'onde, grâce à l'adaptateur d'impédance à vis de réglage (3 stubs) qui lui communique une partie de l'énergie incidente. La puissance réfléchie ($\leq 10W$) est absorbée par un isolateur constitué d'une charge d'eau et un piston de court circuit $1/4$ d'onde permet de créer un système d'onde stationnaire et de régler la position du ventre du champ électrique au centre du tube. Comme pour le précédent dispositif, l'activation du plasma se fait par les électrons primaires du gaz plasmagène soumis au champ électrique intense.

Une pompe primaire à palette Alcatel de débit $67 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ munie d'un filtre, permet d'atteindre un vide limite de 10^{-3} Torr et de réguler la pression de travail. La régulation de la pression dans l'enceinte est assurée par une électrovanne située en amont de la pompe. Deux jauges capacitives de type Barocel, de marque Datametrix type 127, permettent la mesure de la pression, la première fonctionnant dans la gamme 0-10Torr pour la mesure de la pression résiduelle, la seconde dans la gamme 0-1000Torr pour le contrôle de la pression de travail.

Le porte échantillon est constitué d'un cylindre en quartz dans lequel une cuvette est usinée afin de recevoir l'échantillon. Il recouvre l'extrémité d'une canne de translation en acier inoxydable qui permet d'ajuster la position du substrat dans le plasma. Le plasma étant toujours en contact avec le porte échantillon et le tube en quartz, la contamination du film est souvent inévitable comme nous l'avons vu au chapitre I. La dimension maximale des échantillons permise par cette configuration est de 1cm^2 .

La température de l'échantillon est mesurée grâce au pyromètre infrarouge IRCON décrit précédemment. La mesure est réalisée suivant la normale à la surface, grâce à la présence d'un hublot disposé sur la partie supérieure du tube en quartz permettant une visée selon l'axe du tube.

Les gaz utilisés pour réaliser le mélange plasmagène sont ceux que nous avons précédemment décrits et le contrôle des débits est effectué par trois débitmètres Tylan de type 1259 dont les débits maximums sont 10, 50 et 500sccm.

II.2.2 Procédure de dépôt

D'une manière générale, il est nécessaire d'établir un mode opératoire rigoureux décrivant les différentes étapes constituant le traitement des échantillons en plasma, de manière à assurer une reproductibilité optimale. Contrairement à la procédure de dépôt dans le nouveau réacteur qui a évolué en cours d'étude et qui sera précisée pour chaque série d'échantillons réalisée, la procédure de dépôt dans le réacteur tubulaire a été fixée [Chatei 1997a].

Dans un premier temps, la décharge est initiée avec le substrat en dehors du plasma, en présence d'hydrogène pur et pour une pression totale de l'ordre de 2Torr. Puis, le substrat de silicium est placé dans le plasma (au centre du guide d'onde). La puissance incidente étant de 300W, la pression totale est augmentée jusqu'à la pression de dépôt. En l'absence d'un dispositif de chauffage additionnel, le chauffage de l'échantillon est assuré exclusivement par le plasma micro-onde. L'étape de dépôt proprement dite commence lors de l'introduction du méthane.

La procédure de fin de traitement consiste dans un premier temps à arrêter l'introduction de méthane en laissant l'échantillon en plasma d'hydrogène pur pendant 2 à 3 minutes. Durant ce temps, la puissance micro-onde est diminuée progressivement. L'extinction de la décharge est suivie d'un refroidissement de l'échantillon sous flux d'hydrogène durant 10 à 15 minutes à la pression de dépôt. Le flux gazeux est ensuite stoppé et l'enceinte est pompée jusqu'à 10^{-3} Torr.

Le maintien de l'échantillon en plasma d'hydrogène durant quelques minutes après coupure du méthane et avant l'extinction complète de la décharge, est susceptible d'éviter la formation éventuelle d'une couche de carbone amorphe en surface du film de diamant par consommation de l'hydrocarbure encore présent dans l'enceinte [Fallon 1993].

Les différentes étapes de cette procédure seront transposées en partie lors du dépôt de diamant dans le nouveau réacteur.

II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS DE DIAMANT

II.3.1 Microscopie électronique à balayage

Au cours de notre étude, la morphologie des films de diamant a été caractérisée 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 $2 \cdot 10^5$.

Nos échantillons ont été étudiés par analyse des électrons secondaires émis par la surface suite à son irradiation par le faisceau d'électrons primaires, qui sont faiblement énergétiques et proviennent d'une profondeur de l'échantillon de l'ordre de 10nm. Une analyse topographique de la surface balayée est ainsi réalisée.

Dans la plupart des cas, nous avons utilisé des grandissements de $6 \cdot 10^3$ à $30 \cdot 10^3$. En outre, certaines analyses, les clichés des sections droites des films notamment, ont nécessité une métallisation des échantillons par évaporation d'or. En effet, l'observation de certains dépôts de diamant au MEB révèle une modification du contraste au cours du temps, qui se manifeste par un noircissement de la surface observée sous l'impact du faisceau d'électrons. Certains auteurs [Barrat 1994] ont attribué cette modification au craquage d'une couche superficielle de carbone non-diamant de type amorphe qui est supposée se former par consommation de l'hydrocarbure encore présent après extinction du plasma. En dépit du traitement par plasma d'hydrogène pur par lequel nous terminons chaque dépôt de diamant, il est possible que ce type de dépôt subsiste encore à la surface du film de diamant après traitement. La métallisation de l'échantillon favorise de plus une évacuation efficace des charges électriques, ce qui devrait permettre l'obtention de photographies de bonne qualité.

L'analyse des échantillons par MEB permet donc d'analyser la topographie des dépôts de diamant, d'étudier l'aspect cristallin des cristaux isolés ou des structures émergentes à la surface des films et d'appréhender qualitativement l'orientation préférentielle de certaines faces cristallines en surface par rapport au substrat, caractéristique de la naissance d'un axe de fibre.

Pour les mesures d'épaisseurs des couches de diamant, qui n'imposent pas la prise de clichés et ne nécessitent pas une résolution élevée, nous avons utilisé un microscope Philips Série XL de faible résolution. La vitesse de croissance peut alors être calculée, en faisant l'hypothèse qu'elle est constante durant le traitement et en connaissant la durée totale de dépôt, c'est-à-dire le temps durant lequel le méthane est introduit dans le mélange gazeux.

II.3.2 Microscopie à Force Atomique

L'analyse de nos échantillons par AFM (Atomic Force Microscopy) a été réalisée au Service Commun de Microscopie en 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 10nm, la raideur du microlevier variant de 0.07 à 0.31N·m⁻¹, soit en nitrure de silicium et présente un rayon de courbure de 20nm, 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 2nN selon les conditions expérimentales. Des surfaces de 1 à 400µm² peuvent être analysées grâce à un scanner 100µm avec une résolution en altitude de quelques nanomètres.

Cette technique d'analyse nous a permis de caractériser la morphologie de la surface de certains de nos échantillons grâce à l'imagerie. 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 :

$$R_{p-v} = Z_{max} - Z_{min} \quad (II.3)$$

avec Z_{max} l'altitude la plus haute et Z_{min} l'altitude la plus basse.

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

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} \quad (II.4)$$

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

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad (II.5)$$

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

II.3.3 Profilométrie

Les mesures par profilométrie ont été réalisées au laboratoire avec un profilomètre haute résolution Dektak³ST situé en salle blanche. La pointe utilisée est en diamant et présente un rayon de

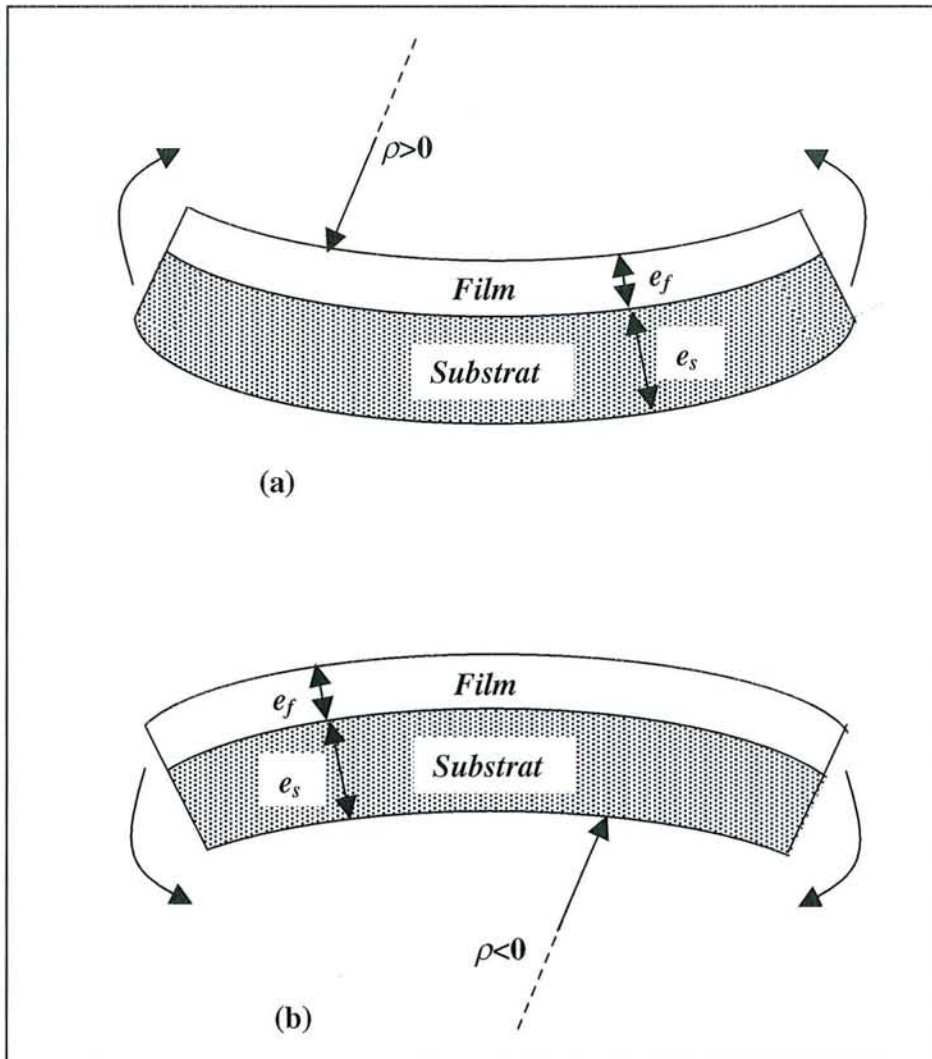


Figure II.17 : Représentation schématique de la courbure d'un système film/substrat en présence de contraintes résiduelles : (a) le film est en tension, (b) le film est en compression.

courbure de 2.5µm.

II.3.3.1 Détermination de la rugosité des films

Des mesures préliminaires [Lamni 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 0.2mN et une distance de balayage de 100µm avec 8000 points enregistrés ont été choisies pour chaque profil. La rugosité est déterminée par le paramètre statistique R_q dont la signification physique est la même que le paramètre R_{ms} calculé par 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 2nm pour ces conditions expérimentales.

II.3.3.2 Caractéristiques mécaniques des films

II.3.3.2.1 Détermination des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles totales σ_r d'un film sur un substrat peuvent être déterminées à partir de la mesure du rayon de courbure de l'échantillon avant et après dépôt grâce à la formule de Stoney [Stoney 1909] :

$$\sigma_r = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \quad (\text{II.6})$$

avec : e_s et e_f les épaisseurs respectives du substrat et du film,

ρ_0 et ρ les rayons de courbures respectivement avant et après dépôt,

$\frac{E_s}{1-\nu_s}$ le module d'Young biaxial du substrat ; E_s module d'Young, ν_s coefficient de Poisson.

La figure II.17 schématise la courbure d'un système film/substrat sous l'effet des contraintes résiduelles lorsque le film est en tension (figure II.17.(a)) ou en compression (figure II.17.(b)).

Au cours de notre étude, nous avons utilisé des substrats de silicium orientés {100} d'environ 450µm d'épaisseur, dont le module d'Young biaxial peut être pris égal à 180GPa [Soma 1988].

En faisant l'hypothèse que le rayon de courbure ρ_0 du substrat avant dépôt tend vers l'infini, la mesure du rayon de courbure ρ du système film de diamant/substrat de silicium à l'aide du

profilomètre permet de calculer la contrainte résiduelle au sein du film de diamant grâce à la relation (II.6). La mesure de ρ sur nos échantillons a été effectuée à partir de profils de 2cm de longueur, les autres paramètres expérimentaux (force de la pointe, nombre de points) restant les mêmes que pour les mesures de rugosité.

II.3.3.2.2 Détermination des contraintes intrinsèques

Si l'on considère que les contraintes thermiques σ_{th} et les contraintes intrinsèques σ_{int} contribuent essentiellement aux contraintes totales σ_r des films, les contraintes résiduelles peuvent s'écrire dans le cas de films de diamant CVD polycristallins [Shang 2000] :

$$\sigma_r = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (II.7)$$

Les contraintes intrinsèques qui nous intéressent particulièrement ont une origine liée aux mécanismes de croissance et résultent des défauts structuraux et des impuretés qui apparaissent au sein du film en cours de croissance. Les contraintes thermiques proviennent de la différence entre le coefficient d'expansion thermique α_f du film et celui du substrat α_s et de la différence entre la température de traitement et la température de mesure. Elles peuvent s'exprimer de manière générale de la façon suivante :

$$\sigma_{th} = \int_T^{T_d} \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) dT \quad (II.8)$$

avec : T_d et T les températures respectives de dépôt et de mesure,

$\frac{E_f}{1-\nu_f}$ le module d'Young biaxial du film ; E_s module d'Young, ν_s coefficient de Poisson.

Comme les constantes physiques présentes dans l'expression (II.8) dépendent de la température, le calcul de σ_{th} s'avère délicat. H. Windischmann et al. [Windischmann 1991] ont mis en évidence par le calcul, la nature compressive des contraintes thermiques des films de diamant sur substrats de silicium avec une valeur relativement constante de -240MPa pour des températures de dépôt comprises entre 750 et 900°C et une mesure à température ambiante. Les températures imposées pendant la croissance de nos échantillons n'excédant jamais 900°C, nous prendrons cette valeur pour caractériser les contraintes thermiques de nos échantillons.

Les mesures par profilométrie du rayon de courbure de l'échantillon après dépôt conduisent donc au calcul des contraintes résiduelles totales des films de diamant par la formule (II.6), puis au calcul des contraintes de croissance par l'équation (II.7), connaissant la valeur des contraintes thermiques σ_{th} .

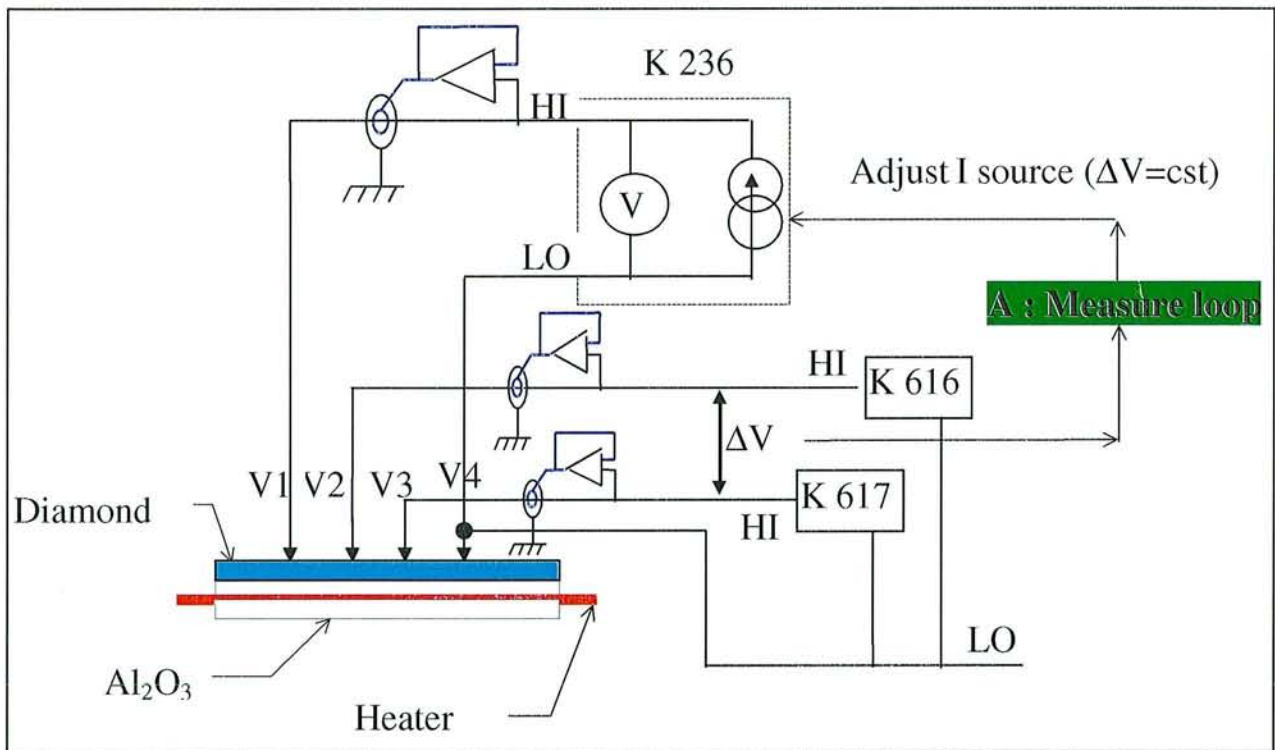


Figure II.18 : Schéma électrique du dispositif 4 pointes utilisé pour les mesures de résistivité des échantillons [Elmazria 1999].

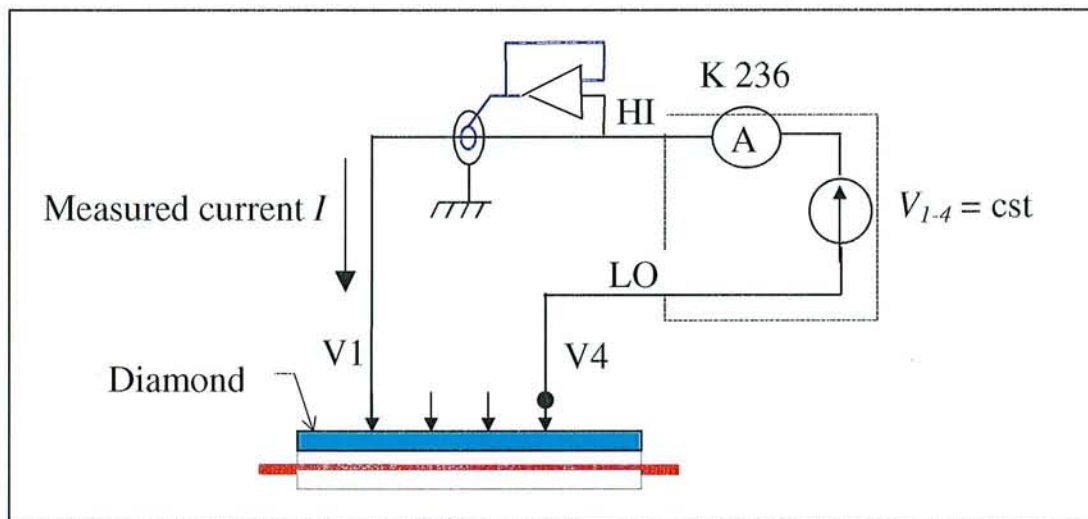


Figure II.19 : Schéma électrique du dispositif 4 pointes utilisé en configuration 2 pointes [Elmazria 1999].

II.3.4 Mesures électriques

La caractérisation électrique des échantillons de diamant a été réalisée au laboratoire, à l'aide d'un système de mesures 4 pointes représenté schématiquement sur la figure II.18. Cette technique permet de mesurer la résistivité ou la conductivité des films de diamant en fonction de la température pour un domaine s'étendant de la température ambiante à 750K, sous des vides de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} Torr. Les caractéristiques électriques peuvent être relevées durant les phases de chauffage et de refroidissement de l'échantillon. L'énergie d'activation E_a du diamant peut ainsi être déduite à partir

du diagramme d'Arrhénius de la résistivité ($\propto \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$) ou de la conductivité ($\propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$).

Cette méthode 4 pointes, efficace dans le cas de mesures sur des semi-conducteurs, est peu adaptée aux films de diamant minces et très résistifs, déposés sur des substrats conducteurs tels que le silicium dopé utilisé au cours de notre étude. Il est alors préférable d'utiliser le dispositif de mesure 4 pointes dans une configuration 2 pointes comme le présente la figure II.19. Une différence de potentiel fixée V_{1-4} est appliquée entre les deux électrodes externes et le courant I traversant l'échantillon est mesuré. La résistance R définie comme suit, est proportionnelle à la résistivité et indique l'évolution des propriétés électriques de l'échantillon :

$$R = \frac{V_{1-4}}{I} \quad (\text{II.9})$$

Les films de diamant déposés par MPACVD présentent généralement une couche conductrice de type p sur la surface attribuée à l'adsorption de l'hydrogène [Ravi 1993] et qui peut fausser les mesures électriques si certaines précautions ne sont pas prises. En effet, la figure II.20 montre le diagramme d'Arrhénius de la conductance mesurée sur un film de diamant synthétisé au laboratoire, et nous constatons que la conductance mesurée durant la phase de chauffage est différente de celle mesurée pendant le refroidissement. Ainsi, pendant le chauffage, la conductance de l'échantillon décroît jusqu'à une température proche de 200°C, puis évolue à température plus élevée de la même façon que la conductance mesurée pendant le refroidissement. Il s'avère de plus, que la conductance mesurée au cours d'un second cycle chauffage/refroidissement est reproductible et se superpose à celle obtenue lors du refroidissement du premier cycle. Il a été montré au laboratoire [Elmazria 1999] que l'hydrogène, provenant du mélange gazeux utilisé durant la croissance et incorporé à la surface des films de diamant, est responsable de la forte conductance qui est mesurée pendant la phase de chauffage du premier cycle. En effet, la figure II.21 montre le pic de résistance obtenu autour de 200°C qui correspond en fait à la déshydrogénation de la surface sous l'effet de la température. Ce phénomène se produit d'autant plus que nos échantillons subissent dans tous les cas une procédure de fin de traitement en plasma d'hydrogène pur.

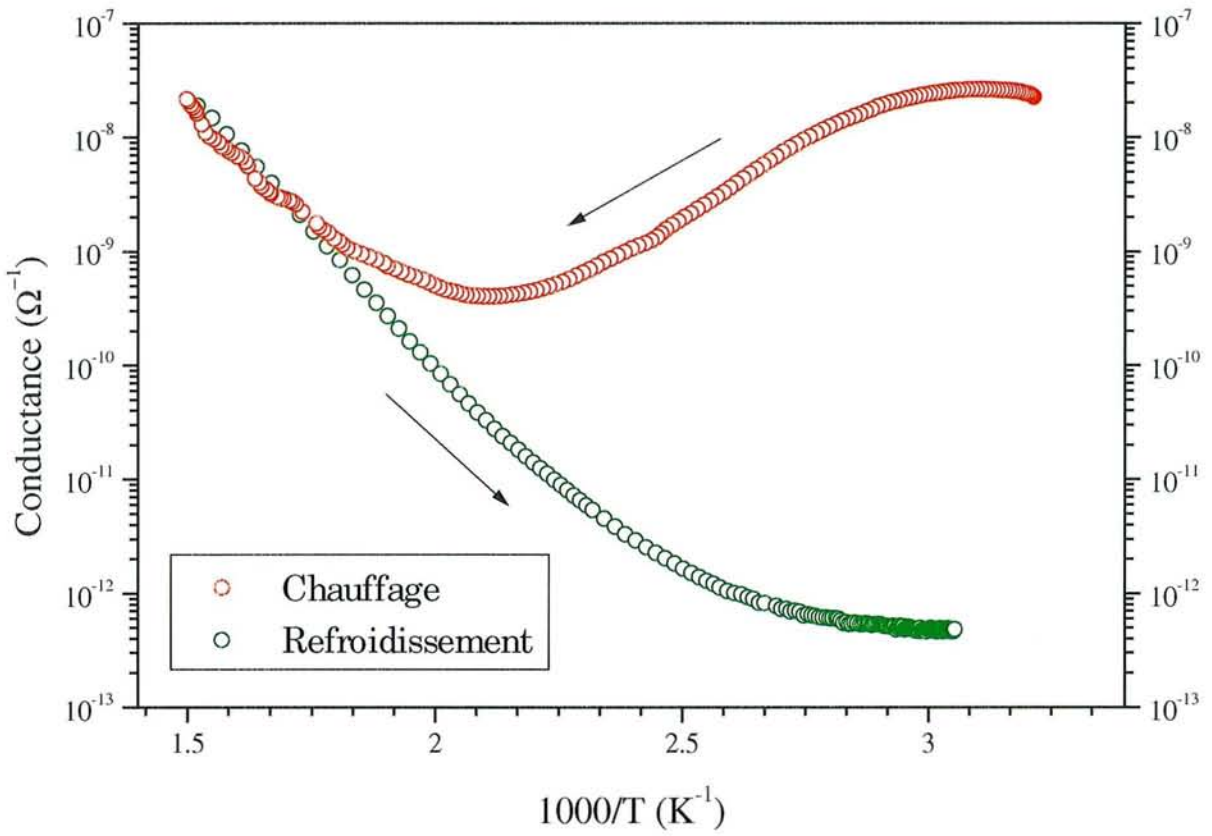


Figure II.20 : Diagramme d'Arrhénius de la conductance d'un film de diamant mesurée au cours des phases successives de chauffage et de refroidissement.

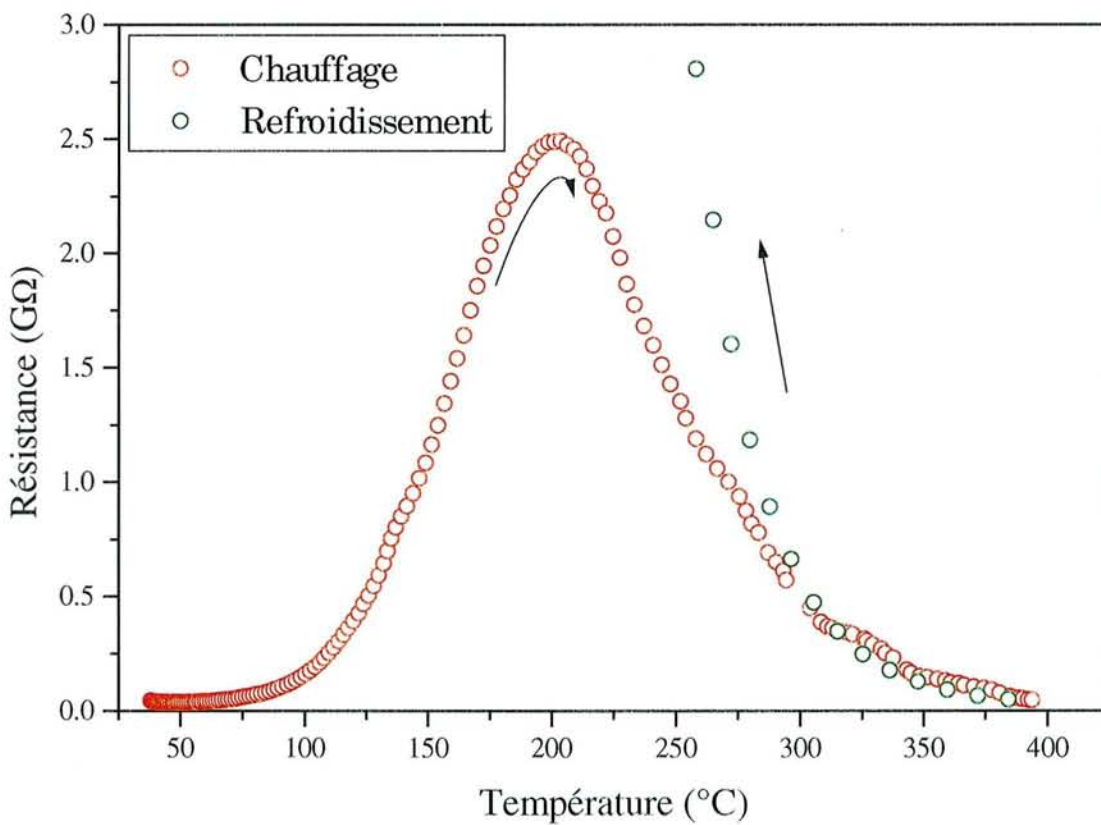


Figure II.21 : Résistance en fonction de la température, mesurée pour un film de diamant au cours de la phase de chauffage et de refroidissement.

Les caractérisations électriques présentées dans ce mémoire ont donc été réalisées au cours d'un second cycle de chauffage, 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.3.5 Spectroscopie Raman

II.3.5.1 Introduction

Lorsqu'une substance est éclairée par une onde électromagnétique monochromatique, quatre phénomènes sont généralement pris en compte : la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion du rayonnement considéré. L'intensité diffusée, qui correspond à la dispersion de l'énergie incidente dans toutes les directions, est généralement de l'ordre de 10^{-3} fois l'intensité incidente, ce qui est assez faible. La majeure partie de l'intensité diffusée est le fait d'une diffusion élastique des photons sur les molécules, c'est-à-dire sans changement de fréquence et porte le nom de diffusion Rayleigh (1871). En 1928, Lord Raman découvrit qu'une très petite partie du signal diffusé comportait un certain nombre de radiations dont les fréquences différaient de la fréquence de la radiation excitatrice. Ce phénomène correspondant à une diffusion inélastique de la lumière porte le nom de diffusion Raman et l'intensité diffusée de cette manière est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} fois l'intensité incidente. Il est vite apparu que les écarts de fréquence entre les radiations Raman et la radiation incidente sont caractéristiques du matériau analysé et indépendants de la fréquence excitatrice.

La spectroscopie Raman est donc une technique d'analyse qui repose sur le principe de la diffusion inélastique de photons par les phonons du matériau étudié. Elle permet d'étudier les modes de vibration des solides qui sont reliés à la configuration des atomes, aussi bien dans un milieu cristallisé que dans un milieu amorphe. De ce fait, elle peut être utilisée pour analyser les structures d'un solide.

II.3.5.2 Eléments de théorie

Ce paragraphe présente les notions théoriques de base relatives à la diffusion Raman, nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des spectres obtenus sur les films de diamant CVD.

Lorsqu'une molécule est soumise à l'action d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_0 , le choc des photons d'énergie $h\nu_0$ sur cette dernière se fait généralement de manière élastique. Il n'y

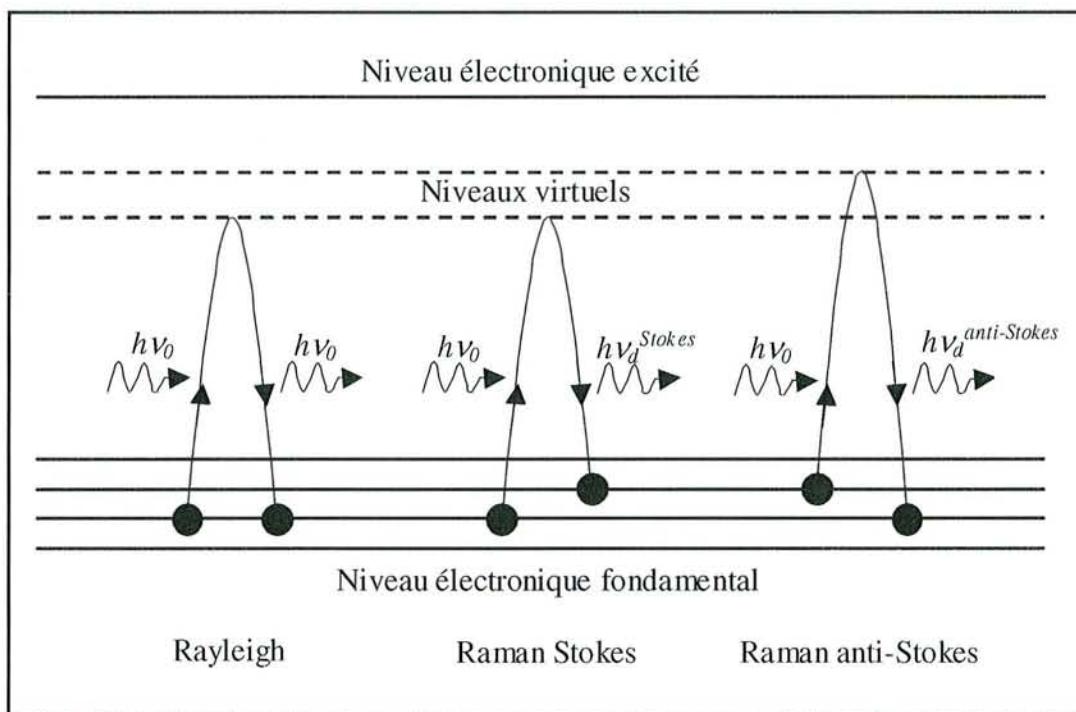


Figure II.22 : Schéma de principe des différents types de diffusion d'un photon sur une molécule.

a pas d'échange d'énergie et la collision produit uniquement un changement de trajectoire des photons. Ce phénomène correspond à la diffusion Rayleigh et la radiation diffusée possède alors la même fréquence que la radiation excitatrice :

$$h\nu_0 = h\nu_d \quad (\text{II.10})$$

Avec une probabilité moindre, le choc entre un photon et une molécule peut s'accompagner d'un échange d'énergie entre ces deux entités. Le photon diffusé présente alors une énergie $h\nu_d$ et la conservation de l'énergie impose :

$$h\nu_0 - h\nu_d = E_j - E_i \quad (\text{II.11})$$

avec E_i et E_j les énergies de la molécule respectivement avant et après la collision.

Si le photon cède de l'énergie à la molécule ($E_i < E_j$), la fréquence de l'onde diffusée est telle que $\nu_d < \nu_0$:

$$\nu_d = \nu_0 - \frac{E_j - E_i}{h} \quad (\text{II.12})$$

Il s'agit d'une radiation Raman négative, ou raie Stokes.

Si le photon reçoit de l'énergie de la molécule ($E_i > E_j$), la fréquence de l'onde diffusée est telle que $\nu_d > \nu_0$:

$$\nu_d = \nu_0 + \frac{E_i - E_j}{h} \quad (\text{II.13})$$

Il s'agit alors d'une radiation Raman positive, ou raie anti-Stokes.

Les raies Raman pratiquement intéressantes et les plus intenses correspondent à une modification de l'énergie de vibration de la molécule cible accompagnée généralement d'une variation de son énergie de rotation.

En réalité, seul un traitement quantique permet de rendre compte des intensités relatives des différents phénomènes de diffusion. La figure II.22 représente de manière très schématique les différentes contributions à la diffusion d'un rayonnement monochromatique par les molécules d'un matériau. Ce diagramme énergétique fait appel à un niveau énergétique « virtuel » par lequel transitent les molécules sous l'effet de l'excitation d'un photon d'énergie $h\nu_0$, pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions de résonance. Notons que des règles de sélection interdisent les transitions autres que vers les niveaux $v-1$, v et $v+1$.

Les populations moléculaires sur les différents niveaux énergétiques sont gouvernées par la loi statistique de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, à basse température les transitions anti-Stokes sont

beaucoup moins probables car les molécules se situent quasiment toutes sur le niveau électronique fondamental et possèdent l'énergie vibratoire minimale. Les raies Stokes sont donc beaucoup plus intenses que les raies anti-Stokes et seront utilisées presque exclusivement dans la pratique pour l'analyse des matériaux.

II.3.5.3 Dispositif expérimental

L'analyse par spectroscopie Raman de nos échantillons a été réalisée à Sarrebruck en Allemagne, au Laboratoire de Physique Expérimentale de l'Université de la Sarre.

Le spectromètre utilisé est un appareil micro-Raman de marque Jobin-Yvon, muni d'un microscope optique. Ce dispositif permet l'analyse de zones ponctuelles par focalisation du faisceau laser et facilite le contrôle visuel de l'impact du laser au niveau de l'échantillon. Le laser utilisé comme faisceau sonde dans cette étude est un laser à argon ionisé de longueur d'onde 514.5nm. Le système de détection du spectromètre à triple dispersion est composé d'une barrette de photodiodes et permet d'obtenir une résolution optimale pour des domaines spectraux peu étendus.

Les spectres sont établis en indiquant le déplacement Raman en nombre d'onde des photons diffusés par rapport aux photons issus de la diffusion Rayleigh, de même fréquence que la longueur d'onde excitatrice :

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda_{\text{Rayleigh}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Stokes}}} \quad (\text{II.14})$$

Les spectres obtenus pour nos échantillons ont été réalisés entre 500 et 2500 cm^{-1} , pour une zone d'analyse de quelques micromètres carrés incluant dans la majeure partie des cas plusieurs structures émergentes de la surface des films. Notons que la profondeur d'analyse est bien souvent supérieure à l'épaisseur de la couche, la contribution du silicium étant significative. Systématiquement, différentes surfaces sur chaque échantillon sont explorées afin de vérifier que l'analyse micro-Raman procure une information correspondant à la globalité de l'échantillon.

II.3.5.4 Étude du diamant CVD par spectroscopie Raman

Compte tenu des mécanismes de diffusion décrits précédemment, les spectres Raman sont très sensibles à la symétrie des matériaux étudiés, en particulier à l'arrangement des atomes dans la maille cristalline.

Une description exhaustive des signatures par diffusion Raman des différentes formes

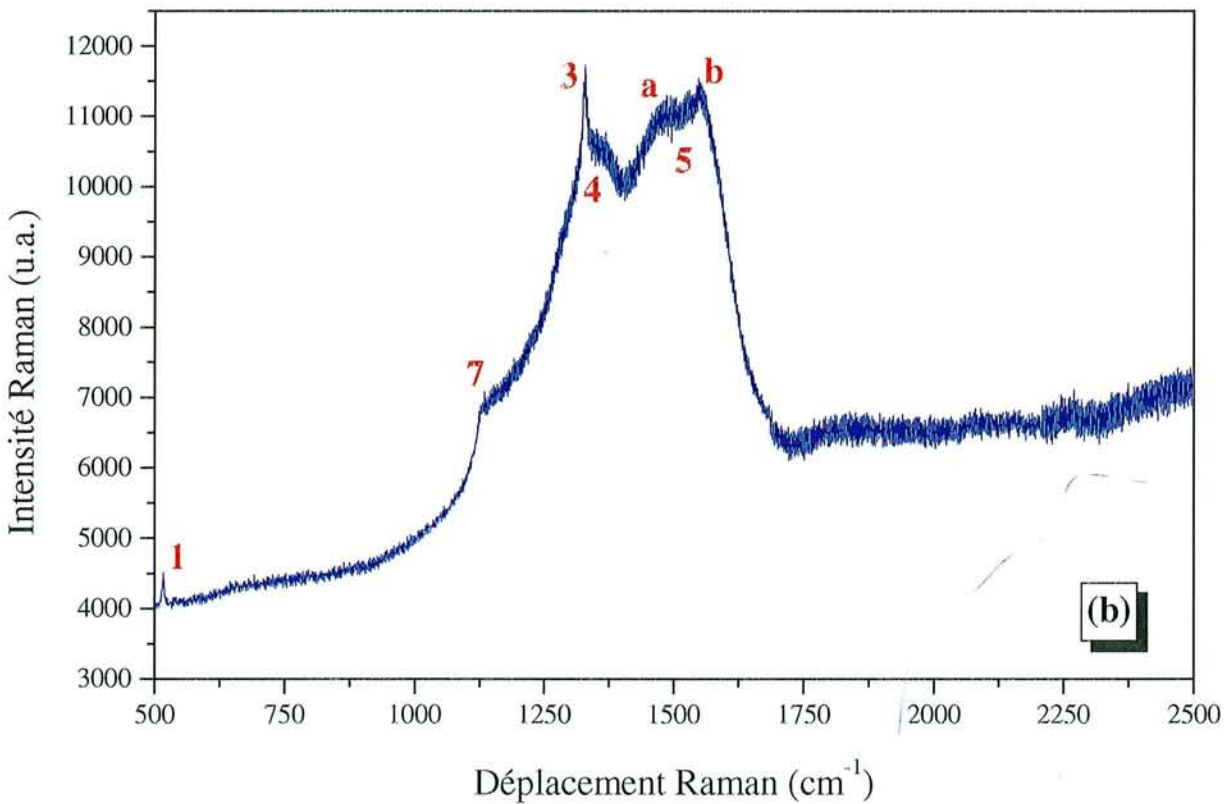
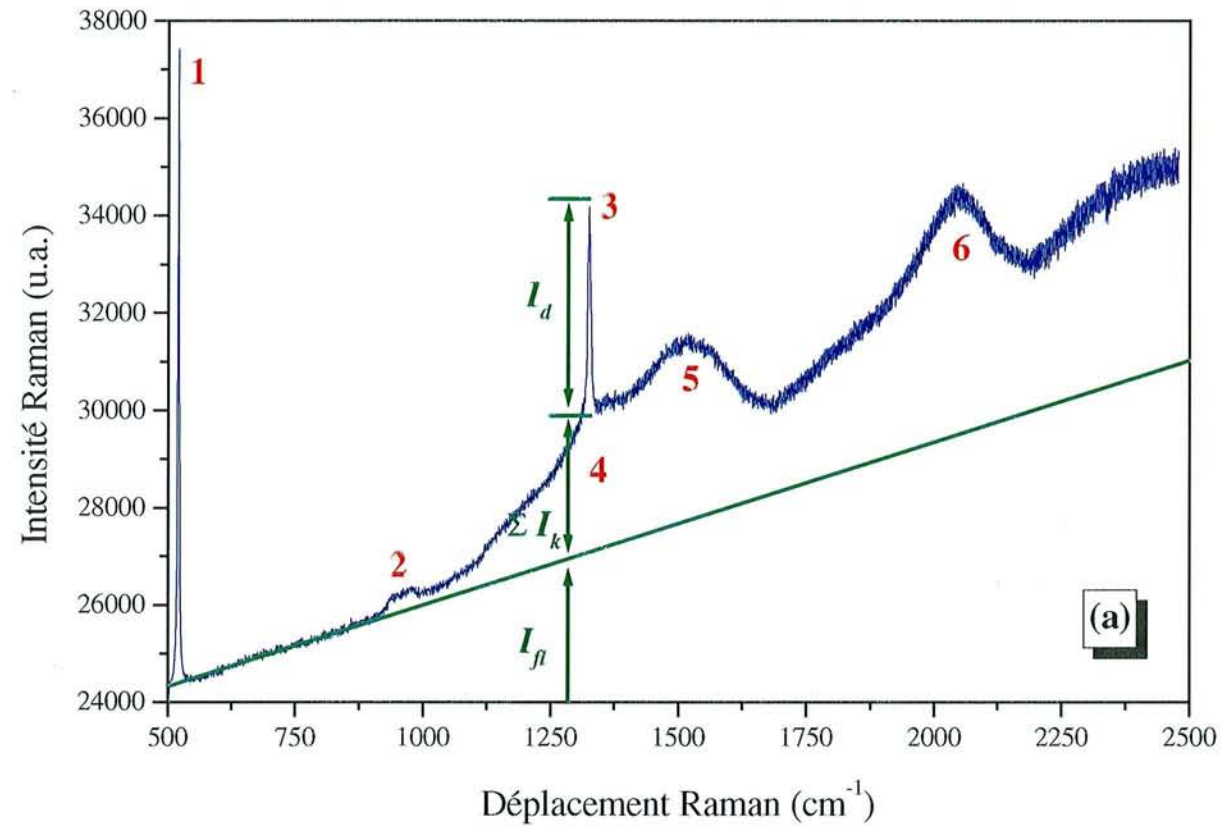


Figure II.23 : Spectres Raman typiques des films de diamant élaborés au laboratoire pour différentes conditions de dépôt : (a) conditions favorables à la croissance de diamant, (b) conditions défavorables à la croissance de diamant.

allotropiques du carbone et des autres composés susceptibles d'apparaître dans un film de diamant se révélerait longue, compte tenu de leur diversité et des différentes énergies mises en jeu, et inutile quant aux objectifs poursuivis. Nous nous contenterons donc ici de décrire les contributions rencontrées dans le cas de films de diamant CVD déposés sur substrats de silicium pour un spectre réalisé entre 500 et 2500cm^{-1} .

Notons que la spectroscopie Raman présente un intérêt crucial pour l'étude des phases graphitiques présentes dans un film de diamant synthétique en raison de leur grande sensibilité vis-à-vis de la diffusion Raman par rapport au diamant. En effet, cette différence de réponse résulte d'une section efficace de diffusion Raman environ 50 fois plus importante pour le graphite que pour le diamant [Loudon 1964, Badzian 1988, Knight 1989], qui s'explique par la différence d'absorption entre les deux matériaux.

II.3.5.4.1 Contributions des différentes phases à la diffusion Raman

Les figures II.23.(a) et II.23.(b) présentent deux spectres Raman, obtenus sur des échantillons synthétisés au laboratoire pour différentes conditions expérimentales, assez représentatifs des signatures habituellement rencontrées au cours de l'analyse de films de diamant CVD par spectroscopie de diffusion Raman. Nous décrivons les caractéristiques des diverses contributions directement issues du processus de diffusion Raman et présentes au sein de ces spectres, sachant que ces indications dépendent des caractéristiques des films (pureté, état de contraintes) et des conditions de caractérisation.

Ce pic qui apparaît à 520cm^{-1} , d'une largeur à mi-hauteur (FWHM) typique de 3.5cm^{-1} , correspond au pic de premier ordre du silicium [Bachmann 1992]. D'une manière générale, il correspond au substrat utilisé pour le dépôt de diamant et apparaît sur les spectres lorsque les films sont peu épais et/ou peu absorbants.

Ce large pic situé autour de 960cm^{-1} correspond selon certains auteurs au pic de second ordre du silicium [Sánchez 1998], d'autres lui attribuant la signature d'une phase cristallisée de carbure de silicium de type $\beta\text{-SiC}$ [Huong 1991]. Ce pic correspond donc principalement, de par sa nature, aux caractéristiques de l'échantillon au voisinage de l'interface film de diamant/substrat de silicium.

Ce pic, apparaissant dans les films de diamant à 1332cm^{-1} à température et pression normales, de FWHM comprise généralement entre 2 et 14cm^{-1} , est le pic de premier ordre du diamant [Knight 1989, Bachmann 1992, Huong 1996].

De nombreux paramètres peuvent provoquer une modification des conditions de vibration du réseau cristallin, induisant ainsi un déplacement ou un élargissement de cette raie caractéristique du diamant. C'est le cas en particulier des paramètres température et pression et de la composition chimique du film (impuretés). Notons que des contraintes résiduelles au sein du film entraînent un déplacement du pic vers les nombres d'onde plus élevés ou plus faibles selon respectivement leur nature compressive ou tensile [Knight 1989]. De plus, la largeur à mi-hauteur du pic diamant permet d'apprécier la qualité cristalline [Bonnot 1990]. Ainsi, plus faible est la largeur à mi-hauteur du pic de diamant CVD, plus l'organisation et la perfection structurale se rapprochent de celles du diamant naturel (2cm^{-1}).

Cette bande centrée autour de 1357cm^{-1} correspond à la bande D (Disorder) du graphite [Knight 1989, Bachmann 1992]. Elle est caractéristique de la nature microcristalline et désordonnée du graphite.

Cette bande centrée autour de 1520cm^{-1} (figure II.23.(a)) pose à notre sens des difficultés d'interprétation.

En effet, il est bien connu que le graphite monocristallin présente un pic apparaissant à 1575cm^{-1} , appelé pic G [Tuinstra 1970]. Par ailleurs, D.S. Knight et al. [Knight 1989] ont présenté une synthèse des différentes études réalisées par spectroscopie Raman sur les composés carbonés correspondant à des phases amorphes, tels que le carbone vitreux ou le DLC. Ces matériaux présentent les composantes D et G du graphite sous forme de bandes plus ou moins larges, plus ou moins intenses et à des positions variant suivant le type de composé. Il semble alors que la dénomination des contributions autour de 1350 et 1580cm^{-1} , apparaissant sur les spectres Raman de composés graphitiques polycristallins et non-cristallins, puisse se faire de manière générale, par respectivement bande D et bande G, dès lors que l'on qualifie de graphite le carbone en coordinence 3 et en hybridation sp^2 . Cette appellation ne permet donc pas de faire la distinction entre une phase cristalline et une phase amorphe.

Néanmoins, certains auteurs [Anger 1994] différencient la bande G centrée autour de 1580cm^{-1} ,

d'une bande apparaissant entre 1480cm^{-1} et 1520cm^{-1} , caractéristique d'une phase amorphe de carbone sp^2 de type DLC.

D'autres travaux [Yarbrough 1988] indiquent également la signature de précurseurs de diamant autour de 1470cm^{-1} .

Afin de simplifier les interprétations, la bande observée au voisinage de 1520cm^{-1} (figure II.23.(a)) sera dénommée bande G du graphite dans notre étude, sachant qu'elle correspond à des contributions d'atomes de carbone hybridés sp^2 dans des phases amorphes ou cristallines. Certains spectres (figure II.23.(b)) présentant deux contributions distinctes autour de 1520cm^{-1} , il conviendra de nuancer les interprétations en différenciant la contribution probable des précurseurs diamant ou d'une phase sp^2 amorphe (bande a) de celle de la bande G du graphite (bande b).

La contribution indexée 7 sur la figure II.23.(b) est associée par de nombreux auteurs à la présence de diamant nanocristallin [Nemanich 1988, Obraztsova 1995]. Elle apparaît aux alentours de 1140cm^{-1} .

II.3.5.4.2 Etude de la fluorescence

Dans les spectres réalisés par spectroscopie Raman, de nombreuses bandes plus ou moins larges peuvent se superposer au signal provenant de la diffusion Raman proprement dite. Elles sont dues à un phénomène de fluorescence et correspondent à la désexcitation de niveaux électroniques résultant de l'excitation provoquée par l'impact du faisceau laser. Ces niveaux sont créés dans la bande interdite par des défauts ou des impuretés.

Ces lignes de fluorescence entraînent généralement une déformation de la ligne de base des spectres Raman (figure II.23.(a)). Cette ligne de base est décrite par certains auteurs [Kaenel 1994] comme étant une courbe gaussienne centrée à 4800cm^{-1} et d'une FWHM de 5000cm^{-1} .

Peu d'études sont consacrées à l'étude des bandes de fluorescence. Néanmoins, une bande située à 2.156eV est bien connue et correspond à l'azote sous forme interstitielle associé à deux lacunes de carbone, noté N-V-V [Robins 1989]. Elle apparaît sur les spectres Raman à 2050cm^{-1} lorsque les films ont été élaborés en présence d'azote dans le mélange gazeux (figure II.23.(a)) et son intensité est proportionnelle à la teneur en azote incorporée dans le film.

II.3.5.4.3 Pureté des films de diamant

Un facteur de pureté cristalline, ou facteur de qualité, représentatif de la qualité globale du film a été défini par H. Chatei [Chatei 1997b]. Il permet d'évaluer la qualité du diamant selon la quantité de défauts et de composantes de carbone non-diamant :

$$R = \frac{I_d}{I_d + I_{fl} + \sum_k I_k} \quad (\text{II.15})$$

avec I_d l'intensité du pic diamant, I_{fl} l'intensité de la fluorescence et $\sum_k I_k$ la somme des intensités des contributions non-diamant (bandes D et G du graphite particulièrement), qui apparaissent autour de 1332cm^{-1} . La figure II.23.(a) présente les différentes composantes intervenant dans le calcul de R en représentant la ligne de base provenant de la fluorescence par un segment de droite.

Remarque 1 : *Ce facteur constitue uniquement un critère de qualité et ne saurait être un moyen de quantifier les teneurs en diamant, en impuretés ou en phases non-diamant présents dans le film. En effet, les propriétés optiques de ces composés sont différentes (le diamant est transparent, les phases sp^2 sont absorbantes), tout comme leur répartition dans les films (les phases sp^2 sont majoritairement localisées au niveau des joints de grains).*

Remarque 2 : *Le facteur de qualité ne tient pas compte de la grande différence entre la section efficace de diffusion du diamant et celle du graphite. Pour cette raison, des valeurs très faibles de R ne signifient aucunement que la phase diamant est quasi inexistante dans les films.*

II.3.6 Diffraction des rayons X

L'analyse quantitative de la texture a été réalisée au Laboratoire d'Etude des Textures et Application aux Matériaux de l'Université de Metz, par diffraction des rayons X. Bien que cette technique n'ait été utilisée que pour caractériser un seul échantillon épais (à peu près $24\mu\text{m}$), elle a permis de valider les observations qualitatives déduites de l'analyse des échantillons par MEB notamment dans le cas d'un axe de fibre $\langle 100 \rangle$ et d'initier une collaboration entre les deux laboratoires.

L'analyse de texture réalisée dans le cadre de notre travail repose sur la méthode de diffraction des rayons X en réflexion décrite initialement par L.G. Schulz [Schulz 1949]. Le système utilisé se compose d'un goniomètre quatre cercles, d'un tube à rayons X produisant les radiations $K\alpha$ du Cobalt et d'un compteur à scintillation. Les figures de pôle sont obtenues en plaçant le détecteur

selon un angle fixe $2\theta_{hkl}$ et en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe normal à sa surface (angle d'azimut φ) et autour d'un axe parallèle à sa surface (angle polaire χ). Le détecteur ne reçoit par conséquent des photons X diffractés, que lorsque les plans $\{hkl\}$ de l'échantillon sont normaux au vecteur de diffusion dont la direction correspond à la bissectrice de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. Les figures de pôle sont réalisées en corrigeant du bruit de fond, de la défocalisation et de l'absorption en volume, l'intensité mesurée par le détecteur [Humbert 1986, Heizmann 1989]. La mesure de l'intensité diffractée reçue par le détecteur pour chaque couple (χ, φ) , proportionnelle à l'intensité incidente et au volume de matière pour lequel les cristaux ont une famille de plan $\{hkl\}$ normale au vecteur de diffusion, permet de connaître la distribution des cristaux du volume sondé.

Le dispositif expérimental autorise une variation absolue de 360° pour l'angle azimutal φ et de 90° pour l'angle polaire χ avec une résolution de 0.01° et un pas de 2° . Nous avons vérifié que les cristaux formant nos films de diamant ne présentent pas d'orientation azimutale particulière en raison de l'absence d'épitaxie, ce qui entraîne sur les figures de pôle une symétrie circulaire autour de l'axe perpendiculaire à la surface du film. Si l'origine $\chi = 0$ est prise lorsque le vecteur de diffusion est normal au plan de l'échantillon, un profil radial de figure de pôle en fonction de l'angle polaire χ (0 à 90°) est suffisant pour caractériser la texture des films. Notons toutefois que des problèmes de défocalisation du faisceau diffracté aux grands angles limitent l'exploitation des figures à une désorientation polaire de 0 à 80° . L'analyse de la texture a été réalisée à partir des réflexions $\{111\}$ et $\{220\}$ du diamant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Anger 1994] **E. Anger**, Thèse de l'Université Paris-Nord, (1994).
- [Bachmann 1992] **P.K. Bachmann, D.W. Wiechert**, *Diam. Relat. Mater.*, 1 (1992) 422.
- [Badzian 1988] **A.R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K.E. Spear**, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 531.
- [Barrat 1994] **S. Barrat**, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1994).
- [Belmahi 1998] **M. Belmahi, F. Bénédic, J. Bougdira, H. Chatei, M. Rémy, P. Alnot**, *Surf. Coat. Technol.*, 106 (1998) 53.
- [Bonnot 1990] **A.-M. Bonnot**, *Phys. Rev. B*, 41 (1990) 6040.
- [Chatei 1997a] **H. Chatei**, Thèse d'Etat, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc, (1997).
- [Chatei 1997b] **H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 107.
- [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.
- [Fallon 1993] **P.J. Fallon, L.M. Brown**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 1004.
- [Heizmann 1989] **J.J. Heizmann, A. Vadon, D. Schlatter, J. Bessières**, *Adv. in X-ray Anal.*, 32 (1989) 285.
- [Humbert 1986] **M. Humbert**, in *Experimental Techniques of Texture Analysis*, H.J. Bunge (Ed.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, (1986).
- [Huong 1991] **P.V. Huong**, *Diam. Relat. Mater.*, 1 (1991) 33.
- [Huong 1996] **P.V. Huong**, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 355 (1996) 596.
- [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.
- [Lamni 2000] **R. Lamni**, Rapport de DEA, Université Henri Poincaré - Nancy I, (2000).
- [Loudon 1964] **R. Loudon**, *Adv. Phys.*, 13 (1964) 423.
- [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.

- [Ravi 1993] **K.V. Ravi**, Mater. Sci. Eng., B19 (1993) 203.
- [Robins 1989] **L.H. Robins, L.P. Cook, E.N. Farabaugh, A. Feldman**, Phys. Rev. B, 39 (1989) 13367.
- [Sánchez 1998] **G. Sánchez, W.L. Wang, M.C. Polo, J. Esteve**, Diam. Relat. Mater., 7 (1998) 200.
- [Schulz 1949] **L.G. Schulz**, J. Appl. Phys., 20 (1949) 1030.
- [Shang 2000] **N.G. Shang, C.S. Lee, Z.D. Lin, I. Bello, S.T. Lee**, Diam. Relat. Mater., 9 (2000) 1388.
- [Silva 1996] **F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. Chauveau**, Diam. Relat. Mater. 5 (1996) 338.
- [Silva 1998] **F. Silva**, Thèse de l'Université Paris-Nord, (1998).
- [Soma 1988] **T. Soma, H.-M. Kagayo**, dans Properties of Silicon, Inspec, London, (1988) 33.
- [Stoney 1909] **G.G. Stoney**, Proc. R. Soc. London, Ser. A 82 (1909) 172.
- [Tuinstra 1970] **F. Tuinstra, J.L. Koenig**, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1126.
- [Windischmann 1991] **H. Windischmann, G.F. Epps, Y. Cong, R.W. Collins**, J. Appl. Phys., 69 (1991) 2231.
- [Yarbrough 1988] **W.A. Yarbrough, R. Roy**, "Diamond and Diamond-Like Materials Synthesis", M.R.S. Extended Abstract, (1988) p. 33.

CHAPITRE III

***Techniques d'investigation optique in situ :
Pyrométrie interférentielle et spectroscopie
optique d'émission***

Ce chapitre a pour objectif la présentation des techniques in situ de caractérisation des films de diamant et du plasma, que nous avons développées au cours de notre étude.

La première partie est consacrée à la présentation de la technique de suivi optique in situ par pyrométrie interférentielle d'un film en cours de croissance sur un substrat. Cette méthode repose d'une manière générale sur la mesure de la température de surface en cours de traitement à l'aide d'un capteur de radiations et sera appliquée à la croissance de films de diamant sur substrats de silicium.

Une seconde partie présente les aspects fondamentaux de la spectroscopie optique d'émission appliquée aux systèmes C-H et C-H-N, ainsi que le dispositif de spectroscopie optique d'émission permettant l'analyse en longueurs d'onde de la lumière émise par le plasma, de manière globale ou avec une résolution spatiale.

III.1 PYROMETRIE INTERFERENTIELLE

III.1.1 Introduction

III.1.1.1 Intérêts de l'étude des propriétés optiques du diamant CVD

Le diamant possède des propriétés optiques très intéressantes qui le rendent attractif pour des applications dans le domaine de l'optique comme nous l'avons vu dans le chapitre I. En particulier, il possède un indice de réfraction élevé et compte tenu de la largeur élevée de sa bande interdite (5.45eV), aucune absorption par transition électronique interbande ne peut avoir lieu pour des énergies lumineuses de longueurs d'onde supérieures à 230nm. Il existe néanmoins, une absorption dans l'infrarouge entre 2 et 6 μ m qui résulte de la création de phonons optiques. Dans son état le plus pur, le diamant est donc transparent dans le proche ultraviolet (230-400nm), dans le visible (400-700nm) et dans l'infrarouge (excepté dans la bande 2-6 μ m).

Dans le cas du diamant CVD, la présence d'impuretés introduites lors de la croissance, telles que le silicium [Collins 1995], l'hydrogène [Bachmann 1992] ou l'azote [Iakoubovskii 2000], détériore notablement la transparence des films élaborés dans les différentes régions spectrales. Il est évident que cette absorption sera néfaste à certaines applications requérant une transparence satisfaisante.

Il en est de même des phases non-diamant (graphite et phases amorphes) codéposées durant la synthèse CVD. En effet, A. T. Collins [Collins 1990] a montré que dans le cas de la croissance de diamant par MPACVD, le coefficient d'absorption des films, dans le visible et l'ultraviolet,

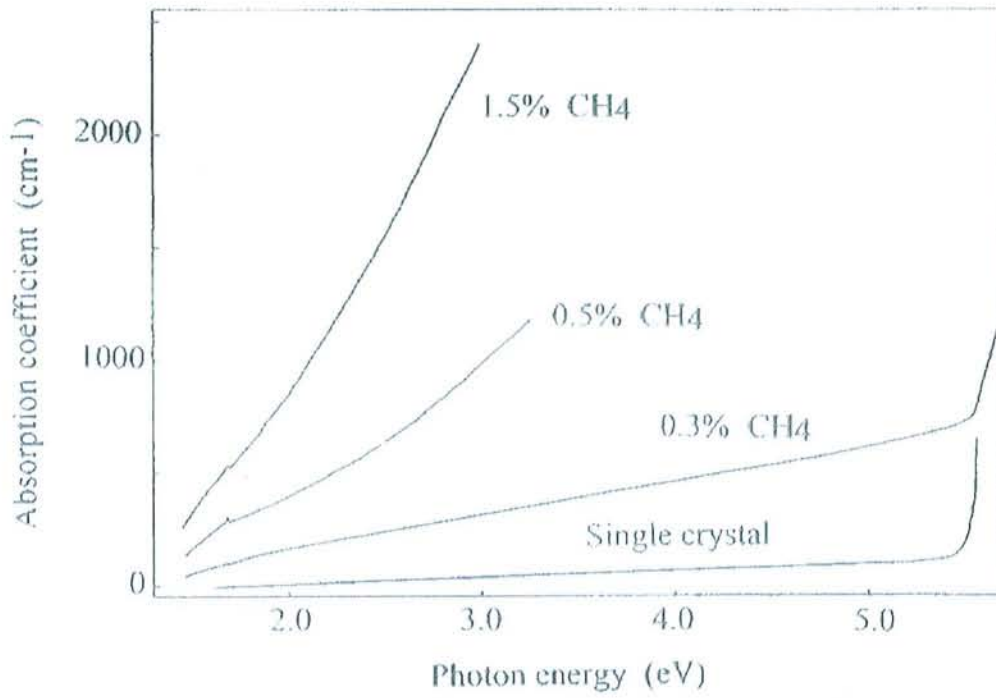


Figure III.1 : Spectre d'absorption d'un monocristal (50µm de diamètre) et de trois films polycristallins (10 à 20µm d'épaisseur) de diamant élaborés par MPACVD [Collins 1995].

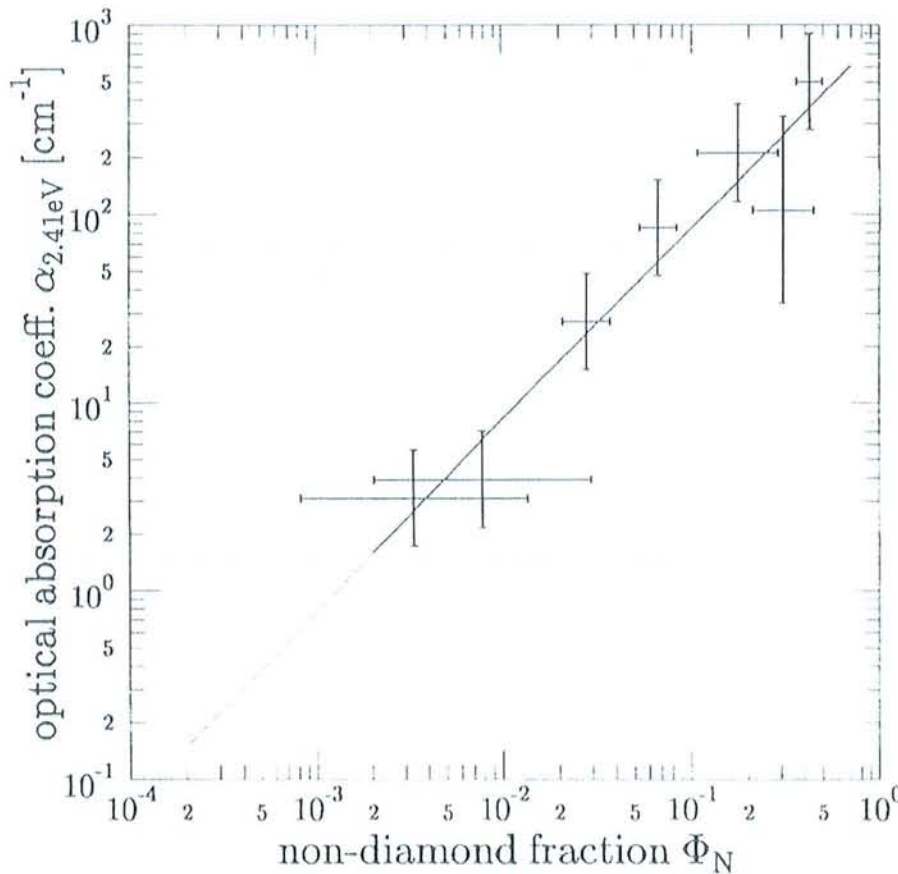


Figure III.2 : Corrélation entre la proportion de phase non-diamant Φ_N déterminée par spectroscopie Raman et le coefficient d'absorption optique α à 2.41eV (514.5nm) [Vorlicek 1997].

augmente de manière très significative avec la teneur en CH_4 dans le mélange gazeux (figure III.1) en raison de l'augmentation de l'incorporation des composés non-diamant. Par ailleurs, V. Vorlíček et al. [Vorlíček 1997] ont montré qu'il était possible de lier le coefficient d'absorption mesuré par spectroscopie de déflexion photothermique à la fraction de phases non-diamant incorporée dans les films et évaluée par spectroscopie Raman (figure III.2).

La caractérisation optique des films de diamant présente donc un intérêt certain, d'une part pour estimer leur potentialité d'application dans les domaines de l'optique nécessitant des propriétés de transparence spécifiques et d'autre part afin de lier ces propriétés à l'incorporation d'impuretés dans les couches déposées en relation avec les mécanismes de croissance. Ce dernier point nous intéressera plus particulièrement dans la suite de notre propos.

III.1.1.2 Techniques d'analyse optique in situ

Dans certaines études, il apparaît que la caractérisation optique in situ de la surface de l'échantillon en cours de croissance est un moyen très efficace pour analyser et comprendre les mécanismes de croissance des films de diamant. En effet, quelques investigations ont été menées par observation in situ du diamant en cours de croissance en utilisant des dispositifs ellipsométriques en configuration monochromatique ou spectroscopique, pour étudier par exemple la nucléation du diamant durant l'étape BEN [Li 1997]. Malheureusement, cette technique ne peut pas toujours être adaptée facilement à toutes les configurations expérimentales et nécessite souvent des modèles optiques très sophistiqués. En revanche, il semble que d'autres méthodes basées sur la mesure de la diffusion élastique de la lumière et de la réflectivité [Mathis 1993a, Moulin 1996] soient mieux adaptées à la synthèse de diamant CVD et permettent, moyennant souvent une modélisation rigoureuse des phénomènes physiques, d'appréhender les mécanismes de croissance du diamant, depuis les premières étapes relatives à la nucléation jusqu'à l'épaississement des films [Mathis 1993b, Longueville 1996, Bonnot 1998].

Par ailleurs, certains chercheurs se sont tournés vers le développement d'autres méthodes de caractérisation optique in situ, peu coûteuses et faciles à mettre en œuvre du point de vue expérimental et permettant d'étudier entre autres la croissance de diamant CVD. Parmi celles-ci, la pyrométrie interférentielle est une méthode basée sur la simple mesure de la température de l'échantillon en cours de dépôt à l'aide d'un pyromètre monochromatique [Barrat 1995] ou bichromatique [Yin 1997a, Bénédic 2001]. Ainsi, à partir de l'étude du signal fourni par un pyromètre classique, utilisé communément pour le contrôle ou l'étude de la température de divers systèmes en cours de traitement autres que le diamant [Lima 1999, Bertrand 2000], une modélisation

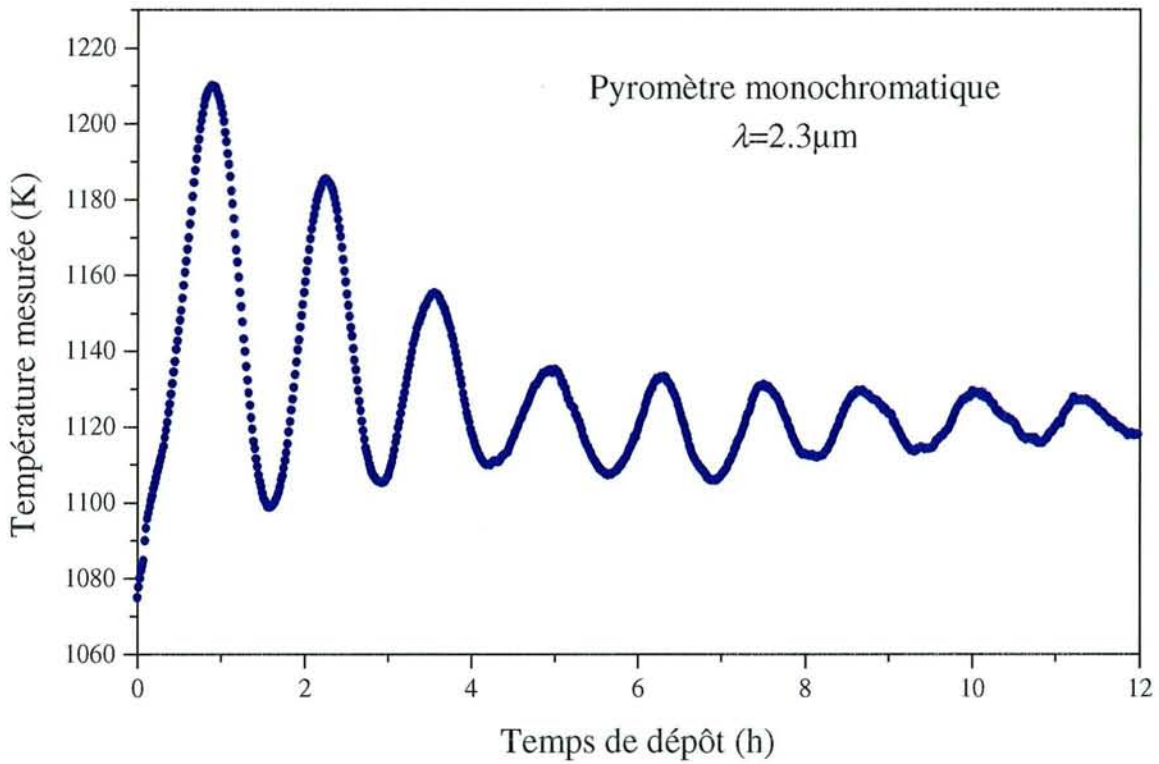


Figure III.3 : Allure de la température de surface mesurée durant la croissance de diamant sur silicium avec un pyromètre monochromatique ($\lambda=2.3\mu\text{m}$).

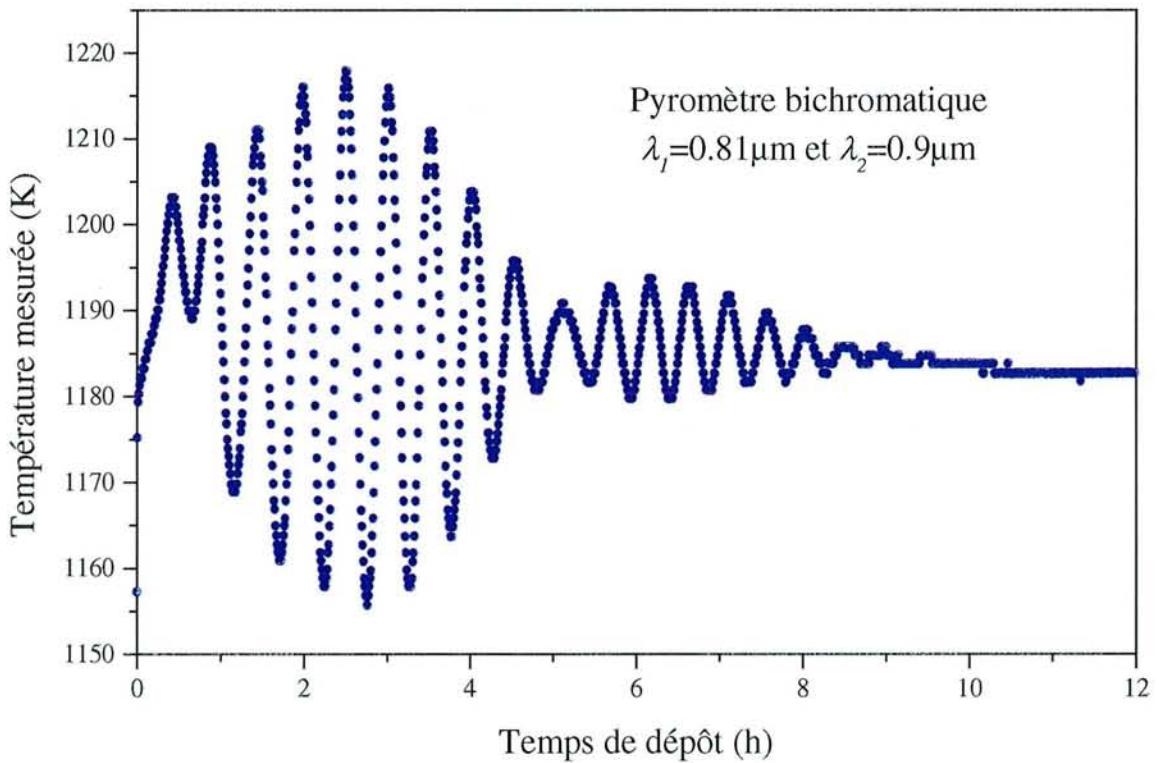


Figure III.4 : Allure de la température de surface mesurée durant la croissance de diamant sur silicium avec un pyromètre bichromatique ($\lambda_1=0.81\mu\text{m}$ et $\lambda_2=0.9\mu\text{m}$).

judicieuse de la température permettra d'estimer par cette technique les propriétés optiques, la vitesse de croissance ou la rugosité de surface d'un matériau en cours de croissance sur un substrat. Notons par ailleurs que certaines techniques d'analyse optique in situ plus complexes reposent sur l'association des méthodes pyrométriques et interférométriques et sont utilisées pour des études autres que la croissance de diamant CVD [Boebel 1995, Kim 1996].

Ainsi, la pyrométrie interférentielle semble être une technique de caractérisation optique in situ à part entière. Elle est de surcroît très simple à mettre techniquement en œuvre sur un réacteur de dépôt puisqu'une grande partie des dispositifs expérimentaux utilise un pyromètre pour mesurer la température de l'échantillon. Elle est de ce fait très attractive. Néanmoins, des divergences subsistent quant à l'interprétation du signal de température mesuré et au choix du pyromètre (monochromatique ou bichromatique) comme nous allons le voir.

III.1.1.3 Approche qualitative de la pyrométrie interférentielle

Le signal collecté par un pyromètre monochromatique dépend de l'émissivité et de la température du corps observé. L'enregistrement de la température de surface, mesurée à l'aide d'un pyromètre monochromatique durant le procédé de croissance de diamant CVD présente des oscillations qui s'amortissent avec l'épaisseur du film en croissance [Snail 1992]. D'une façon générale, la température réelle de la surface étant supposée constante durant le dépôt pour des paramètres expérimentaux stationnaires, les variations de la température mesurée sont attribuées par certains auteurs à la variation d'émissivité du système film/substrat avec l'épaisseur déposée [Pigeat 1986, Barrat 1995, Boebel 1995, Kim 1996]. En effet, nous avons vu que les impuretés codéposées lors de la synthèse de diamant CVD, telles que des phases amorphes, graphitiques ou hydrogénées, peuvent rendre le film absorbant aux longueurs d'onde auxquelles il est habituellement transparent. La figure III.3 présente un enregistrement de la température mesurée avec un pyromètre monochromatique durant la croissance de diamant sur silicium par MPACVD.

Le signal collecté par un pyromètre bichromatique est plus difficile à appréhender en raison de l'utilisation par définition de deux longueurs d'onde proches pour mesurer la température d'un corps émissif. Comme pour le pyromètre monochromatique, la température présente des oscillations, mais ces oscillations sont modulées par une oscillation plus lente, ce qui donne un phénomène de battement dû à la composition des deux longueurs d'onde (figure III.4). Un amortissement de ces oscillations quand le film de diamant s'épaissit est en outre nettement visible.

Dans un premier article, Z. Yin et al. [Yin 1997a] ont modélisé ces oscillations en termes d'interférences des radiations émises par le substrat de silicium se produisant au sein du film de diamant. L'amortissement du signal serait alors dû à une perte d'amplitude de l'onde résultant de la

diffusion de la lumière sur l'interface rugueuse plasma/diamant selon le modèle développé par I. Filinski [Filinski 1972]. L'absorption au sein du film de diamant est alors négligée, tout comme les variations d'émissivité du système film/substrat durant la croissance. Ceci conduit à un modèle non physique où la température mesurée décroît à mesure que le film s'épaissit, jusqu'à atteindre OK pour des films suffisamment épais, si l'on considère que la rugosité augmente avec l'épaisseur. Evidemment, quelle que soit l'étape du dépôt, la température mesurée par le pyromètre est toujours non nulle et tend à se stabiliser à une valeur particulière quand le film s'épaissit.

Dans un second article [Akkerman 1998], les mêmes auteurs introduisent un autre modèle où ils tiennent compte du changement d'émissivité du système pour les deux longueurs d'onde du pyromètre, fonction de l'épaisseur du film et de la rugosité de la face du diamant en croissance. Ce modèle semble donner des résultats satisfaisants puisqu'il permet de lisser correctement les mesures expérimentales de température et d'en déduire l'évolution de la rugosité du diamant avec l'épaisseur. Les valeurs de rugosité obtenues à partir des courbes expérimentales à l'aide de ce modèle ont également été partiellement comparées à des mesures de rugosité par AFM qui ont montré une certaine dispersion des résultats. De plus, ce modèle est basé sur l'hypothèse que le diamant CVD est parfaitement transparent et que l'atténuation du signal est due à la diffusion des radiations par la surface rugueuse du diamant. Pourtant de nombreuses études (§ III.1.1.1) ont montré que les films de diamant CVD présentent souvent une absorption en raison des impuretés et des défauts en présence, intrinsèques au procédé de croissance et qui pourraient être la cause principale de l'amortissement du signal de température.

Le phénomène physique à l'origine de l'amortissement des oscillations de la température mesurée par un pyromètre monochromatique ou bichromatique est donc sujet à discussion. Il semble probable que l'absorption, par le film de diamant partiellement absorbant, des radiations thermiques émises par le substrat et leur diffusion aux interfaces film/substrat et gaz/film, soient toutes deux responsables de l'amortissement du signal. Leur importance dépend alors des longueurs d'onde utilisées et de la topographie des interfaces.

Par ailleurs, dans toutes les études citées précédemment, l'observation pyrométrique se fait toujours suivant la normale à la surface en croissance. Ceci mène au cas le plus simple où la distinction entre les composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique de la lumière émise par le substrat n'apparaît pas. Une transposition des modèles développés pour un angle d'observation du substrat oblique est alors impossible, ce qui est regrettable compte tenu de la complexité de certains dispositifs expérimentaux.

III.1.1.4 Objectifs poursuivis

Nous avons vu au chapitre II que suite aux considérations concernant la fiabilité et la reproductibilité de la mesure de température de l'échantillon pendant le traitement par plasma, nous avons opté pour l'utilisation d'un pyromètre bichromatique infrarouge. De plus, la conception du nouveau réacteur n'autorise une visée pyrométrique de l'échantillon que selon un angle oblique.

Nous proposons donc un modèle permettant de décrire les variations de la température mesurée par un pyromètre infrarouge bichromatique sous un angle d'observation oblique lors de la croissance d'un film supposé légèrement absorbant sur un substrat absorbant. A partir de ce modèle nous montrerons comment le simple enregistrement de la température mesurée par un pyromètre durant la croissance constitue une véritable technique de suivi optique du système film/substrat. Nous étudierons le cas de la croissance d'un film de diamant CVD sur un substrat de silicium afin de nous situer dans les conditions qui nous intéressent particulièrement et de valider le modèle proposé.

III.1.2 Développement du modèle

III.1.2.1 Détermination de la température apparente du système film/substrat

Le modèle que nous développons ici peut s'adapter aux mesures réalisées avec un pyromètre bichromatique ou monochromatique. Bien que ce dernier cas ne nous concerne pas directement, nous choisissons de le traiter parallèlement au cas bichromatique, afin de mettre en évidence les spécificités de ces deux types d'appareil. De plus, la mesure de température à l'aide d'un pyromètre monochromatique permet d'introduire plus simplement les effets physiques mis en jeu par la pyrométrie interférentielle.

III.1.2.1.1 Cas du pyromètre monochromatique

Un pyromètre monochromatique est sensible à la luminance monochromatique $L(\lambda, T)$, c'est-à-dire au flux d'énergie rayonnée par une surface S d'un corps émetteur à la température T , à la longueur d'onde λ et par unité d'angle solide $d\Omega$:

$$L(\lambda, T) = \frac{dP}{d\Omega} \Big|_{\lambda, T} \frac{1}{S} \quad (\text{III.1})$$

où dP est le flux d'énergie en Watts émis par la surface émettrice S et par unité d'angle solide. La loi de Planck permet de décrire parfaitement la relation entre la luminance d'un corps idéal totalement

absorbant, appelé corps noir, et sa température :

$$L(\lambda, T) = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1} \quad (\text{III.2})$$

où $C_1 = 2hc^2 = 1.192 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$ et $C_2 = \frac{hc}{k_B} = 1.43862 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$, c étant la vitesse de la lumière dans le vide, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck.

Par la suite, nous considérerons que les longueurs d'onde utilisées sont inférieures à $1 \mu\text{m}$ (cas de notre pyromètre). L'approximation $\lambda T \ll C_2$ est alors valable et la loi de Planck peut être remplacée par la loi de Wien :

$$L(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} \exp\left(\frac{-C_2}{\lambda T}\right) \quad (\text{III.3})$$

Lorsque le corps étudié est un corps réel, c'est-à-dire un corps qui n'est pas totalement absorbant, la luminance monochromatique doit être corrigée de la façon suivante :

$$L(\lambda, T) = C_1 \varepsilon(\lambda, T) \lambda^{-5} \exp\left(\frac{-C_2}{\lambda T}\right) \quad (\text{III.4})$$

avec $\varepsilon(\lambda, T)$ l'émissivité du matériau, définie comme le rapport de la luminance monochromatique du corps réel à la température T sur la luminance monochromatique du corps noir à cette température. Un pyromètre monochromatique détermine donc la température d'un corps réel à partir de sa luminance monochromatique et de la relation (III.4).

La mesure de la température d'un corps réel à l'aide d'un pyromètre monochromatique présente donc un inconvénient majeur : elle nécessite la connaissance de l'émissivité $\varepsilon(\lambda, T)$ du matériau étudié. Les valeurs de l'émissivité $\varepsilon(\lambda, T)$ pour un matériau donné sont généralement compilées dans la littérature. Néanmoins, une calibration du pyromètre pour déterminer l'émissivité du corps étudié à la température T doit souvent être réalisée en utilisant un autre capteur de température comme par exemple un thermocouple.

Dans le cas du dépôt de diamant sur silicium, la température mesurée par un pyromètre monochromatique évolue avec le temps de manière oscillatoire et l'amplitude de ces oscillations tend à diminuer quand le film devient plus épais. Néanmoins, la température réelle T_r du système film de diamant/substrat de silicium reste constante durant le dépôt quand les conditions expérimentales (puissance, pression, composition du mélange gazeux) sont stabilisées. Le comportement oscillatoire

de la température apparente T_a , mesurée avec le pyromètre peut être attribué à la variation d'émissivité du système quand l'épaisseur du film augmente. Les oscillations observées sont dues aux effets d'interférences 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. Ainsi, lorsque l'épaisseur du film devient plus grande que la profondeur de pénétration du rayonnement émis par le substrat, les radiations peuvent être considérées comme entièrement absorbées par le diamant et l'effet d'interférence s'estompe. On considérera par la suite que le film et le substrat sont en équilibre thermique en raison de la conductivité thermique très élevée du diamant.

L'énergie $L(\lambda, T)$ rayonnée par le système film/substrat doit alors tenir compte des variations d'épaisseur du film en s'exprimant de la façon suivante :

$$L(\lambda, h, T_r) = C_1 \varepsilon^{\text{sys}}(\lambda, h) \lambda^{-5} \exp\left(\frac{-C_2}{\lambda T_r}\right) \quad (\text{III.5})$$

où h est l'épaisseur du film et $\varepsilon^{\text{sys}}(\lambda, h)$ représente l'émissivité effective du système film/substrat à la température réelle T_r . L'équation (III.5) doit donc permettre la détermination de la température réelle T_r du système.

A présent, la température T intervenant dans l'expression de la luminance mesurée par le pyromètre (équation (III.4)) est en fait la température apparente du système film/substrat T_a , qui sera mesurée par le pyromètre :

$$L(\lambda, T_a) = C_1 \varepsilon(\lambda, T_a) \lambda^{-5} \exp\left(\frac{-C_2}{\lambda T_a}\right) \quad (\text{III.6})$$

où $L(\lambda, T_a)$ est l'intensité du flux lumineux reçu par le pyromètre. L'émissivité notée $\varepsilon(\lambda, T_a)$ est celle qu'aurait le système si sa température était T_a et si les variations de luminance étaient seulement dues aux variations de la température du système, c'est-à-dire de T_a , comme dans le cas d'une mesure « classique » de température par un pyromètre monochromatique.

Bien évidemment, l'énergie rayonnée par le système (équation III.5) et celle mesurée par le pyromètre (équation III.6) sont les mêmes bien qu'étant exprimées différemment. En égalisant ces deux équations, on obtient l'expression de la température apparente mesurée par le pyromètre monochromatique :

$$T_a = \frac{1}{\frac{\lambda}{C_2} \ln\left(\frac{\varepsilon(\lambda, T_a)}{\varepsilon^{\text{sys}}(\lambda, h)}\right) + \frac{1}{T_r}} \quad (\text{III.7})$$

III.1.2.1.2 Cas du pyromètre bichromatique

L'originalité et l'intérêt d'un pyromètre bichromatique comme celui utilisé durant nos travaux est de déterminer la température d'un corps réel à partir de la mesure du rapport y de la luminance monochromatique rayonnée par le substrat à deux longueurs connues λ_1 et λ_2 . A partir de l'équation (III.4), on a :

$$y(\lambda_1, \lambda_2, T) = \frac{L(\lambda_1, T)}{L(\lambda_2, T)} = \frac{\varepsilon(\lambda_1, T)}{\varepsilon(\lambda_2, T)} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-5} \exp \left(\frac{C_2}{T} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right) \quad (\text{III.8})$$

Cette relation sera toujours valable pour peu que l'approximation de Wien soit justifiée aux longueurs d'onde utilisées.

De plus, pour λ_1 proche de λ_2 dans le visible ou dans le proche infrarouge, comme c'est le cas pour notre pyromètre bichromatique, la variation d'émissivité sera très faible avec la longueur d'onde (hypothèse du corps gris) et aussi longtemps que l'émissivité à chaque longueur d'onde sera affectée de la même manière avec les variations de température du corps observé, dans le cas des corps réels on pourra écrire :

$$\varepsilon(\lambda_1, T) \approx \varepsilon(\lambda_2, T) \quad (\text{III.9})$$

Si nous considérons la température apparente T_a mesurée par le pyromètre bichromatique, l'équation (III.8) devient :

$$y(\lambda_1, \lambda_2, T_a) = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-5} \exp \left(\frac{C_2}{T_a} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right) \quad (\text{III.10})$$

Dans le cas de la mesure de température sur un corps conventionnel, c'est-à-dire dont l'émissivité ne change par en cours d'observation, la température apparente est indifférenciée de la température réelle du matériau ($T_a = T_r$). La relation (III.10) permet alors de déterminer la température du corps étudié sans connaître les valeurs de l'émissivité à l'une ou l'autre des longueurs d'onde. Une mesure de température est donc réalisable facilement quelles que soient la température et les conditions expérimentales (observation à travers un hublot légèrement absorbant, à travers des fumées etc.). L'équation précédente, correspondant au rapport des luminances monochromatiques reçues par le pyromètre, est en accord parfait avec le rapport des énergies réellement émises par le corps réel.

Comme précédemment, le cas des systèmes plus complexes présentant une variation d'émissivité, comme un film de diamant en cours de croissance sur un substrat de silicium, est plus délicat à traiter. En effet, dans ce cas l'émissivité varie avec l'épaisseur déposée de manière différente pour chaque longueur d'onde, si bien que l'approximation (III.9) n'est plus valable.

L'expression du rapport des luminances monochromatiques rayonnées par le système film/substrat aux deux longueurs d'onde doit se faire en modélisant chacune d'elles avec l'équation (III.5). La relation (III.8) devient alors :

$$y(\lambda_1, \lambda_2, h, T_r) = \frac{\varepsilon^{sys}(\lambda_1, h)}{\varepsilon^{sys}(\lambda_2, h)} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-5} \exp \left(\frac{C_2}{T_r} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \right) \quad (III.11)$$

Comme précédemment, si les énergies rayonnées par le système film/substrat et reçues par le pyromètre ne sont pas modélisées de la même façon, le rapport énergétique doit être le même. En égalisant les relations (III.10) et (III.11), on obtient l'expression de la température apparente mesurée par un pyromètre bichromatique :

$$T_a = \frac{T_o}{\ln \left(\frac{\varepsilon_{\lambda_2}^{sys}(h)}{\varepsilon_{\lambda_1}^{sys}(h)} \right) + \frac{T_o}{T_r}} \quad (III.12)$$

avec $T_o = C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) = 1776\text{K}$ pour $\lambda_1 = 0.81\mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 0.9\mu\text{m}$ et $\varepsilon_{\lambda_i}^{sys}(h) = \varepsilon^{sys}(\lambda_i, h)$.

Cette relation reste valable pour tout procédé de dépôt d'un film sur un substrat, si l'on considère que la variation d'émissivité du système est une fonction de l'épaisseur déposée.

A partir de maintenant, nous considérerons exclusivement la croissance d'un film de diamant sur un substrat de silicium.

La température apparente T_a du système devient la température réelle T_r au début du processus, quand il n'y a pas encore de film de diamant synthétisé ($\varepsilon_{\lambda_i}^{sys}(h=0) = \varepsilon_{\lambda_i}^{Si}$), et à un stade avancé du processus de dépôt, quand le film de diamant, considéré absorbant en raison des défauts produits durant la croissance, est optiquement suffisamment épais ($\varepsilon_{\lambda_i}^{sys}(h \rightarrow \infty) = \varepsilon_{\lambda_i}^{dia}$). Dans les deux cas, nous avons l'égalité suivante :

$$\frac{\varepsilon_{\lambda_2}^{sys}}{\varepsilon_{\lambda_1}^{sys}} = 1 \quad (III.13)$$

Cette égalité est particulièrement bien respectée dans le cas du substrat de silicium comme nous l'avons vu au chapitre II (figure II.12).

III.1.2.2 Détermination de l'émissivité du système film/substrat

L'émissivité effective $\varepsilon_{\lambda}^{sys}$ du système diamant/silicium doit être à présent calculée pour chaque longueur d'onde. Nous allons évaluer **indirectement** l'émissivité du système en utilisant la seconde

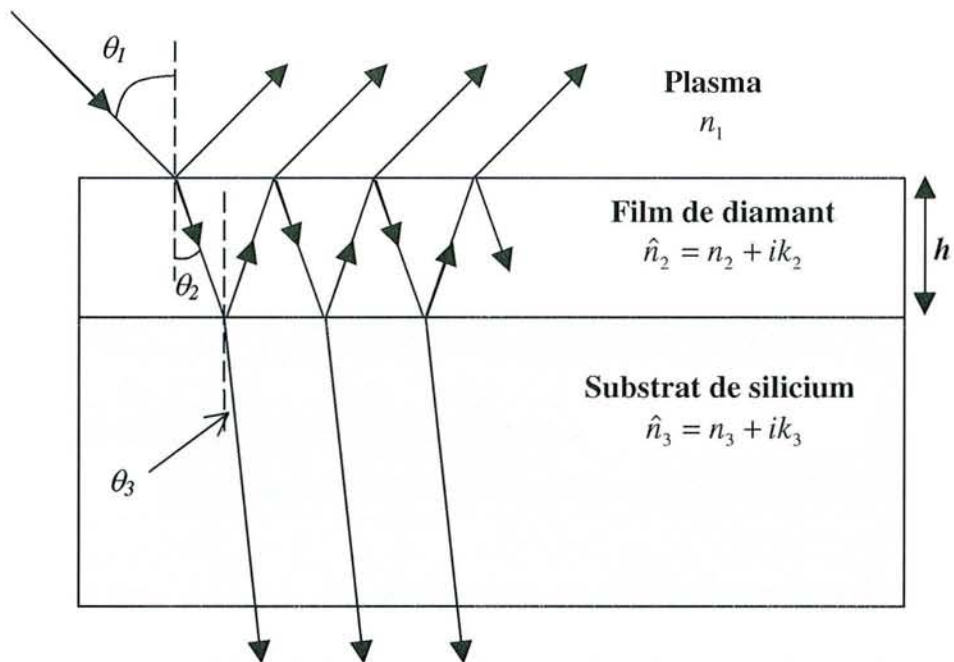


Figure III.5 : Représentation schématique de la réflexion et de la transmission d'une onde lumineuse à travers un système film de diamant/substrat de silicium. Les trois milieux sont supposés homogènes et les interfaces dépourvues de rugosité.

loi de Kirchoff, qui stipule qu'un corps à l'équilibre thermodynamique avec le rayonnement qu'il reçoit n'émet que ce qu'il est capable d'absorber en terme de rayonnement thermique, pour une température T et une longueur d'onde λ . P. Pigeat et al. [Pigeat 1998] ont montré que l'on parvient à la même expression de l'émissivité aussi bien avec cette méthode **indirecte** qu'avec une méthode **directe**. Nous considérerons donc que cette loi est valable pour des systèmes comme le nôtre, qui ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. Le coefficient d'absorption A_{λ}^{sys} du système étudié doit alors être égal à son émissivité $\varepsilon_{\lambda}^{sys}$:

$$A_{\lambda}^{sys} = \varepsilon_{\lambda}^{sys} \quad (III.14)$$

En remplaçant le coefficient d'absorption A_{λ}^{sys} dans l'équation de conservation de l'énergie, nous obtenons l'expression de l'émissivité $\varepsilon_{\lambda}^{sys}$ du système :

$$A_{\lambda}^{sys} + R_{\lambda}^{sys} + T_{\lambda}^{sys} = 1 \Leftrightarrow \varepsilon_{\lambda}^{sys} = 1 - R_{\lambda}^{sys} - T_{\lambda}^{sys} \quad (III.15)$$

où R_{λ}^{sys} et T_{λ}^{sys} sont les facteurs de réflexion et de transmission de l'énergie à travers le système film de diamant/substrat de silicium.

Dans la suite, nous faisons l'hypothèse que les détails topographiques relatifs à la rugosité ont une dimension inférieure aux longueurs d'onde auxquelles nous travaillons ($\lambda_1=0.81\mu\text{m}$ et $\lambda_2=0.9\mu\text{m}$). Nous négligeons donc la rugosité au niveau de l'interface entre le silicium et le diamant et sur la face de diamant en cours de croissance. De plus, les milieux constitués par le diamant et le silicium sont considérés comme homogènes et isotropes.

Les radiations émises par un corps porté à une certaine température sont constituées d'un continuum en longueurs d'onde, d'ondes électromagnétiques non polarisées. A une longueur d'onde particulière λ , la lumière émise peut être considérée comme plane et non polarisée et nous allons supposer une telle onde lumineuse en incidence sur la surface du système film/substrat avec un angle θ_i . Le système diamant/silicium, ainsi que le faisceau lumineux incident, réfléchi et transmis à travers la structure sont représentés schématiquement sur la figure III.5.

Si nous considérons le système décrit précédemment, le substrat de silicium utilisé dans nos expériences, absorbant dans le proche infrarouge, peut être supposé comme totalement opaque aux longueurs d'onde utilisées en raison de sa grande épaisseur (450 μm). Le facteur de transmission intervenant dans l'équation (III.15) est alors négligeable de manière à ce que $T_{\lambda}^{sys} = 0$. L'équation de conservation de l'énergie peut alors s'écrire :

$$\varepsilon_{\lambda}^{sys} = 1 - R_{\lambda}^{sys} \quad (III.16)$$

La réflectivité R_{λ}^{sys} pour chaque longueur d'onde λ intervenant dans la mesure pyrométrique doit être à présent déterminée.

III.1.2.3 Détermination de la réflectivité du système film/substrat

La réflectivité résultante $R_{\lambda}^{\text{sys}}(\alpha_i)$ pour une onde monochromatique polarisée arbitrairement peut s'écrire sous la forme suivante [Born 1970] :

$$R_{\lambda}^{\text{sys}}(\alpha_i) = R_s^{\text{sys}} \sin^2 \alpha_i + R_p^{\text{sys}} \cos^2 \alpha_i \quad (\text{III.17})$$

où R_s^{sys} et R_p^{sys} sont les réflectivités pour les composantes perpendiculaire (s) et parallèle (p) du champ électrique E de l'onde incidente, et α_i est l'angle instantané entre ce vecteur et le plan d'incidence.

La trace du vecteur champ électrique E étant généralement une ellipse, l'énergie moyenne émise par le système, à laquelle le pyromètre est sensible, est alors obtenue en moyennant la réflectivité instantanée $R_{\lambda}^{\text{sys}}(\alpha_i)$ sur toutes les valeurs de α_i (α_i variant de 0 à 2π) :

$$\overline{R_{\lambda}^{\text{sys}}} = \frac{1}{2} (R_s^{\text{sys}} + R_p^{\text{sys}}) \quad (\text{III.18})$$

Cette relation transcrit le fait que nous aurons affaire à une émission isotrope et équiprobable de la lumière par le système, sans polarisation préférentielle.

Les réflectivités R_s^{sys} et R_p^{sys} pour les deux composantes du champ électrique doivent être alors calculées.

Dans la suite, nous adoptons les notations suivantes pour les indices optiques des trois milieux intervenant dans le calcul des réflectivités (figure III.5) :

n_1 est l'indice réel du plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ou $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-H}_2$ en contact avec le système film/substrat, supposé optiquement mince (milieu 1)

$\hat{n}_2 = n_2 + ik_2 = n_2(1 + i\kappa_2)$ est l'indice complexe de la couche de diamant d'épaisseur h (milieu 2), avec n_2 l'indice réel et k_2 le coefficient d'extinction

$\hat{n}_3 = n_3 + ik_3 = n_3(1 + i\kappa_3)$ est l'indice complexe du substrat de silicium d'épaisseur supposée optiquement infinie (milieu 3), avec n_3 l'indice réel et k_3 le coefficient d'extinction.

L'angle d'incidence est θ_1 et les angles de réfraction au niveau des deux interfaces sont notés θ_2 et θ_3 .

Les lois de la réfraction de Snell-Descartes permettent d'écrire :

$$\hat{n}_m \sin \theta_m = \hat{n}_n \sin \theta_n \quad (\text{III.19})$$

avec $(m,n) = (1,2), (2,3)$ et $(1,3)$ pour tenir compte de la réfraction sur les deux interfaces.

Par commodité nous pouvons écrire :

$$\hat{n}_m \cos \theta_m = u_m + iv_m \quad (\text{III.20})$$

avec $m = 2$ pour la couche de diamant et $m = 3$ pour le substrat de silicium.

Les relations (III.19) et (III.20) permettent de déterminer les couples (u_m, v_m) pour $m=2$ et $m=3$ en arrivant aux équations suivantes :

$$2u_m^2 = n_m^2(1 - \kappa_m^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 + \left((n_m^2(1 - \kappa_m^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^2 + 4n_m^4 \kappa_m^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.21})$$

et

$$2v_m^2 = -n_m^2(1 - \kappa_m^2) + n_1^2 \sin^2 \theta_1 + \left((n_m^2(1 - \kappa_m^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^2 + 4n_m^4 \kappa_m^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.22})$$

Les réflectivités Rs_λ^{sys} et Rp_λ^{sys} sont données par :

$$Rs_\lambda^{\text{sys}} = rs_\lambda^{\text{sys}} \cdot rs_\lambda^{\text{sys}*} \quad \text{et} \quad Rp_\lambda^{\text{sys}} = rp_\lambda^{\text{sys}} \cdot rp_\lambda^{\text{sys}*} \quad (\text{III.23})$$

avec rs_λ^{sys} , rp_λ^{sys} les coefficients globaux de réflexion des champs électriques associés aux composantes s et p sur le système film/substrat et $rs_\lambda^{\text{sys}*}$, $rp_\lambda^{\text{sys}*}$ leur complexe conjugué.

Les coefficients rs_λ^{sys} et rp_λ^{sys} sont donnés, dans le cas de la réflexion sur un système film/substrat, par les relations suivantes [Born 1970] :

$$rs_\lambda^{\text{sys}} = \frac{rs_{12} + rs_{23} \exp(i\phi_\lambda)}{1 + rs_{12} rs_{23} \exp(i\phi_\lambda)} \quad (\text{III.24})$$

et

$$rp_\lambda^{\text{sys}} = \frac{rp_{12} + rp_{23} \exp(i\phi_\lambda)}{1 + rp_{12} rp_{23} \exp(i\phi_\lambda)} \quad (\text{III.25})$$

où $(rs_{12}$ et $rs_{23})$ et $(rp_{12}$ et $rp_{23})$ sont respectivement les coefficients de réflexion de Fresnel des composantes s et p du champ électrique incident sur les deux interfaces plasma/diamant et diamant/silicium :

$$rs_{mn} = \frac{\hat{n}_m \cos \theta_m - \hat{n}_n \cos \theta_n}{\hat{n}_m \cos \theta_m + \hat{n}_n \cos \theta_n} \quad (\text{III.26})$$

et

$$rp_{mn} = \frac{\frac{\cos \theta_m}{\hat{n}_m} - \frac{\cos \theta_n}{\hat{n}_n}}{\frac{\cos \theta_m}{\hat{n}_m} + \frac{\cos \theta_n}{\hat{n}_n}} \quad (\text{III.27})$$

avec $(m,n) = (1,2)$ et $(2,3)$.

ϕ_λ est la différence de phase entre deux rayons lumineux successifs, fonction de l'épaisseur h :

$$\phi_\lambda = \frac{4\pi}{\lambda} h \hat{n}_2 \cos \theta_2 = \eta_\lambda \cdot (u_2 + iv_2) \quad (\text{III.28})$$

avec $\eta_\lambda = \frac{4\pi}{\lambda} h$.

Les réflectivités Rs_λ^{sys} et Rp_λ^{sys} sont alors déduites à partir des équations (III.23) à (III.25) :

$$Rs_\lambda^{\text{sys}} = \frac{|rs_{12}|^2 + rs_{12}rs_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rs_{12}^*rs_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rs_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))}{1 + rs_{12}^*rs_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rs_{12}rs_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rs_{12}|^2 |rs_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))} \quad (\text{III.29})$$

et

$$Rp_\lambda^{\text{sys}} = \frac{|rp_{12}|^2 + rp_{12}rp_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rp_{12}^*rp_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rp_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))}{1 + rp_{12}^*rp_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rp_{12}rp_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rp_{12}|^2 |rp_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))} \quad (\text{III.30})$$

qui peuvent se mettre sous la forme suivante à l'aide des relations (III.20) et (III.26) à (III.28) :

$$Rs_\lambda^{\text{sys}} = \frac{(Xs^2 + Ys^2) \exp(v_2 \eta_\lambda) + (Zs^2 + Ws^2) \exp(-v_2 \eta_\lambda) + As \cos(u_2 \eta_\lambda) + Bs \sin(u_2 \eta_\lambda)}{\exp(v_2 \eta_\lambda) + (Xs^2 + Ys^2)(Zs^2 + Ws^2) \exp(-v_2 \eta_\lambda) + Cs \cos(u_2 \eta_\lambda) + Ds \sin(u_2 \eta_\lambda)} \quad (\text{III.31})$$

et

$$Rp_\lambda^{\text{sys}} = \frac{(Xp^2 + Yp^2) \exp(v_2 \eta_\lambda) + (Zp^2 + Wp^2) \exp(-v_2 \eta_\lambda) + Ap \cos(u_2 \eta_\lambda) + Bp \sin(u_2 \eta_\lambda)}{\exp(v_2 \eta_\lambda) + (Xp^2 + Yp^2)(Zp^2 + Wp^2) \exp(-v_2 \eta_\lambda) + Cp \cos(u_2 \eta_\lambda) + Dp \sin(u_2 \eta_\lambda)} \quad (\text{III.32})$$

Les expressions des coefficients X_j , Y_j , Z_j , W_j , A_j , B_j , C_j et D_j ($j=s$ ou p) fonctions des constantes optiques des trois milieux et de l'angle d'incidence, sont données dans l'annexe.

Remarque : les conventions utilisées ici pour exprimer l'indice complexe d'un milieu en fonction de son indice réel et de son coefficient d'extinction ($\hat{n} = n + ik$), et pour exprimer le terme de déphasage entre deux rayons consécutifs ($\exp(i\phi_\lambda)$) peuvent surprendre à première vue, puisqu'elles sont assez inhabituelles. Elles ont été inspirées du livre *Principles of Optics* [Born 1970] et conduisent aux mêmes résultats que les conventions habituelles ($\hat{n} = n - ik$ et $\exp(-i\phi_\lambda)$) puisque nous nous intéressons aux réflectivités des champs électriques associés aux composantes s et p et

non aux coefficients de réflexion de ces deux composantes.

III.1.2.4 Expression finale de la température apparente mesurée par le pyromètre

III.1.2.4.1 Cas du pyromètre monochromatique

La température apparente du système film de diamant/substrat de silicium, mesurée par un pyromètre monochromatique fonctionnant à une longueur d'onde λ sous incidence oblique, peut se mettre sous la forme suivante en vertu des relations (III.7), (III.16) et (III.18) :

$$T_a = \frac{1}{\frac{\lambda}{C_2} \ln \left(\frac{\varepsilon(\lambda, T_a)}{1 - \frac{1}{2} (R_s^{\text{sys}} + R_p^{\text{sys}})} \right) + \frac{1}{T_r}} \quad (\text{III.33})$$

les réflectivités R_s^{sys} et R_p^{sys} pour les composantes s et p du champ électrique de l'onde incidente étant données par les équations (III.31) et (III.32).

III.1.2.4.2 Cas du pyromètre bichromatique

Finalement, la température apparente du système film de diamant/substrat de silicium, mesurée par un pyromètre bichromatique fonctionnant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 sous incidence oblique, peut se mettre sous la forme suivante en vertu des relations (III.12), (III.16) et (III.18) :

$$T_a = \frac{T_o}{\ln \left(\frac{1 - \frac{1}{2} (R_s^{\text{sys}}_{\lambda_2} + R_p^{\text{sys}}_{\lambda_2})}{1 - \frac{1}{2} (R_s^{\text{sys}}_{\lambda_1} + R_p^{\text{sys}}_{\lambda_1})} \right) + \frac{T_o}{T_r}} \quad (\text{III.34})$$

les réflectivités R_s^{sys} et R_p^{sys} pour les composantes s et p du champ électrique de l'onde incidente aux deux longueurs d'onde étant données par les équations (III.31) et (III.32).

La mesure de température par le pyromètre bichromatique nous concerne directement puisque c'est principalement avec cet appareil que nous mesurons la température de nos échantillons lors de la croissance des films de diamant. La suite de notre étude traitera donc exclusivement le cas du pyromètre bichromatique.

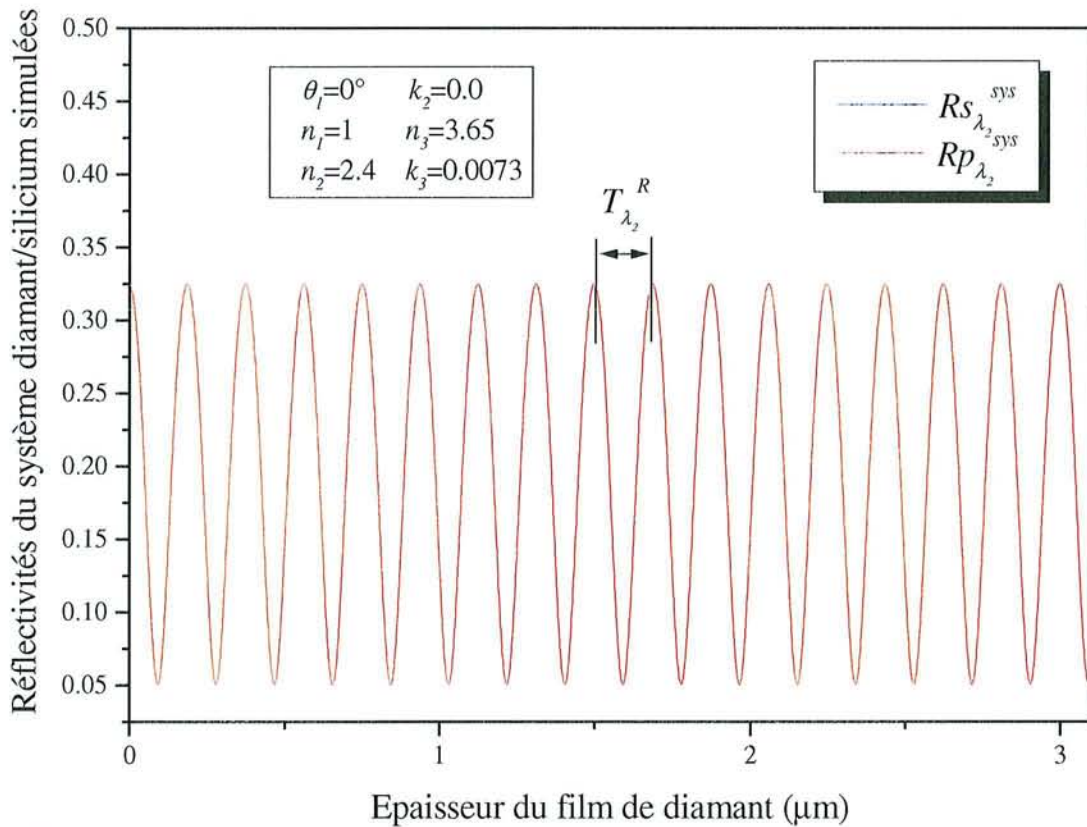


Figure III.6 : Réflectivités du système diamant/silicium en fonction de l'épaisseur du film de diamant, simulées pour $\lambda_2=0.9\mu\text{m}$ et $k_2=0$. Les deux courbes $Rs_{\lambda_2}^{\text{sys}}$ (courbe bleue) et $Rp_{\lambda_2}^{\text{sys}}$ (courbe rouge) correspondant respectivement aux réflectivités pour les polarisations s et p sont confondues à incidence normale ; $T_{\lambda_2}^R$ est la période du signal.

III.1.3 Analyse des résultats théoriques fournis par le modèle

III.1.3.1 Réflectivités s et p

La figure III.6 présente les variations des réflectivités s et p avec l'épaisseur du film de diamant pour la longueur d'onde $\lambda_2=0.9\mu\text{m}$ et pour une incidence normale, c'est-à-dire $\theta_1=0^\circ$. Les paramètres conduisant à la courbe théorique sont précisés sur la figure.

Les valeurs des constantes optiques de chaque milieu à cette longueur d'onde proviennent de la littérature ([Jellison 1992] pour le silicium et [Edwards 1985] pour l'indice de réfraction réel du diamant naturel, la valeur $n_1=1$ pour l'indice optique du plasma étant justifiée plus loin). En ce qui concerne le coefficient d'extinction k_2 du diamant, sa valeur a été intentionnellement choisie égale à zéro pour se placer dans le cas de la croissance d'un film parfaitement transparent (cas idéal). On observe alors que sous incidence normale, la distinction entre les composantes s et p du champ électrique de l'onde incidente n'existe plus et que les deux réflectivités sont confondues. De plus, en l'absence de phénomènes d'absorption dans le film de diamant, le signal oscille en raison du processus d'interférences se produisant dans la couche de diamant, avec la même amplitude quelle que soit l'épaisseur déposée. La période des oscillations est donnée intuitivement par (relations (III.31) et (III.32)) :

$$T_{\lambda_2}^R = \frac{\lambda_2}{2u_2} \quad (\text{III.35})$$

De manière à faire ressortir l'influence de l'absorption dans le film de diamant CVD (cas réel) et à montrer la différence de comportement des composantes s et p du champ électrique de l'onde incidente quand l'incidence n'est pas suivant la normale à la surface, nous avons tracé les réflectivités $Rs_{\lambda_2}^{\text{sys}}$ et $Rp_{\lambda_2}^{\text{sys}}$ pour un angle d'incidence $\theta_1=45^\circ$ et un coefficient d'extinction du diamant $k_2=0.072$. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.7. Nous constatons que les valeurs de la réflectivité $Rp_{\lambda_2}^{\text{sys}}$ sont inférieures à celles de la réflectivité $Rs_{\lambda_2}^{\text{sys}}$, ce qui s'explique par la plus grande sensibilité de la composante p du champ électrique aux phénomènes d'absorption [Mc Intyre 1971]. De plus, les deux réflectivités présentent des oscillations qui s'amortissent quand le film de diamant s'épaissit en raison de l'absorption qui existe à présent dans la couche de diamant. La période $T_{\lambda_2}^R$ reste sensiblement la même que précédemment car k_2 reste petit devant n_2 dans l'expression de u_2 , mais il convient de parler à présent de pseudo-période.

La figure III.7 montre également les valeurs de la réflectivité Rp^{Si} et Rs^{Si} du substrat de

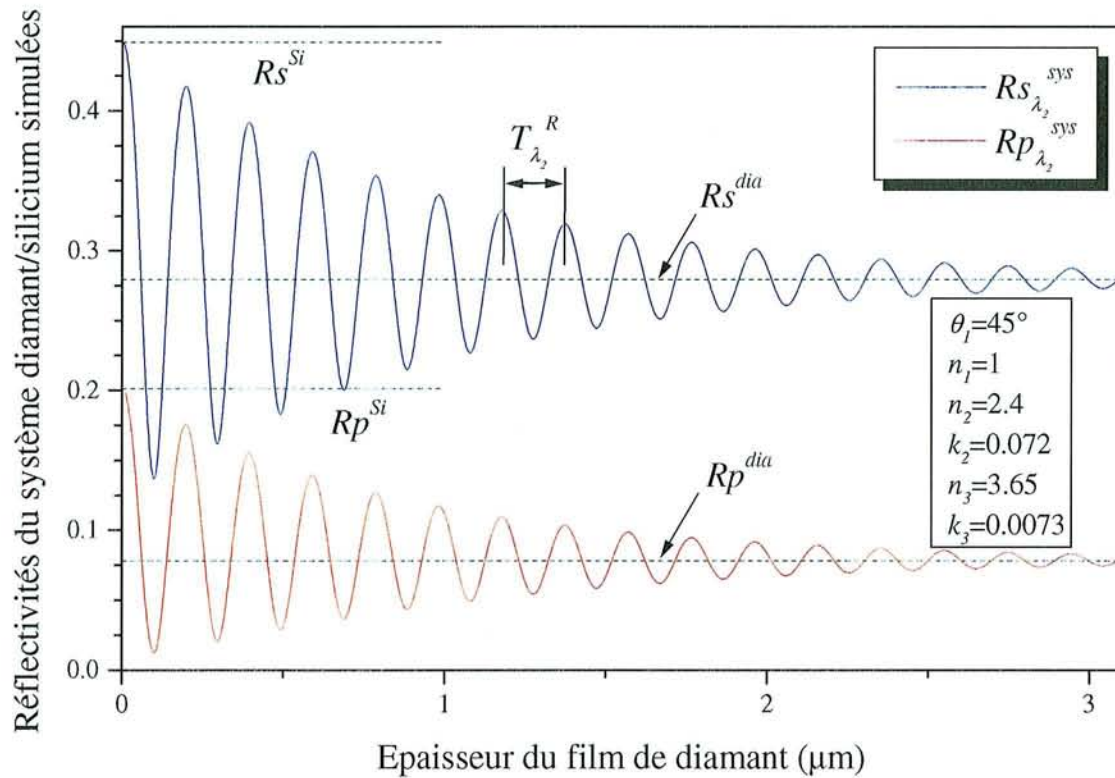


Figure III.7 : Réflectivités du système diamant/silicium en fonction de l'épaisseur du film de diamant, simulées pour $\lambda_2=0.9\mu\text{m}$ et $k_2=0.072$. $R_{s_{\lambda_2}^{sys}}$ (courbe bleue) et $R_{p_{\lambda_2}^{sys}}$ (courbe rouge) sont respectivement les réflectivités pour les polarisations s et p et $T_{\lambda_2}^R$ est la pseudo-période des deux signaux ; $R_{s^{Si}}$ et $R_{p^{Si}}$ sont les valeurs de réflectivité du substrat de silicium, $R_{s^{dia}}$ et $R_{p^{dia}}$ sont les valeurs de réflectivité du film de diamant.

silicium quand l'épaisseur de diamant est nulle :

$$Rp_{\lambda_2}^{sys}(h=0) = Rp^{Si} = Zp^2 + Wp^2 \quad (\text{III.36})$$

$$Rs_{\lambda_2}^{sys}(h=0) = Rs^{Si} = Zs^2 + Ws^2 \quad (\text{III.37})$$

De même chaque oscillation tend à s'amortir à une valeur limite correspondant aux réflectivités du film de diamant seul Rp^{dia} et Rs^{dia} quand l'épaisseur de diamant est suffisante :

$$Rp_{\lambda_2}^{sys}(h \rightarrow \infty) = Rp^{dia} = Xp^2 + Yp^2 \quad (\text{III.38})$$

$$Rs_{\lambda_2}^{sys}(h \rightarrow \infty) = Rs^{dia} = Xs^2 + Ys^2 \quad (\text{III.39})$$

Dans ces deux cas extrêmes, le facteur de phase disparaît et les effets d'interférence n'apparaissent plus.

III.1.3.2 Emissivité oblique à λ_1 et λ_2

Connaissant les réflectivités s et p à λ_1 et λ_2 , nous pouvons tracer les émissivités obliques correspondantes pour chaque longueur d'onde. La figure III.8 présente les courbes d'émissivité à λ_1 et λ_2 pour $\theta_i=45^\circ$ en fonction de l'épaisseur de diamant déposée, avec les mêmes paramètres que la figure III.7.

Chaque émissivité présente des oscillations et les pseudo-périodes d'épaisseur associées à chaque longueur d'onde λ_1 et λ_2 sont différentes et peuvent se mettre sous la forme suivante :

$$T_{\lambda_k}^\varepsilon = \frac{\lambda_k}{2u_2} \quad (\text{III.40})$$

avec $k=1$ et $k=2$ pour les deux longueurs d'onde.

De la même manière que précédemment, nous constatons sur la figure que l'émissivité du système au début du procédé de croissance correspond à l'émissivité du substrat de silicium :

$$\varepsilon^{sys}(h=0) = \varepsilon^{Si} = 1 - \frac{1}{2}(Rp^{Si} + Rs^{Si}) = 1 - \frac{1}{2}(Zp^2 + Wp^2 + Zs^2 + Ws^2) \quad (\text{III.41})$$

De même, les émissivités du système pour λ_1 et λ_2 convergent vers celles du diamant quand l'épaisseur du film est assez importante pour que les effets d'interférence n'apparaissent plus en raison de l'absorption :

$$\varepsilon^{sys}(h \rightarrow \infty) = \varepsilon^{dia} = 1 - \frac{1}{2}(Rp^{dia} + Rs^{dia}) = 1 - \frac{1}{2}(Xp^2 + Yp^2 + Xs^2 + Ys^2) \quad (\text{III.42})$$

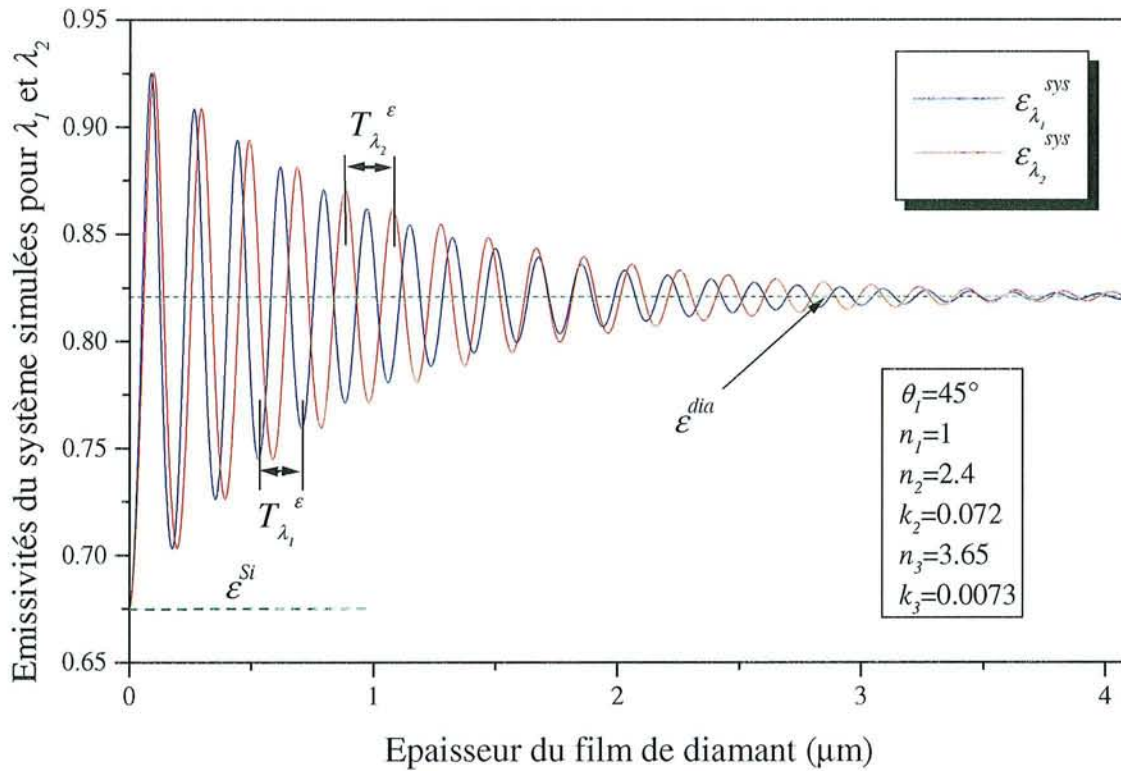


Figure III.8 : Emissivités $\varepsilon_{\lambda_1}^{sys}$ et $\varepsilon_{\lambda_2}^{sys}$ du système diamant/silicium en fonction de l'épaisseur du film de diamant, simulées pour $\lambda_1=0.81\mu\text{m}$ (courbe bleue) et $\lambda_2=0.9\mu\text{m}$ (courbe rouge) ; $T_{\lambda_1}^\varepsilon$ et $T_{\lambda_2}^\varepsilon$ sont les pseudo-périodes correspondantes, ε^{Si} et ε^{dia} sont les valeurs de l'émissivité quand $h=0$ et $h \rightarrow \infty$.

L'émissivité oblique d'un milieu peut donc être évaluée numériquement par les formules (III.41) et (III.42), connaissant ses constantes optiques et celles du milieu supérieur.

III.1.3.3 Température apparente du système mesurée par le pyromètre bichromatique

La température apparente simulée T_a du système film/substrat, qui aurait pu être mesurée par le pyromètre bichromatique est présentée sur la figure III.9 pour deux valeurs de k_2 , les autres paramètres restant inchangés par rapport à la figure III.8. Nous constatons que les fluctuations de température quand le film de diamant est totalement transparent ($k_2=0$, courbe bleue) sont uniquement dues à l'interaction entre les deux émissivités dépendant des deux longueurs d'onde. Les deux pseudo-périodes d'épaisseur intervenant dans ces émissivités (équation (III.40)) induisent ainsi un battement dans les variations de la température apparente.

Quand le film devient absorbant ($k_2=0.072$, courbe rouge), l'amplitude des oscillations diminue avec l'épaississement du film, alors que la température réelle T_r du système reste inchangée pendant le dépôt. Ceci est dû au fait que les radiations émises initialement par le substrat de silicium ($T_a=T_r$ au commencement du dépôt) sont totalement absorbées par le film de diamant devenu assez épais, qui devient alors le seul corps émissif observable par le pyromètre, à la même température T_r que le silicium ($T_a=T_r$).

Considérant la composition de deux longueurs d'onde très proches, la pseudo-période des oscillations rapides de la température apparente (période courte) peut être estimée par :

$$T_c = \frac{1}{u_2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 + \lambda_1)} \quad (\text{III.43})$$

L'enveloppe de ces petites oscillations correspond à une oscillation de période plus lente :

$$T_b = \frac{1}{2u_2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (\text{III.44})$$

Ces relations sont en fait des relations approchées.

Il convient d'être attentif au fait que le phénomène de battement, avec ou sans amortissement, provoque sur le signal de température apparente théorique, un changement de la période courte T_c au voisinage de la période de modulation T_b , et plus généralement au voisinage des épaisseurs multiples entiers de T_b . La relation (III.43) permet en réalité d'estimer convenablement la période des oscillations rapides en dehors du voisinage de ces épaisseurs $h_k = k \cdot T_b$ ($k=0, 1, 2, \dots$).

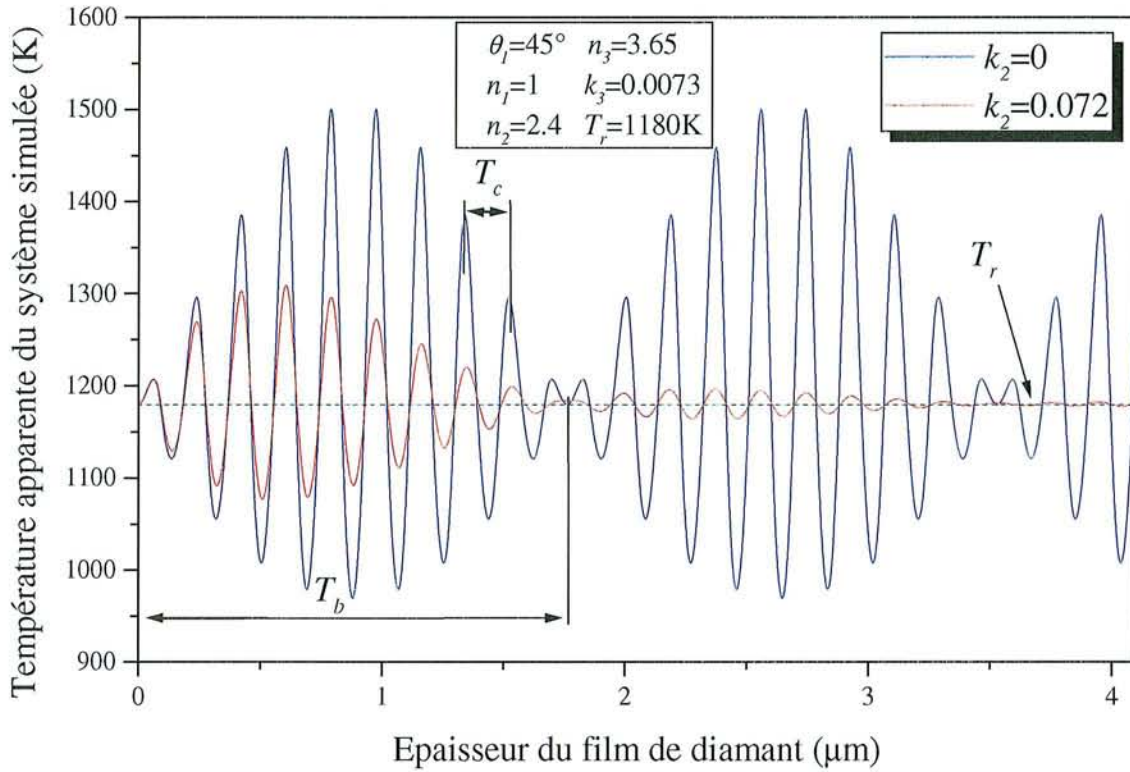


Figure III.9 : Température apparente du système diamant/silicium, simulée pour le pyromètre bichromatique fonctionnant à 0.81 et 0.9 μm , avec $k_2=0$ (courbe bleue) et $k_2=0.072$ (courbe rouge) ; T_c est la période des oscillations courtes, T_b est la période de modulation et T_r est la température réelle du système.

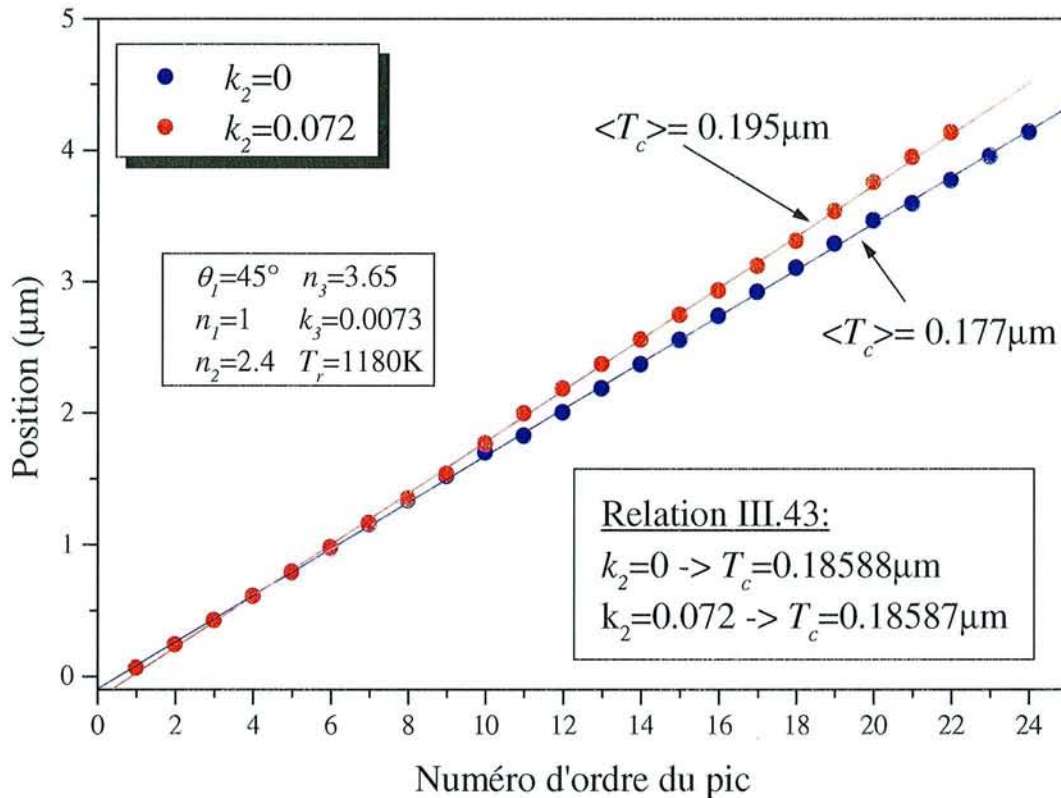


Figure III.10 : Position des pics de l'enveloppe supérieure de la température apparente pour $k_2=0$ (courbe bleue) et $k_2=0.072$ (courbe rouge). Les périodes courtes correspondantes, calculées à partir des régressions linéaires ($\langle T_c \rangle$) et de la relation (III.43) (T_c), sont précisées.

De plus, l'amortissement de la température apparente dû à l'absorption au sein du film de diamant ($k_2 \neq 0$) produit une déformation du signal au voisinage de T_b , de telle sorte que le dernier pic de la première période de modulation et le premier pic de la seconde période de modulation deviennent difficilement discernables. Quand l'amortissement devient assez important, on observe la disparition de ces deux pics au profit d'un seul centré sur T_b (figure III.9 courbe rouge, $k_2 = 0.072$). Ce phénomène se généralise pour les multiples entiers de la période de modulation $h_k = k \cdot T_b$. Une erreur sera donc faite sur la mesure de la période et sur la détermination du nombre de pics de part et d'autre de T_b .

La figure III.10 présente la position des pics de l'enveloppe supérieure des deux courbes de la figure III.9 pour $k_2=0$ (courbe bleue) et $k_2=0.072$ (courbe rouge), en fonction de leur numéro d'ordre. En première approximation, on observe une dépendance linéaire de la position des pics avec leur numéro d'ordre. La courbe avec amortissement montre deux pics manquants par rapport à la courbe sans amortissement en raison du phénomène de convolution au voisinage de T_b et $2T_b$ expliqué plus haut. On remarque également que la période courte moyenne $\langle T_c \rangle$, calculée à partir de la pente de chaque régression linéaire est légèrement différente de la période T_c calculée à l'aide de la relation (III.43) (voir figure III.10) pour les deux courbes. Nous remarquons en revanche que la valeur de T_c calculée est la même pour les deux valeurs de k_2 à $10^{-5} \mu\text{m}$ près, ce qui montre la faible influence de k_2 sur la valeur théorique de u_2 et donc sur la période T_c des oscillations. Les pseudo-périodes d'épaisseur T_c et T_b pourront donc être approximativement considérées indépendantes des effets d'absorption tant que le coefficient d'extinction du diamant restera faible comparativement à son indice réel de réfraction (relation (III.21)).

La figure III.11 montre l'allure de la pseudo-période d'épaisseur T_c mesurée entre deux pics consécutifs de l'enveloppe supérieure, en fonction de son numéro d'ordre pour les deux coefficients d'extinction $k_2=0$ (courbe bleue) et $k_2=0.072$ (courbe rouge). Pour la courbe sans amortissement, nous observons sans ambiguïté la variation de la période T_c au voisinage des épaisseurs T_b et $2T_b$ et nous constatons qu'en-dehors de ce domaine d'épaisseurs, T_c est constante et très proche de la valeur calculée à partir de la formule (III.43). En ce qui concerne la courbe avec amortissement, l'erreur sur le comptage des pics, provoquée par la convolution des deux pics au voisinage de T_b et $2T_b$, entraîne une augmentation de la période à cet endroit ainsi qu'un décalage de la position hypothétique de T_b par rapport à la courbe sans amortissement. En-dehors de ce domaine d'épaisseur, la période est à peu près constante et reste proche de la valeur théorique donnée par la relation (III.43). Ces variations de la période courte T_c au voisinage des multiples entiers de la période de modulation T_b expliquent pour les deux courbes la légère différence entre la valeur moyenne calculée à partir de la

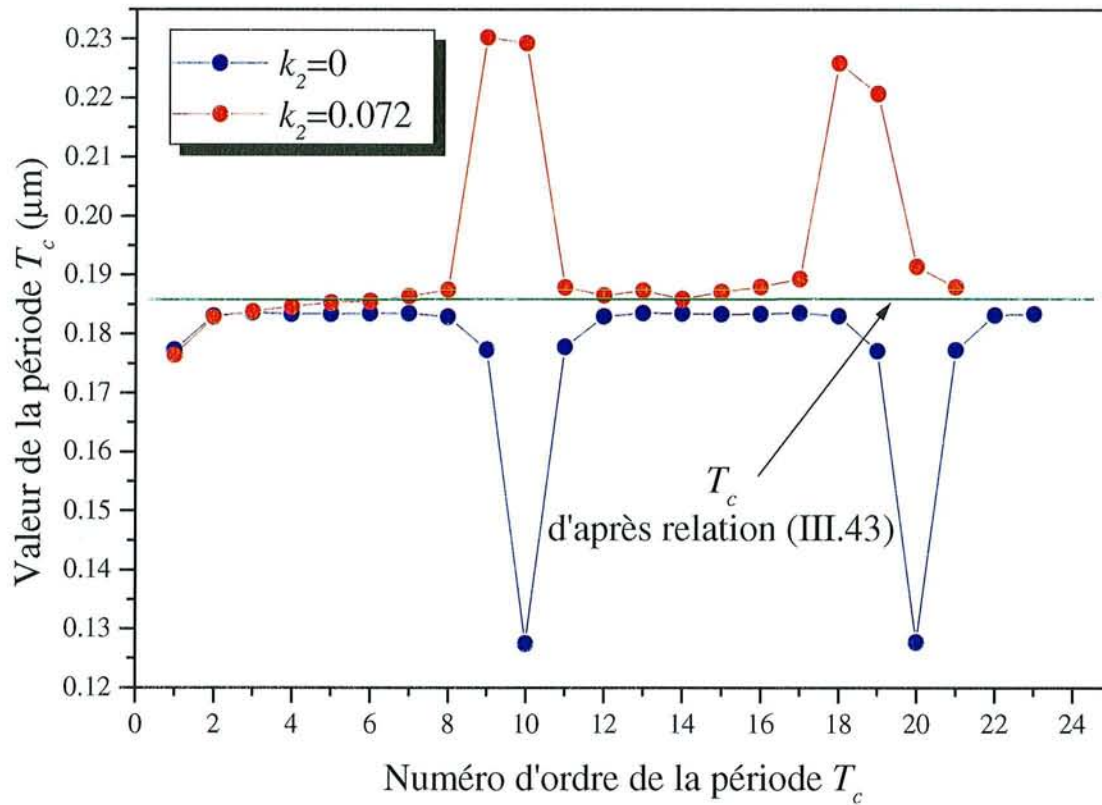


Figure III.11 : Evolution de la période courte T_c des oscillations de la température apparente, mesurée entre deux pics consécutifs de l'enveloppe supérieure pour $k_2=0$ (courbe bleue) et $k_2=0.072$ (courbe rouge).

pente de la droite de régression linéaire (figure III.10) et la valeur fournie par la relation (III.43).

Ces notions relativement complexes seront à prendre en compte de manière rigoureuse, au niveau de l'interprétation des courbes de température apparente obtenues expérimentalement durant la croissance de diamant. Retenons toutefois que la relation (III.43) est une bonne approximation pour exprimer la pseudo-période T_c en-dehors du voisinage des multiples entiers de T_b . De surcroît, la relation (III.44) permettra de calculer la période de modulation de ces oscillations.

III.1.4 Détermination des paramètres intervenant dans le modèle

III.1.4.1 Choix des paramètres à déterminer

Les paramètres inconnus qui interviennent dans le modèle de la température apparente mesurée par le pyromètre bichromatique peuvent être obtenus en minimisant l'erreur moyenne au carré χ^2 entre la température T_a mesurée expérimentalement et la température théorique T_{th} fournie par le modèle :

$$\chi^2 = \frac{1}{N - M - 1} \cdot \sum_{i=1}^N (T_a^i - T_{th}(n_2, k_2, n_3, k_3, T_r, \nu, t_o))^2 \quad (\text{III.45})$$

où N et M sont respectivement le nombre de points expérimentaux et le nombre de paramètres à déterminer. L'algorithme de Levenberg-Marquardt [Press 1996] peut être utilisé pour trouver les valeurs des paramètres qui minimisent l'erreur χ^2 . Par la suite, nous justifions la nature des différents paramètres intervenant dans la relation (III.45).

Nous avons vu que la température apparente théorique, fonction de l'épaisseur déposée, dépend des constantes optiques des trois milieux mis en jeu et de l'angle d'observation (angle d'incidence).

Pour simplifier la procédure de lissage, nous considérons que le milieu 1 (le plasma) a les propriétés du vide, c'est-à-dire qu'il n'est pas absorbant et que son indice de réfraction est réel tel que $n_1 \approx 1$. En effet, si nous considérons que l'effet des collisions et du champ magnétique de l'onde considérée sont négligeables, dans l'approximation des plasmas froids l'indice de réfraction du plasma s'écrit pour une onde électromagnétique de fréquence élevée [Quémada 1968] :

$$n_1 = \sqrt{1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}} \quad (\text{III.46})$$

où ω est la pulsation de l'onde et ω_{pe} est la pulsation plasma électronique telle que :

$$\omega_{pe}^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (\text{III.47})$$

avec n_e la densité électronique, m_e la masse de l'électron, e la charge électrique de l'électron et ϵ_0 la permittivité électrique du vide. Les densités électroniques rencontrées dans notre type de plasma étant de l'ordre de 10^{11} à 10^{13}cm^{-3} (ω_{pe} de 10^{10} à $10^{11} \text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) [Chatei 1997a], et l'onde dont nous considérons la propagation possédant une longueur d'onde dans le proche infrarouge (0.81 ou $0.9 \mu\text{m}$, soit ω de l'ordre de $10^{15} \text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), nous aurons alors :

$$\frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2} \ll 1 \quad (\text{III.48})$$

et donc $n_1 \approx 1$.

Par ailleurs, nous avons vérifié par spectroscopie optique d'émission que les plasmas de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ou $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ n'interfèrent pas en termes d'absorption ou d'émission avec le rayonnement émis par le système diamant/silicium dans les conditions de dépôt, c'est-à-dire sans addition d'argon dans la phase gazeuse.

D'autre part l'angle de visée du pyromètre par rapport à la surface de l'échantillon étant connu dans notre configuration expérimentale, nous prendrons $\theta_I = 45^\circ$.

Les paramètres recherchés sont alors les constantes optiques du film de diamant n_2, k_2 , celles du substrat de silicium n_3, k_3 , la température réelle de l'échantillon T_r , la vitesse de croissance v et le temps d'induction t_o . Les deux derniers paramètres décrivent la dépendance linéaire de l'épaisseur du film de diamant avec le temps de dépôt que nous avons observée [Assouar 2000] dans nos conditions de dépôt :

$$h(t) = v \cdot (t - t_o) \quad (\text{III.49})$$

où $h(t)$ est l'épaisseur instantanée du film de diamant déposé. Nous considérons alors que ce modèle de croissance couche par couche est valable à partir de l'instant t_o , mesuré à partir de l'introduction des gaz réactifs dans l'enceinte de dépôt. Ce temps t_o correspond à la période d'incubation et doit être interprété en termes de nucléation (densité, taille, géométrie des germes de diamant) comme l'ont déjà reporté Barrat et al. [Barrat 1995, Barrat 1997].

Ces différents arguments justifient les paramètres qui interviennent dans l'expression de l'erreur χ^2 (relation III.45).

L'algorithme de Levenberg-Marquardt requiert des valeurs initiales des paramètres proches de la solution, de manière à éviter la convergence locale et à atteindre rapidement le minimum global. Par

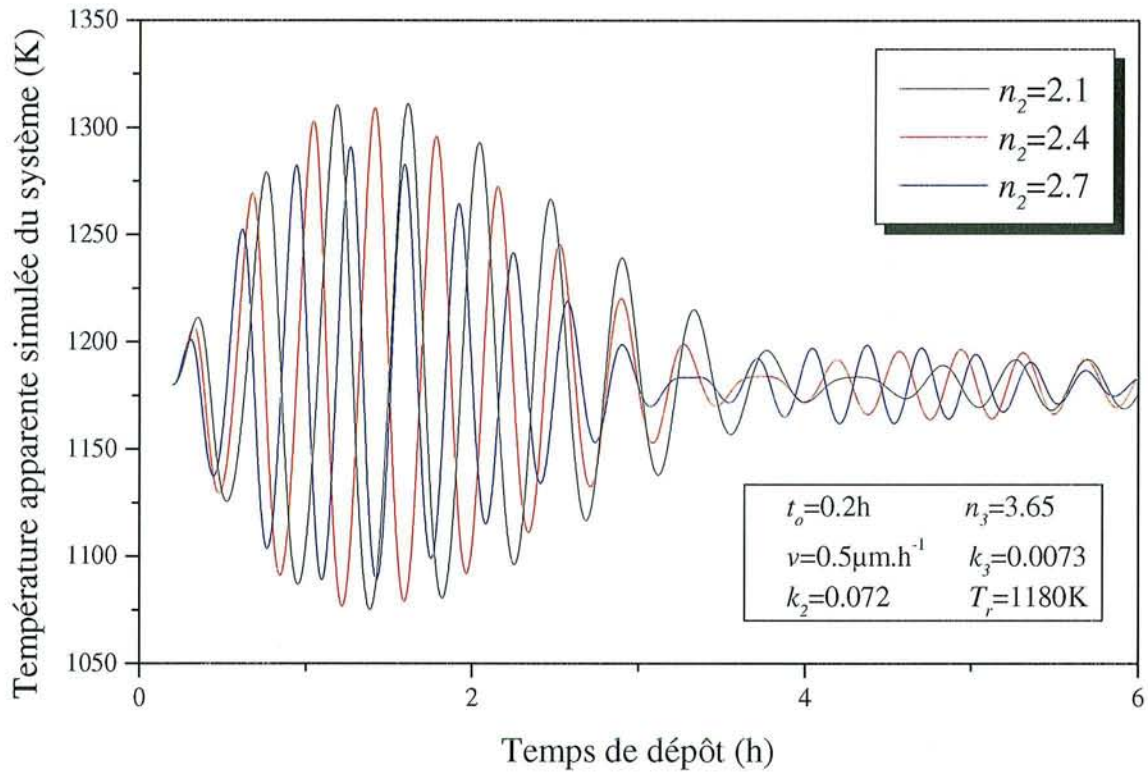


Figure III.12.(a) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction de l'indice réel du diamant n_2 .

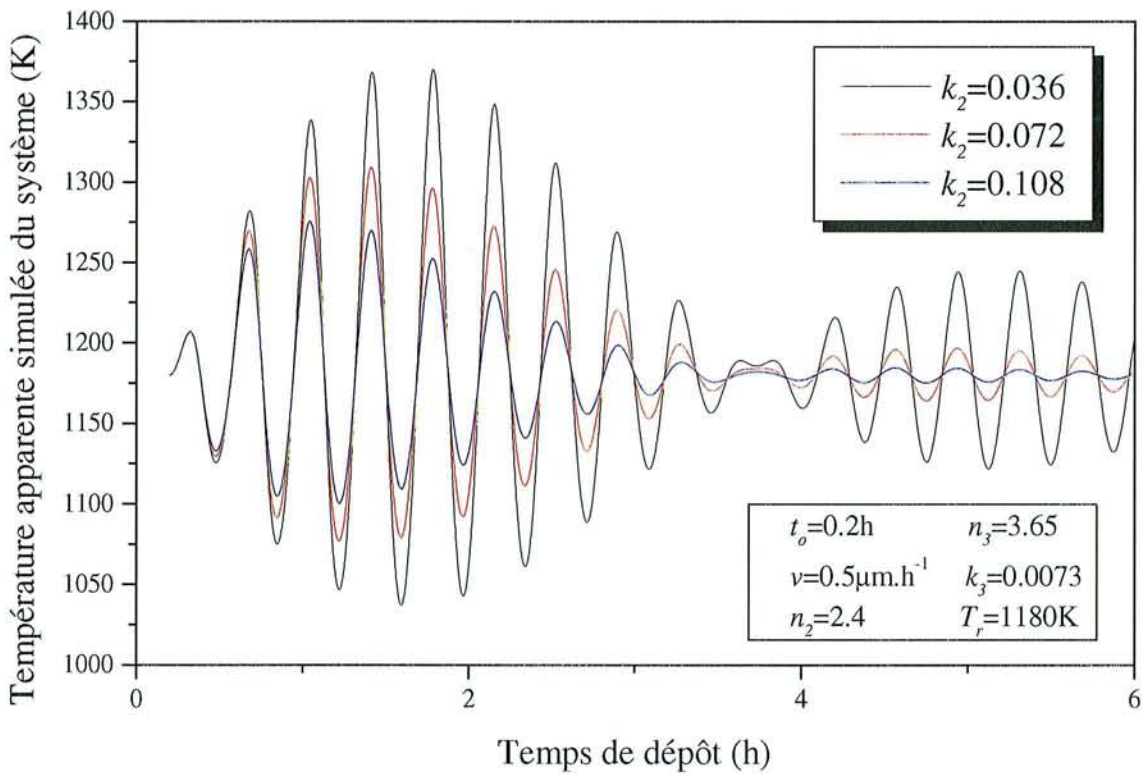


Figure III.12.(b) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction du coefficient d'extinction du diamant k_2 .

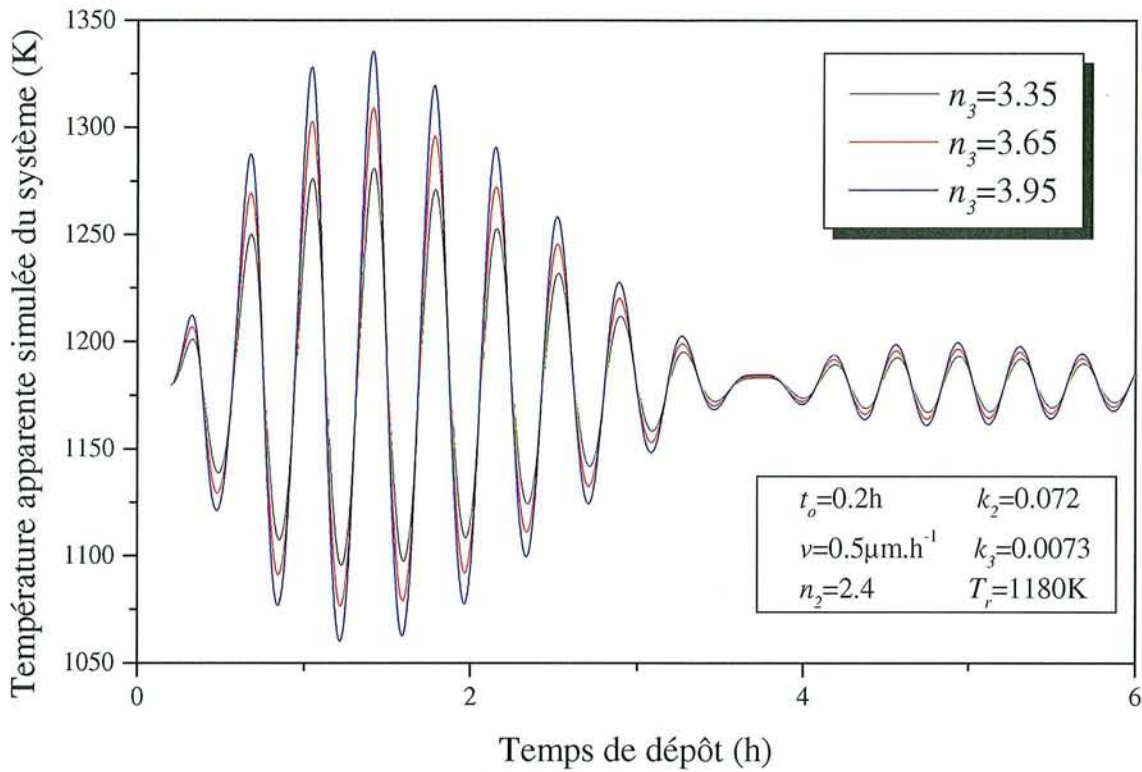


Figure III.12.(c) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction de l'indice réel du silicium n_3 .

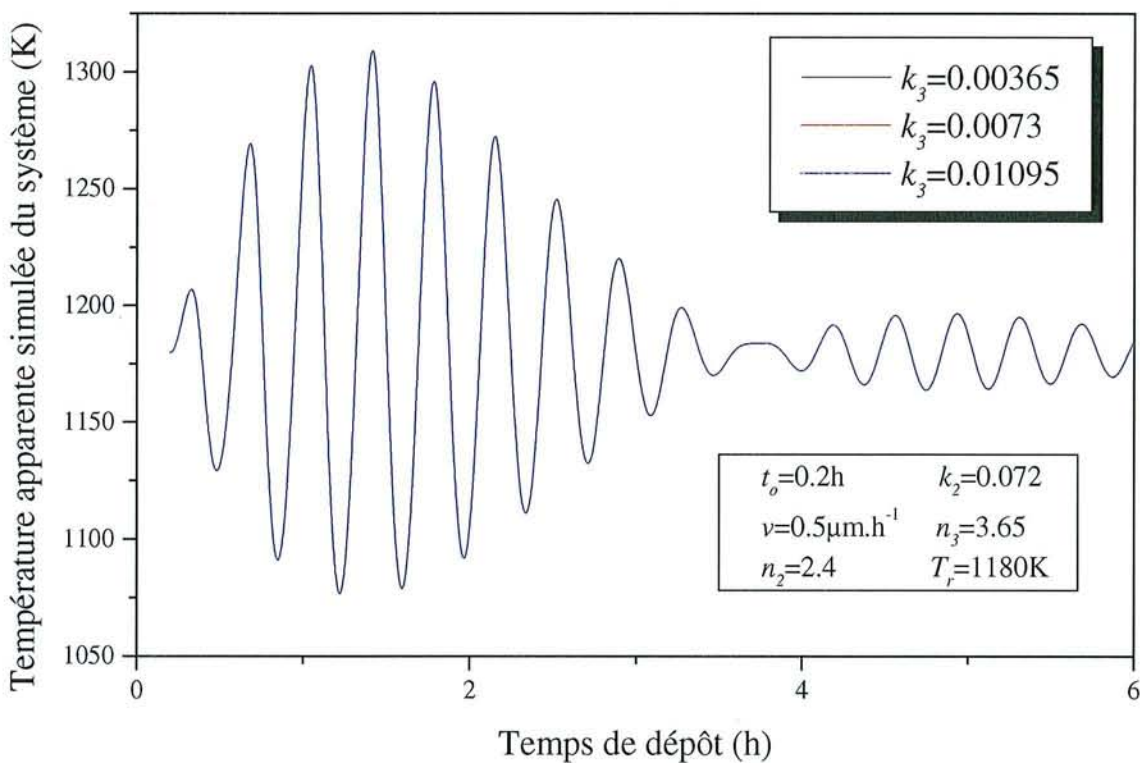


Figure III.12.(d) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction du coefficient d'extinction du silicium k_3 .

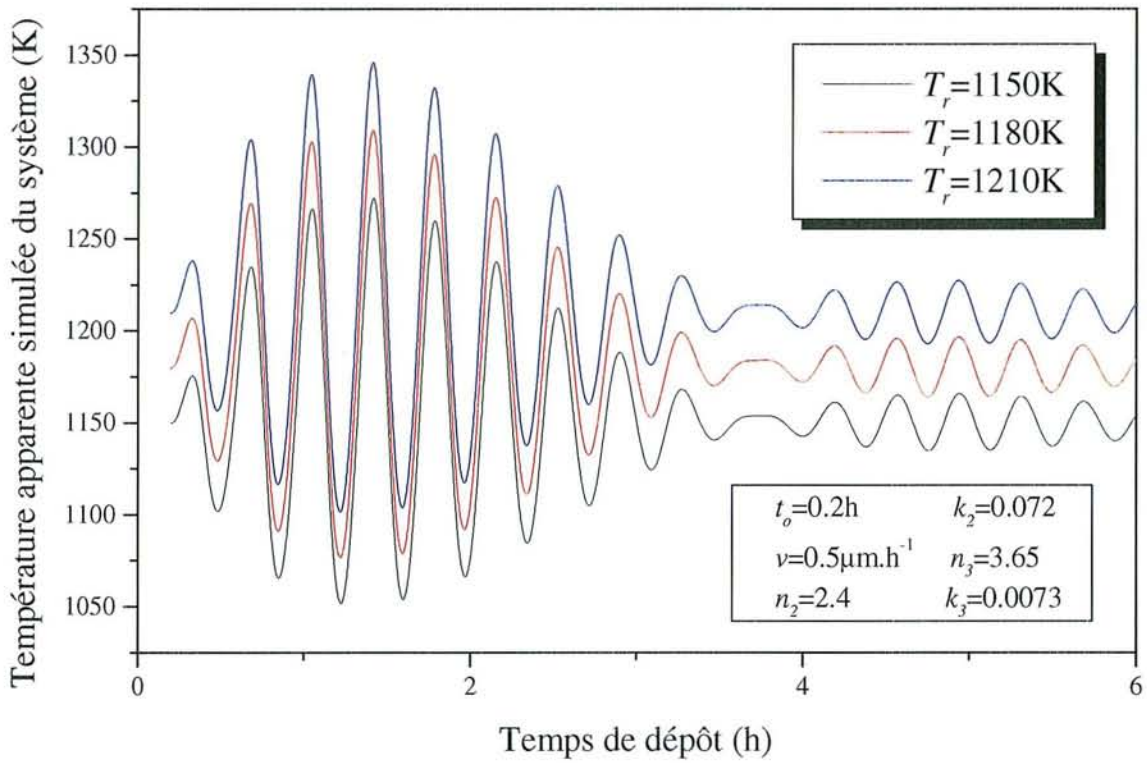


Figure III.12.(e) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction de sa température réelle T_r .

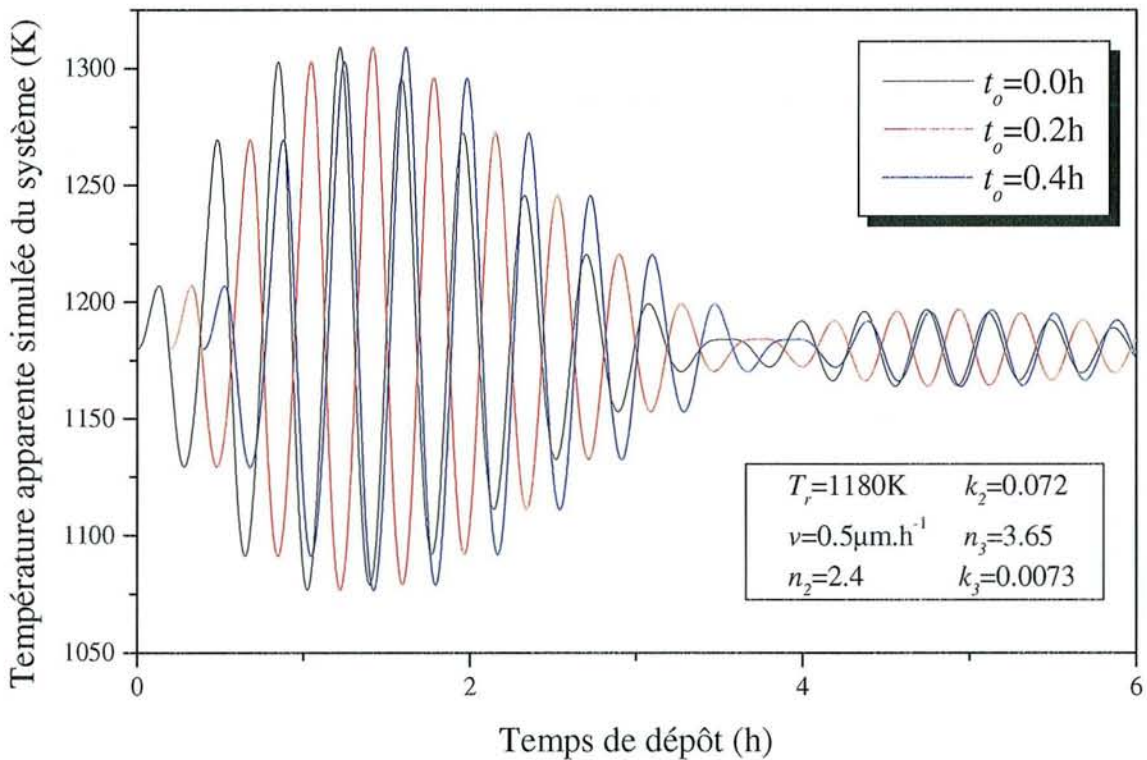


Figure III.12.(f) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction du temps d'incubation t_o .

ailleurs, une attention particulière doit être portée sur les éventuelles corrélations entre les paramètres cherchés, surtout en présence d'erreurs expérimentales.

Un programme de lissage des points expérimentaux à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt, réalisé avec le logiciel Labwindows CVI, nous a permis d'appréhender la détermination des paramètres intervenant dans le modèle par cette méthode. En fait, les nombreux essais que nous avons effectués pour chercher simultanément les sept paramètres qui interviennent dans l'expression de la température apparente se sont révélés infructueux. En effet, l'algorithme trouve des solutions multiples dépendant des valeurs initiales injectées des paramètres, ce qui indique que certains de ces paramètres sont corrélés. Nous avons donc dû élaborer une procédure spécifique permettant de déterminer certains paramètres sans passer par la minimisation du χ^2 , par l'exploitation directe de la courbe expérimentale de la température apparente et par la mesure d'autres données accessibles expérimentalement.

III.1.4.2 Influence de chaque paramètre sur la courbe de température apparente

Avant d'établir une procédure spécifique de détermination des paramètres intervenant dans le modèle de température apparente et compte tenu de la complexité de la fonction analytique décrivant cette température, une étude qualitative de l'influence de chaque paramètre s'impose.

La figure III.12 présente l'allure de la température apparente théorique lorsqu'un seul des paramètres varie, les autres paramètres étant maintenus à une valeur fixée. Nous pouvons donc distinguer les effets de chacun des paramètres individuellement :

n_2 (figure III.12.(a)) :

Influence sur l'amplitude des oscillations de la température apparente, sur la période des oscillations et sur la période de modulation (prévisible d'après les relations (III.43) et (III.44)).

k_2 (figure III.12.(b)) :

Influence sur l'amortissement des oscillations de la température apparente (prévisible d'après les relations (III.31) et (III.32)).

n_3 (figure III.12.(c)) :

Influence sur l'amplitude des oscillations de la température apparente.

k_3 (figure III.12.(d)) :

Aucune influence visible lorsque les valeurs de k_3 sont petites devant les valeurs de n_3 .

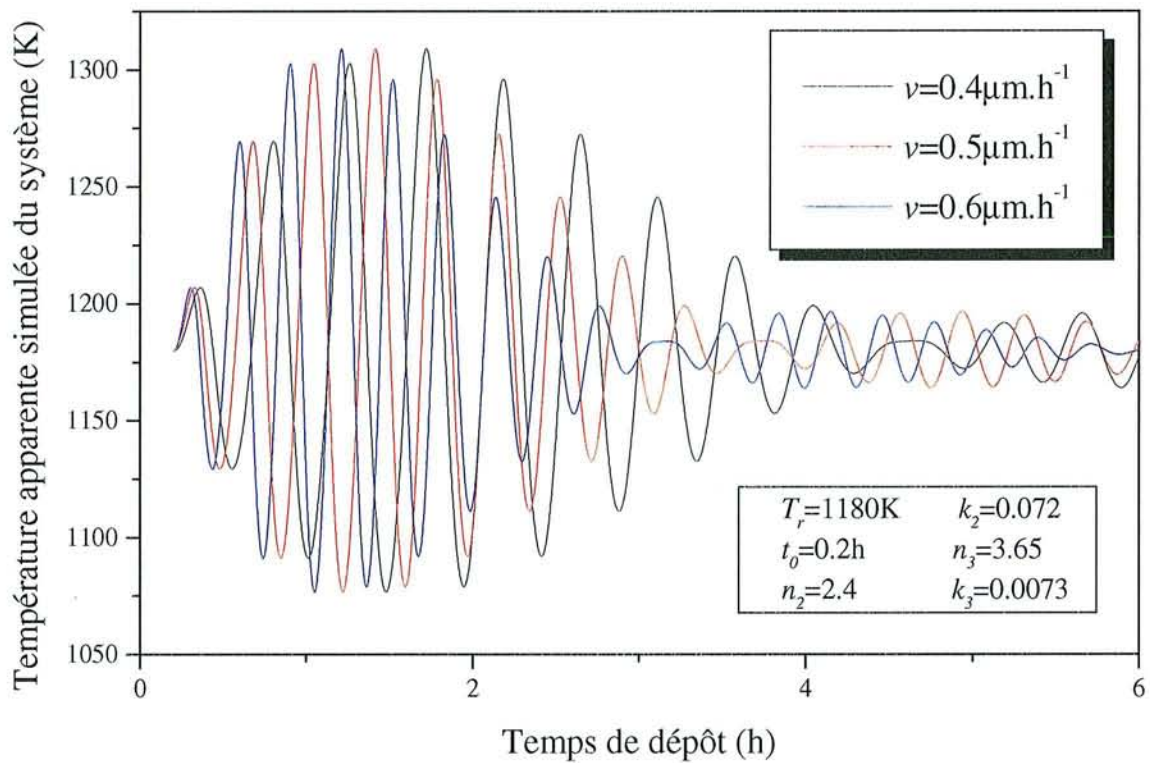


Figure III.12.(g) : Evolution de l'allure de la température apparente simulée du système en fonction de la vitesse de croissance v du film de diamant.

T_r (figure III.12.(e)) :

Influence sur la translation en ordonnée de la courbe de température apparente (prévisible d'après la relation (III.34)).

t_o (figure III.12.(f)) :

Influence sur la translation en abscisse de la courbe de température apparente (prévisible d'après la relation (III.49)).

ν (figure III.12.(g)) :

Influence sur l'amortissement des oscillations de la température apparente, sur la période des oscillations et sur la période de modulation (prévisible d'après les relations (III.31), (III.32) et (III.49)).

Il est donc évident que certains paramètres sont corrélés lorsqu'ils exercent un effet identique sur l'allure de la courbe de température apparente. Un nombre maximum de paramètres doit donc être déterminé autrement que par la méthode de Levenberg-Marquardt.

III.1.4.3 Stratégie développée pour la détermination des paramètres

III.1.4.3.1 Premier cas : l'indice réel de réfraction du film est inconnu

Si la vitesse de croissance ν du film de diamant est complètement inconnue, elle peut être obtenue avec précision grâce à la mesure de l'épaisseur du film après dépôt à l'aide du MEB à partir de la section droite du système film/substrat. La durée totale de dépôt étant connue, la vitesse de croissance est déterminée à partir de la relation (III.49), en faisant l'hypothèse que la période d'incubation t_o est petite par rapport au temps de dépôt. Ce dernier point est vérifié dans la plupart des cas où les temps d'induction mesurables sur les courbes expérimentales de température apparente sont au plus de 10 à 15 minutes et où les temps de dépôt sont supérieurs ou égaux à 240 minutes.

L'étape suivante consiste à estimer la température réelle T_r du système à partir de la température apparente mesurée expérimentalement. Comme nous l'avons vu, la valeur de T_r peut être lue graphiquement juste après l'injection des gaz réactifs et stabilisation de la température mesurée, de même qu'elle correspond à la valeur à laquelle T_a tend à se stabiliser quand le film de diamant devient assez épais.

De plus, l'indice réel de réfraction n_2 du diamant peut être déterminé connaissant la vitesse de dépôt ν , à partir de la mesure sur la courbe expérimentale de T_a , de l'une ou l'autre des pseudo-

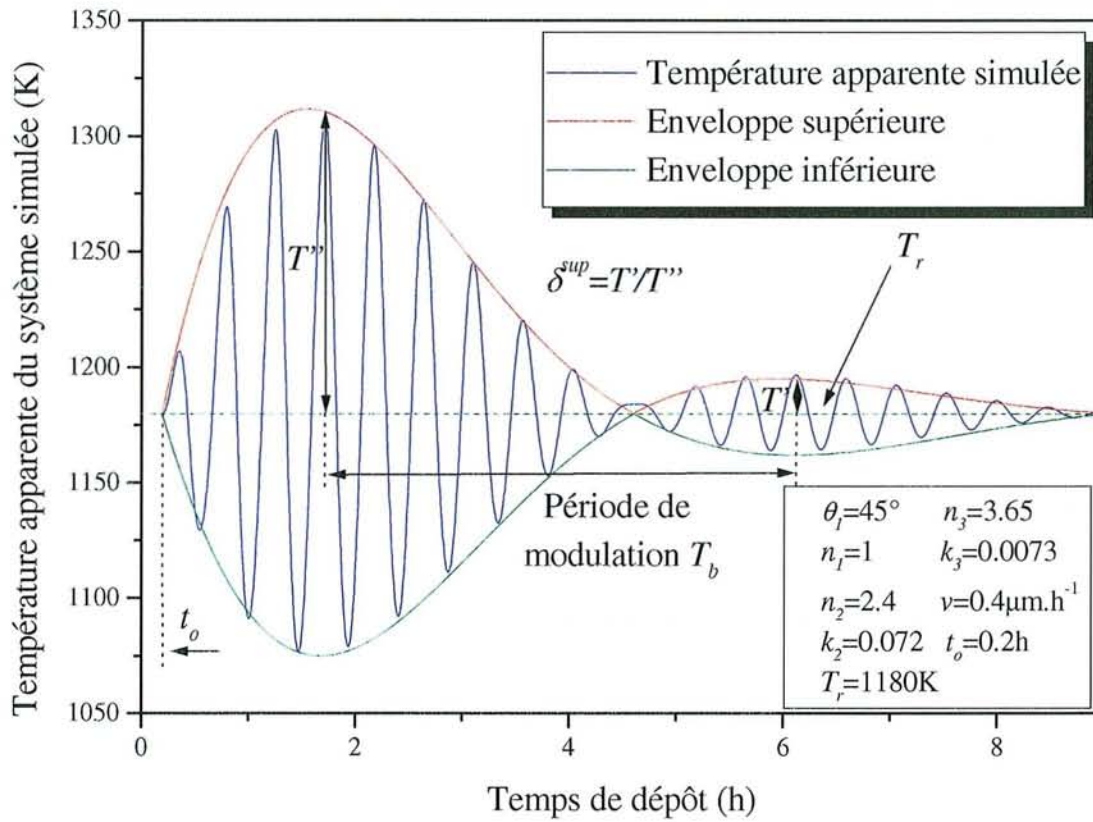


Figure III.13 : Température apparente du système diamant/silicium et enveloppes des oscillations simulées ; T_r est la température réelle de surface et t_o est le temps d'incubation.

périodes transformées en pseudo-périodes temporelles grâce aux équations (III.43), (III.44) et (III.49) pour $t \geq t_0$:

$$T_c = \frac{1}{u_2 v} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 + \lambda_1)} \quad (\text{III.50})$$

et

$$T_b = \frac{1}{2u_2 v} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (\text{III.51})$$

Ainsi, connaissant u_2 à partir de la mesure de T_c et/ou T_b , l'indice n_2 pourra être directement déduit de l'équation (III.21) en faisant l'hypothèse raisonnable que le film de diamant est peu absorbant ($\frac{k_2}{n_2} \ll 1$).

D'autre part, le coefficient d'extinction k_2 du film de diamant peut être estimé à partir de l'enveloppe de la courbe de température apparente.

En effet, comme nous l'avons vu, les oscillations de la température apparente sont modulées par une oscillation plus lente de période T_b qui s'amortit au cours du temps en raison de l'absorption par le film de diamant des radiations émises par le silicium. On peut donc chercher à déterminer une expression analytique approchée, compte tenu de la complexité de la fonction étudiée, de l'enveloppe de cette oscillation lente. Une telle oscillation fonction de l'épaisseur du film, c'est-à-dire du temps, doit être de période T_b et doit présenter un terme d'amortissement dépendant de k_2 et cohérent avec l'amortissement global de la température apparente, c'est-à-dire dépendant de v_2 (relations (III.31) et (III.32)). En raison de la dissymétrie de la température apparente par rapport à la température réelle T_r , on définira une enveloppe supérieure et une enveloppe inférieure correspondant aux pics qui apparaissent respectivement au-dessus et au-dessous de T_r .

Nous avons vérifié qu'à partir de ces considérations, l'enveloppe supérieure T_{env}^{sup} des oscillations de la température apparente peut être approchée par la fonction semi-empirique suivante :

$$T_{env}^{sup} = T_r + K^{sup} \cdot \left| \sin\left(\frac{2\pi u_2 h(t)}{\lambda_b}\right) \cdot \exp\left(\frac{-2\pi v_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} h(t)}{\lambda_c}\right) \right| \quad (\text{III.52})$$

De même, l'enveloppe inférieure des oscillations peut être approchée par la formule suivante :

$$T_{env}^{inf} = T_r + K^{inf} \cdot \left| \sin\left(\frac{2\pi u_2 h(t)}{\lambda_b}\right) \cdot \exp\left(\frac{-2\pi v_2 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} h(t)}{\lambda_c}\right) \right| \quad (\text{III.53})$$

avec K^{sup} et K^{inf} , les amplitudes des oscillations des fonctions T_{env}^{sup} et T_{env}^{inf} de part et d'autre de T_r . A

priori, K^{sup} et K^{inf} sont des fonctions indéterminées des constantes optiques des trois milieux et de l'angle d'observation.

Dans les relations (III.52) et (III.53), λ_c et λ_b définissent respectivement les longueurs d'onde courte et de modulation telles que :

$$\lambda_c = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (III.54)$$

et

$$\lambda_b = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (III.55)$$

La figure III.13 présente le tracé des enveloppes supérieure et inférieure des oscillations d'une courbe théorique de la température apparente T_a pour des valeurs de paramètres précisées sur la figure. Nous constatons ainsi que l'amplitude des pics est décrite de façon satisfaisante par les équations (III.52) et (III.53).

Le terme d'amortissement ν_2 peut alors être déterminé graphiquement à partir de l'une ou l'autre des enveloppes. En effet, si l'on choisit de prendre en compte l'enveloppe supérieure, en mesurant le rapport δ^{sup} défini pour un temps arbitraire t_i de la manière suivante (figure III.13) :

$$\delta^{sup} = \frac{T_{env}^{sup}(t_i + T_b) - T_r}{T_{env}^{sup}(t_i) - T_r} \quad (III.56)$$

ν_2 est alors donné par

$$\nu_2 = \frac{\nu_2}{\pi} \ln\left(\frac{1}{\delta^{sup}}\right) \frac{\lambda_c}{\lambda_b} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (III.57)$$

Une démarche analogue peut être réalisée avec l'enveloppe inférieure et le rapport δ^{inf} .

Connaissant ν_2 , le coefficient d'extinction k_2 est déduit directement à partir de la formule (III.22) dans le cas des films très peu absorbants ($\frac{k_2}{n_2} \ll 1$).

Dans certains cas où les temps de dépôt seront trop courts ou les vitesses de dépôt ν trop faibles pour laisser apparaître une seconde période de modulation, il sera impossible de déterminer k_2 en utilisant la procédure décrite ci-dessus. Le coefficient d'extinction sera alors déterminé à partir de la minimisation du χ^2 .

A présent le temps d'incubation t_o doit être déterminé. Ce temps n'influe que sur le décalage de la courbe par rapport au temps comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, alors que les

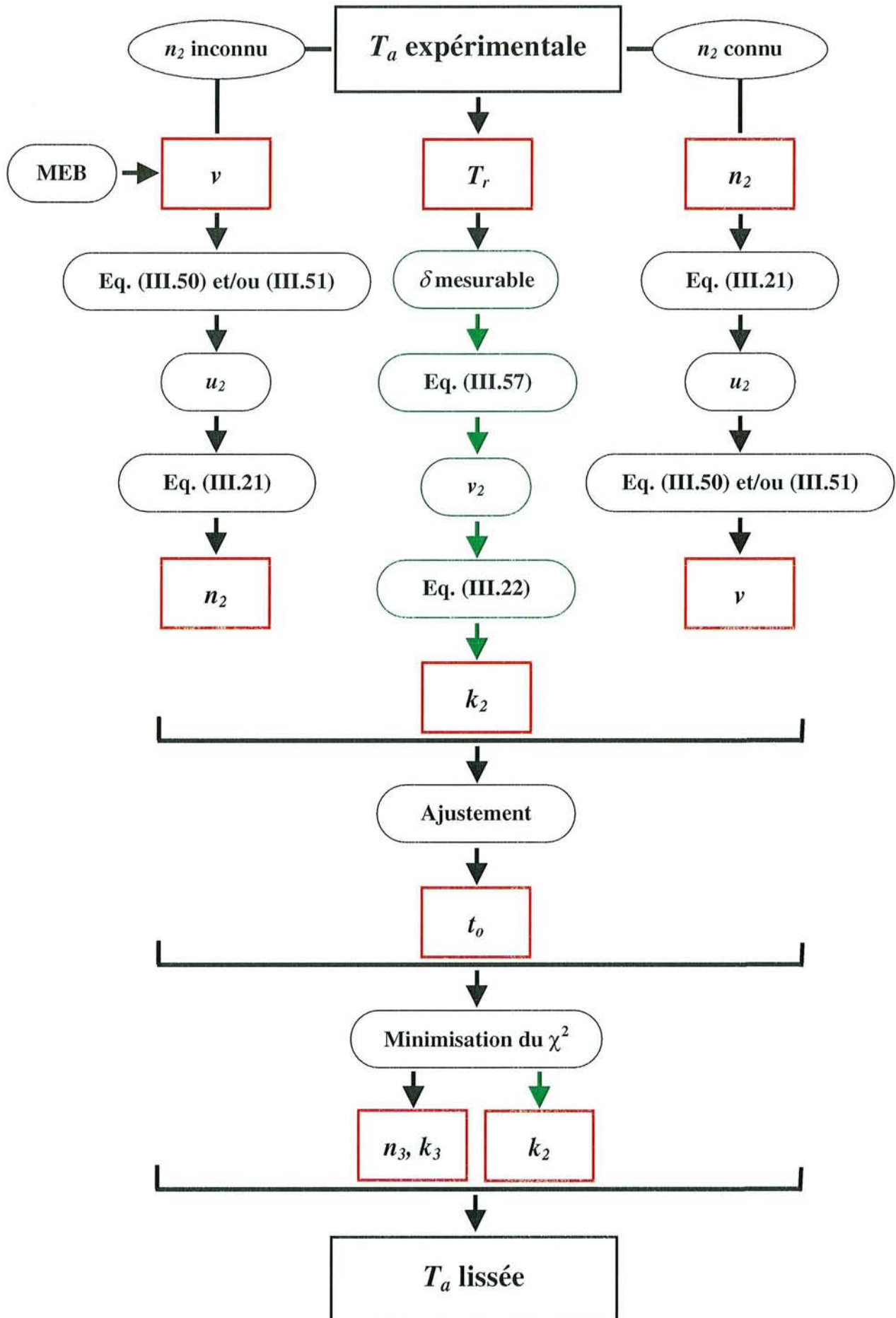


Figure III.14 : Résumé de la procédure de détermination des paramètres amenant au meilleur lissage de la température apparente expérimentale T_a .

constantes optiques du silicium n_3 et k_3 (influence négligeable dans la plupart des cas pour ce dernier) influent sur l'amplitude des oscillations de la température apparente. En prenant les valeurs de la littérature explicitées précédemment pour n_3 et k_3 , les autres paramètres étant fixés à leur valeur déterminée lors des étapes précédentes, la courbe théorique de T_a peut être tracée pour $t_0=0$ dans un premier temps. La valeur de t_0 est ensuite ajustée de manière à ce que les pics des courbes théoriques et expérimentales se superposent.

Une fois la valeur de t_0 connue, les constantes optiques n_3 et k_3 sont déterminées à partir de la minimisation de l'erreur χ^2 en prenant les valeurs données par la littérature comme valeurs de départ pour l'algorithme de minimisation, tous les autres paramètres étant déjà déterminés.

La caractérisation optique in situ par pyrométrie interférentielle permettra donc d'estimer entre autres, les constantes optiques d'un film en croissance sur un substrat sans connaître les constantes optiques de ce dernier.

III.1.4.3.2 Second cas : l'indice réel de réfraction du film est supposé connu

Les investigations que nous avons menées sur des films de diamant déposés au laboratoire ont montré que les valeurs obtenues pour l'indice réel de réfraction n_2 , à l'aide de la procédure décrite précédemment, sont souvent reproductibles pour des conditions de dépôt identiques ou similaires. Dans certaines conditions opératoires nous verrons d'ailleurs (chapitre V) que ces valeurs ne s'éloignent pas trop de 2.4, compte tenu des erreurs liées à la détermination de ce paramètre, ce qui correspond bien à l'indice du diamant naturel [Edwards 1985] pour les longueurs d'onde auxquelles nous travaillons.

Ainsi, si l'on fait l'hypothèse pour certaines conditions opératoires que l'indice réel de réfraction du diamant en cours de dépôt est connu et est tel que $n_2=2.4$ par exemple, la mesure des pseudo-périodes temporelles caractéristiques de la courbe expérimentale de température apparente permet de déterminer la vitesse de dépôt v (équations (III.50) et (III.51)). Cette détermination pourra d'ailleurs se faire quasiment en temps réel durant le dépôt, ce qui met en évidence un autre intérêt de la pyrométrie interférentielle pour le contrôle de procédé. Cette estimation in situ de v permet de plus de ne pas employer des techniques d'investigations ex situ telles que le MEB pour mesurer l'épaisseur du film et qui nécessitent un clivage de l'échantillon. Connaissant n_2 et v , les autres paramètres sont déterminés de la même façon que dans le paragraphe précédent.

La figure III.14 résume la procédure de détermination des paramètres amenant au meilleur lissage de la courbe expérimentale de température apparente.

t	P_{μ}	P_t	D_t	Mélange
8h	1500W	60Torr	500sccm	1%CH ₄ -99%H ₂

Tableau III.1 : Conditions de dépôt de l'échantillon test.

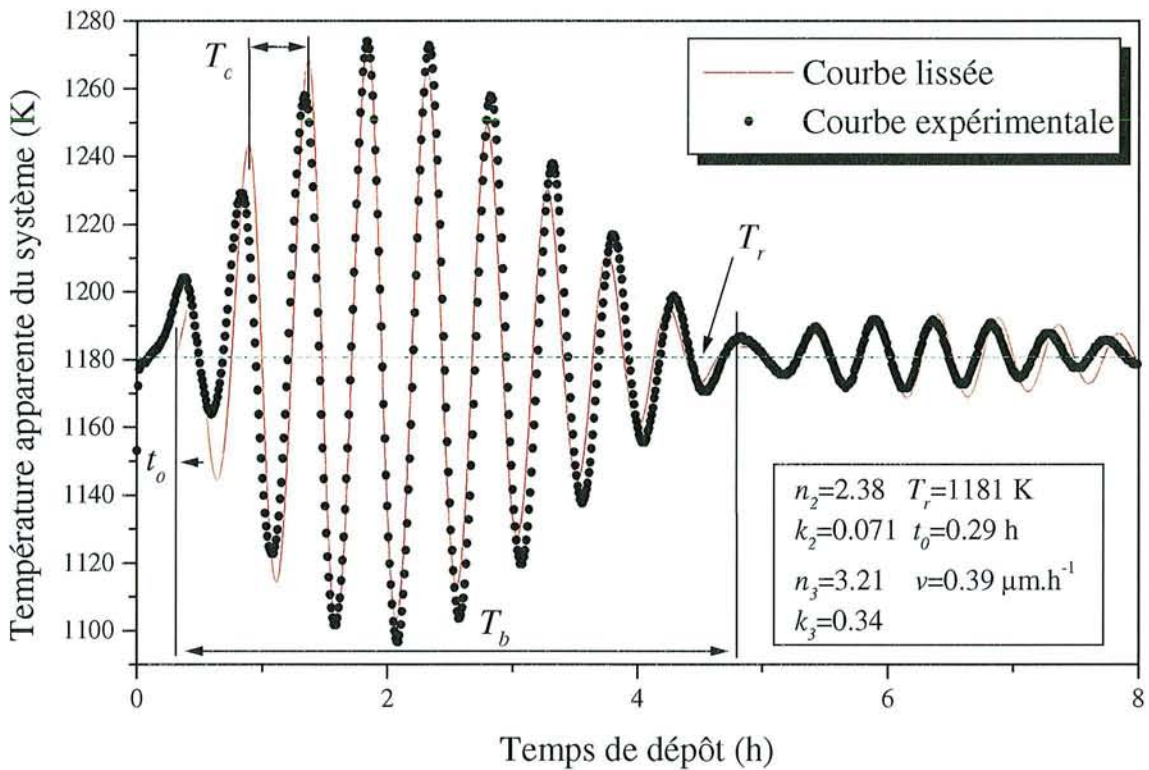


Figure III.15 : Températures apparentes expérimentale (points) et lissée (courbe rouge) du système diamant/silicium correspondant à l'échantillon test ; T_r est la température réelle de surface et t_0 est le temps d'incubation.

III.1.5 Confrontation du modèle à un exemple expérimental

Un exemple de courbe expérimentale et de courbe lissée après détermination des paramètres de la température apparente mesurée par le pyromètre bichromatique est présenté sur la figure III.15. Le tableau III.1 donne les conditions opératoires pour lesquelles le dépôt de diamant a été réalisé.

Nous remarquons que la courbe lissée suit de très près la courbe expérimentale, ce qui tend à montrer la validité du modèle et de la procédure de lissage exposés dans cette étude.

Nous remarquons cependant qu'il existe un décalage notable en amplitude, entre les deux courbes, pour des temps de dépôt $t \leq 1.5h$. Ceci est certainement dû aux mécanismes de croissance par îlots des germes de diamant avant l'étape de coalescence, dont nous n'avons pas tenu compte dans le modèle présenté, en considérant que la croissance de diamant se fait exclusivement couche par couche et que nous avons affaire à un film dès le début.

Il semble également qu'un léger décalage de la période apparaisse pour les temps de dépôt assez longs. Nous reviendrons sur ce point en détail et les raisons de cette modification seront discutées dans le chapitre V.

La vitesse de croissance déterminée à l'aide du MEB a une valeur de $0.39\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs communément obtenues pour les conditions expérimentales décrites dans le tableau III.1 avec notre dispositif de dépôt.

Comme on peut le constater sur la figure, la température réelle du système T_r au début et à la fin du dépôt reste inchangée autour de 1181K, ce qui est en accord avec les prédictions du modèle formulé.

L'indice réel de réfraction du diamant $n_2=2.38$ est proche de celui du diamant naturel pour des longueurs d'onde dans le proche infrarouge. De plus, Z. Yin et al. [Yin 1997b] ont obtenu des valeurs proches de 2.4 pour des films de diamant CVD à partir de la mesure de la réflectivité et de la transmittivité de films auto-supportés. Cette valeur semble donc cohérente avec les résultats reportés dans la littérature pour le proche infrarouge, que l'on considère du diamant naturel ou du diamant CVD. De manière générale, la différence entre l'indice réel du diamant CVD et celui du diamant naturel devrait être attribuée à la codéposition simultanée de phases non-diamant et d'impuretés durant la croissance du film [Yin 1997b]. Néanmoins, d'autres facteurs tels que l'homogénéité du film, la morphologie des microstructures ou la nature des joints de grains peuvent influencer sur les valeurs de n_2 .

La valeur obtenue pour le coefficient d'extinction du diamant $k_2=0.071$ est grande, comme l'on peut s'y attendre en observant l'amortissement conséquent des oscillations de la température apparente déterminée expérimentalement (figure III.15). Ce fort amortissement est le résultat, d'une part de l'absorption des radiations venant du substrat, par le film de diamant dans lequel coexistent des entités non-diamant comme du graphite, des phases amorphes et autres impuretés, et d'autre part de la diffusion de ces radiations sur les défauts du film polycristallin en volume et en surface. Ces effets pourraient être dus aux joints de grains, aux défauts structuraux, ou à la rugosité de surface. Ces défauts n'ont pas été pris en compte dans le modèle de température apparente qui pourrait être amélioré en y ajoutant un terme supplémentaire de perte d'énergie. Néanmoins, cette valeur est de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues par Z. Yin et al. dans l'étude citée précédemment.

Nous constatons une différence notable entre les constantes optiques du silicium obtenues après minimisation du χ^2 ($n_3=3.21$ et $k_3=0.34$) et les valeurs qui leur sont habituellement attribuées ($n_3=3.65$ et $k_3=0.0073$). Cet écart pourrait être dû à une température de mesure des paramètres optiques différente : 1180K pour nos conditions opératoires et température ambiante pour les valeurs indiquées par la littérature. Cependant, les courbes d'émissivité du silicium en fonction de la longueur d'onde et pour différentes températures (chapitre II, figure II.12) indiquent que cette propriété est constante pour des longueurs d'onde inférieures à $1\mu\text{m}$ et au moins pour des températures comprises entre 300 et 1070K. L'émissivité d'un matériau dépendant de ces constantes optiques, il est donc probable que celles-ci ne varient pas pour le silicium dans ce domaine de température. Si nous supposons qu'elles restent également constantes entre 1080 et 1180K, une température de mesure élevée n'est pas une justification convaincante des valeurs obtenues pour n_3 et k_3 .

En revanche, cette différence peut être due à la nature réelle de l'interface existant entre le substrat de silicium et le film de diamant. En effet, de nombreux éléments suggèrent que cette interface peut avoir des propriétés relativement éloignées de celles d'une interface diamant/silicium parfaite.

Ainsi, il est bien connu [Aspnes 1979] qu'une couche d'oxyde native composée de SiO/SiO₂ se forme à la surface du silicium au contact de l'atmosphère. De plus, une interface rugueuse incluant ou non des germes de diamant peut avoir été formée lors de l'étape d'abrasion du substrat de silicium dans la poudre de diamant préalablement au traitement en plasma (voir chapitre IV). Nous avons en effet vérifié qu'en injectant la valeur $n_3=3.21$ dans l'expression analytique de l'émissivité oblique du silicium à λ_1 ou λ_2 (expression (III.41)), sa valeur augmente par rapport à celle obtenue pour $n_3=3.65$. Or il est bien connu [Sacadura 1972], qu'une surface rugueuse possède une émissivité supérieure à celle d'une surface lisse, ce qui accrédite cette hypothèse. De même,

pendant la phase de gravure en plasma 100% H_2 , une couche de silicium rugueuse peut avoir été formée [Longueville 1996]. Par ailleurs, une couche de SiC ou de carbone amorphe peut avoir été formée à la surface du silicium pendant l'abrasion dans la poudre de diamant [Arezzo 1994] ou pendant la phase initiale de croissance en plasma quand la teneur en espèces carbonées est suffisante [Maeda 1995]. Ces différentes couches qui peuvent modifier considérablement les propriétés optiques de l'interface silicium/diamant, pourraient se modéliser en utilisant une théorie des milieux effectifs et particulièrement l'équation de Bruggeman [Bruggeman 1935], afin d'améliorer le modèle de température apparente.

Par ailleurs, nous avons vu que lorsque k_3 est petit devant n_3 , l'influence de sa valeur sur la courbe de température apparente est négligeable. Ceci rend sa détermination par la méthode de minimisation de l'erreur χ^2 peu rigoureuse. En effet, la valeur finale de k_3 ajustée par le programme de lissage tient en réalité compte du cumul de toutes les erreurs de détermination des autres paramètres, ce qui conduit à une valeur de k_3 souvent très éloignée de la réalité. La signification physique des écarts de k_3 par rapport aux valeurs de la littérature semble donc difficile à estimer et nous ne considérerons pas par la suite les valeurs obtenues pour ce paramètre avec la procédure de lissage.

Finalement, le temps d'incubation t_0 amenant au meilleur lissage de la courbe expérimentale est estimé à 0.29h, ce qui est relativement important. Cette valeur élevée s'explique en fait par la manière de déterminer ce paramètre. En effet, nous avons vu que pour les temps $t \leq 1.5h$, le modèle de croissance couche par couche développé ici ne correspond pas à la réalité (croissance par îlots), ce qui provoque un décalage notable entre les points expérimentaux et la courbe lissée (figure III.15). Or la détermination de t_0 se fait de manière globale, en tenant compte de toute la courbe expérimentale pour la superposition des pics. Nous voyons ainsi sur la figure III.15, qu'une détermination visuelle de t_0 procurerait plutôt une valeur autour de 0.15h, ce qui est plus en accord avec la réalité. A l'avenir, il conviendra d'être attentif à cette remarque et de déterminer une valeur de t_0 à partir du comportement de la courbe au début de la croissance, c'est-à-dire au niveau des premières oscillations.

Cet exemple expérimental nous a donc permis de montrer la validité du modèle de température apparente développé dans ce chapitre, pour un film de diamant en cours de croissance sur un substrat de silicium.

De plus, les discussions relatives aux valeurs obtenues pour les différents paramètres nous ont permis de mettre en évidence que chaque paramètre estimé par la technique de pyrométrie interférentielle sera caractéristique d'un ou de plusieurs éléments en relation avec les conditions de dépôt, les propriétés

Paramètre	Influence sur la courbe de température apparente	Caractéristiques
n_2	Périodes et amplitude des oscillations	Indice réel de réfraction du diamant Pureté/homogénéité/défauts/morphologie du film de diamant
k_2	Amortissement des oscillations	Coefficient d'extinction du diamant Pureté/défauts/rugosité du film de diamant
n_3	Amplitude des oscillations	Indice réel de réfraction du silicium Nature de l'interface diamant/silicium (germes, rugosité, couches intermédiaires,...)
k_3	Pas d'effets significatifs	Coefficient d'extinction du silicium ?
T_r	Translation suivant l'axe des ordonnées	Température réelle du système diamant/silicium Paramètre extensif, conditions de dépôt
t_0	Translation suivant l'axe des abscisses	Temps d'incubation Nucléation, conditions de dépôt
ν	Périodes et amortissement des oscillations	Vitesse de dépôt du film de diamant Conditions de dépôt

Tableau III.2 : Tableau récapitulatif présentant pour chaque paramètre intervenant dans le modèle de température apparente, son influence sur l'allure de la courbe et les éléments spécifiques dont il est caractéristique.

des milieux et les propriétés des interfaces. Pour clarifier les idées, le tableau III.2 récapitule l'influence de chaque paramètre sur la courbe de température apparente et les éléments dont il pourrait être caractéristique. La détermination et l'interprétation de ces paramètres fourniront donc d'une part des indications sur les propriétés optiques des matériaux mis en jeu et d'autre part des indications sur les mécanismes de dépôt.

III.1.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons développé et adapté à nos conditions expérimentales un modèle permettant d'extraire certains paramètres, à partir d'un suivi optique in situ d'un film **en cours de croissance** sur un substrat, par la mesure de la température du système à l'aide d'un capteur de radiations.

Ainsi, ce modèle permet d'effectuer une **mesure différentielle** des constantes optiques du substrat et du film, du temps d'incubation, de la vitesse de dépôt et de la température réelle de l'échantillon à partir de la mesure de température réalisée avec un pyromètre bichromatique sous incidence oblique et moyennant un traitement adapté des données expérimentales (exploitation directe de la courbe de température apparente et minimisation du χ^2). Nous avons vérifié à partir d'un exemple expérimental impliquant la croissance d'un film de diamant sur un substrat de silicium, que le modèle optique permet d'obtenir un lissage correct des points expérimentaux et que les paramètres calculés sont en bon accord avec la littérature, avec les conditions de dépôt et avec les hypothèses formulées.

Cette technique de caractérisation optique in situ par pyrométrie interférentielle pourra s'appliquer à tout film partiellement transparent déposé sur un substrat absorbant, vu sous n'importe quel angle d'observation. Il est remarquable qu'elle permette entre autres de déterminer les constantes optiques du film sans connaître celles du substrat. De plus, des grandeurs énergétiques telles que la réflectivité et l'émissivité obliques d'un milieu peuvent être calculées après avoir déterminé ses constantes optiques et celles du milieu situé au-dessus.

Par ailleurs, le type d'appareillage utilisé ne requiert ni mise au point particulière, ni calibration (émissivité) et reste bon marché comparativement à d'autres techniques de caractérisation optique habituellement employées (ellipsométrie,...), ce qui présente un grand intérêt. Ainsi, la technique développée ici se révèle être une méthode de contrôle in situ, assurant en particulier le suivi et la reproductibilité du procédé, avec une commodité de mise en œuvre expérimentale remarquable.

Néanmoins, l'expression analytique de la température apparente mesurée par un **pyromètre**

bichromatique sous incidence oblique se révèle complexe, ce qui pose quelques difficultés quant à la détermination des paramètres intervenant dans le modèle. Nous avons tenté de remédier à ces difficultés par une analyse de la courbe de température apparente et par l'élaboration d'une procédure de calcul des paramètres aussi rigoureuse que possible.

De plus, le modèle pourrait être grandement amélioré en tenant compte des défauts présents dans le film polycristallin, mais aussi au niveau des interfaces plasma/film et film/substrat (rugosité). De même, la prise en compte de la croissance par îlots des cristallites de diamant avant la coalescence et l'épaississement du film devrait permettre d'écrire un modèle tenant compte de la réalité à chaque instant du procédé de dépôt. Une théorie des milieux effectifs devrait rendre ces améliorations possibles.

Il faut également garder à l'esprit que la technique de pyrométrie interférentielle repose sur l'hypothèse d'un film en cours de croissance sur un substrat porté à une température suffisante pour l'émission de radiations lumineuses mesurables. Elle constitue donc une méthode de mesure différentielle qui ne permet pas d'effectuer des mesures absolues quand aucune dynamique de croissance n'est observée.

Dans le chapitre V nous utiliserons la technique de pyrométrie interférentielle telle qu'elle a été décrite ici, appliquée à la croissance de films de diamant sur substrats de silicium en plasma micro-onde, afin d'en extraire des informations sur le procédé de croissance, en relation avec les propriétés optiques des deux milieux et les autres paramètres accessibles.

Il conviendra de rester conscients de ses limites, liées notamment aux longueurs d'ondes utilisées, à la procédure de détermination des paramètres et au modèle lui-même. Nous verrons que sa mise en œuvre systématique requiert une certaine expérience et se révèle délicate quant à l'extraction de l'information contenue dans la courbe de température apparente, mais qu'elle apparaît fondamentale pour étudier le processus de croissance du diamant CVD.

III.2 SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION

III.2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les radicaux carbonés du type CH_X et C_2H_Y de même que l'hydrogène atomique H sont les espèces influant de manière prépondérante dans le phénomène de croissance de diamant CVD dans le système C-H. Par ailleurs, l'utilisation pour le dépôt de diamant de systèmes plus complexes tels que C-H-N, amène à la formation d'espèces

supplémentaires comme notamment le radical CN, qui semblent intervenir dans les processus de croissance [Chatei 1997b].

L'analyse des espèces présentes dans le plasma sous forme de molécules, de radicaux, d'atomes ou d'entités chargées, à l'état fondamental ou dans un état excité, et notamment des espèces citées ci-dessus, présente donc un intérêt évident pour l'étude de la croissance de diamant, particulièrement lorsqu'elle est menée conjointement avec l'analyse des films synthétisés.

La spectroscopie optique d'émission est une méthode non perturbatrice qui permettra de caractériser les espèces **radiatives** présentes dans les mélanges utilisés pour la synthèse de diamant. Cette technique est principalement limitée à l'étude des espèces dans un état excité et aux radicaux diatomiques et ne donnera donc pas accès directement aux espèces supposées intervenir dans la synthèse de diamant. Néanmoins, elle permettra d'identifier et d'étudier l'évolution des niveaux radiatifs en fonction des différents paramètres de dépôt et, moyennant certaines hypothèses qui sortent du cadre de notre étude, de déterminer les concentrations relatives des différentes espèces. La spectroscopie d'émission permet également de déterminer les températures vibrationnelles et rotationnelles des espèces excitées et d'en déduire la température du gaz.

III.2.2 Rappels sur la spectroscopie optique d'émission et espèces étudiées

III.2.2.1 Notions fondamentales

Lorsqu'un atome ou une molécule est dans un état excité d'énergie E_j , il peut se désexciter de manière radiative suivant des règles de sélection vers un niveau d'énergie inférieure E_i , par l'émission d'un photon d'énergie

$$h\nu_{ji} = E_j - E_i \quad (\text{III.58})$$

avec ν_{ji} la fréquence de la transition $j \rightarrow i$ et h la constante de Planck.

L'intensité I_{ji} de la lumière émise lors d'une transition électronique, vibrationnelle ou rotationnelle de l'état j , d'énergie supérieure et de population n_j , à l'état i d'énergie inférieure, est alors :

$$I_{ji} = C_{ji} n_j h\nu_{ji} A_{ji} \quad (\text{III.59})$$

avec C_{ji} une constante dépendant du milieu émissif et A_{ji} le coefficient d'Einstein, c'est-à-dire la probabilité de transition par unité de temps (s^{-1}).

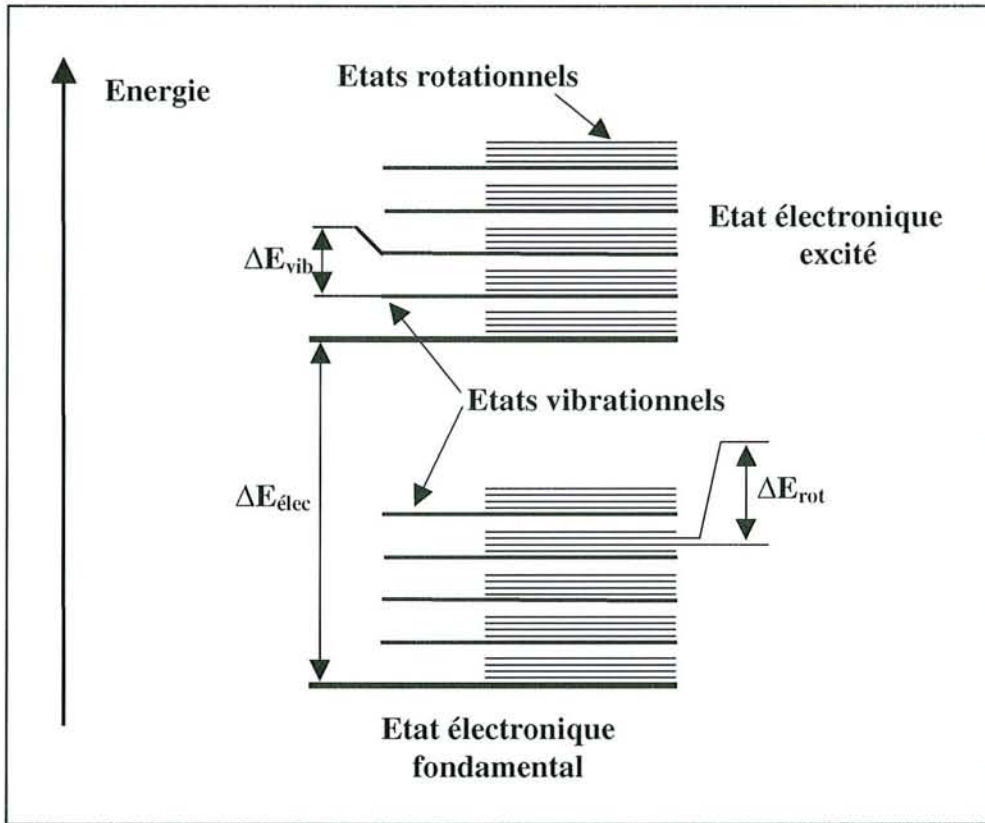


Figure III.16 : Structure des niveaux d'énergie moléculaires.

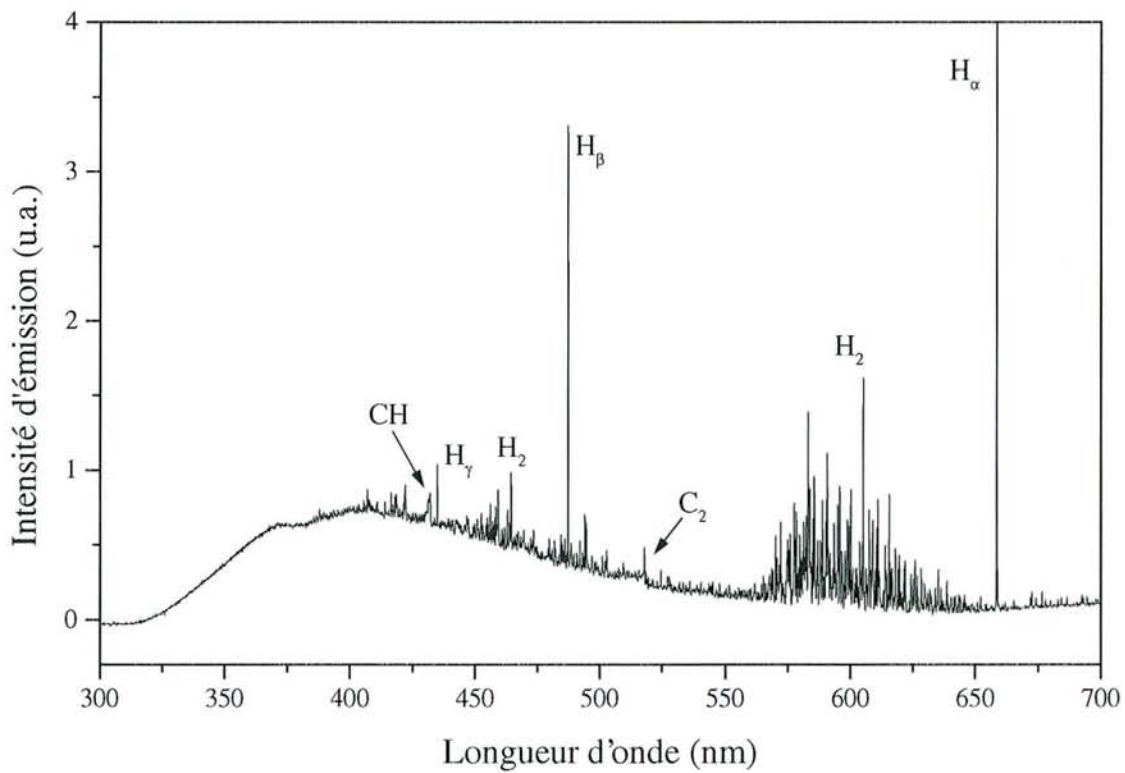


Figure III.17 : Spectre d'émission optique d'un plasma micro-onde en mélange CH₄-H₂ (3%CH₄-97%H₂, P_μ=1300W, P_i=60Torr, D_i=100sccm).

La spectroscopie optique d'émission permettra donc d'observer l'intensité lumineuse émise par le plasma à différentes longueurs d'onde, qui seront caractéristiques des transitions permises et des espèces radiatives présentes dans le mélange gazeux.

III.2.2.2 Nomenclature

D'une manière générale pour une molécule, les différents niveaux d'énergie électronique se divisent en niveaux d'énergie vibrationnelle, eux-mêmes subdivisés en niveaux d'énergie rotationnelle (figure III.16). L'énergie E d'un niveau moléculaire est donc la somme des énergies électronique E_e , vibrationnelle E_v et rotationnelle E_r :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (\text{III.60})$$

La nomenclature des états atomiques et moléculaires, ainsi que leurs caractéristiques énergétiques et les règles de sélection sont décrites dans des ouvrages de référence [Herzberg 1950, Svanberg 1991].

III.2.2.3 Identification des espèces au sein du plasma

III.2.2.3.1 Système C-H : plasma CH₄-H₂

Les espèces radiatives qui sont mises le plus souvent en évidence par spectroscopie optique d'émission dans un plasma de mélange CH₄-H₂ destiné au dépôt de diamant ont été répertoriées dans de nombreux travaux [Gomez-Aleixandre 1993, Barshilia 1996] et leurs caractéristiques sont tabulées par ailleurs [Striganov 1968, Rosen 1970].

En particulier, les raies les plus intenses sont celles de l'hydrogène atomique H de la série de Balmer, de l'hydrogène moléculaire H₂ du système Fulcher α , du radical CH (système A² Δ -X² Π) et de la bande de Swan du radical C₂.

Bien que les états mis en jeu soient des états excités résultant de processus d'excitations divers et complexes au sein du plasma, en première approximation les variations des états radiatifs peuvent donner des indications sur les variations de ces espèces à l'état fondamental. De plus, nous considérerons que CH est une image des radicaux de type CH_x précurseurs de diamant, de même que C₂ sera une image des radicaux de type C₂H_y, précurseurs de graphite, et particulièrement du radical C₂H₂ [Benndorf 1994].

La figure III.17 donne un exemple de spectre d'émission optique d'un plasma micro-onde de mélange CH₄-H₂ entre 300 et 700nm. Le tableau III.3 donne la nature, la position de la raie ou de la

Espèces	Transition et systèmes de bande	Position du pic (nm)
CH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	431.4 (0,0)
C ₂	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ bande de Swan	516.5 (0,0)
H ₂	$G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$	462.9 (0,0)
H ₂	$d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ Fulcher α	602.0 (0,0)
N ₂	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ 2 nd positif	337.1 (0,0)
		357.7 (0,1)
CN	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	388.3 (0,0)
		421.6 (0,1)
H _{α}	$3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ Balmer α	656.3
H _{β}	$4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ Balmer β	486.1
H _{γ}	$5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ Balmer γ	434.1

Tableau III.3 : Identification des espèces radiatives dans un plasma micro-onde de mélange CH₄-H₂-N₂ visibles pour nos conditions expérimentales.

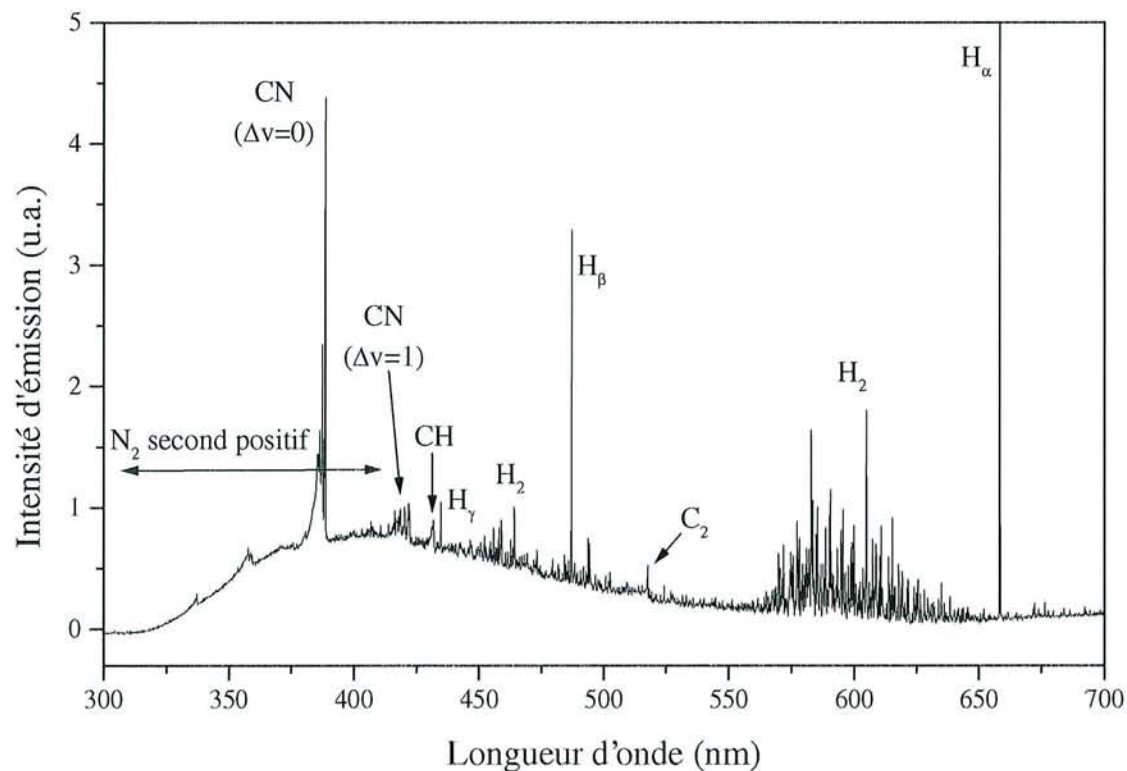


Figure III.18 : Spectre d'émission optique d'un plasma micro-onde en mélange CH₄-H₂-N₂ (3%CH₄-96.3%H₂-0.7%N₂, P_μ=1300W, P_t=60Torr, D_t=100sccm).

tête de bande ainsi que la transition ou le système pour les espèces dont l'émission peut être détectée dans nos conditions expérimentales. Dans la pratique, nous ne nous intéresserons qu'aux radiations intenses et présentant un intérêt direct pour l'étude de la croissance de diamant.

III.2.2.3.2 Système C-H-N : plasma $CH_4-H_2-N_2$

Lorsque de l'azote est ajouté au mélange CH_4-H_2 , la spectroscopie optique d'émission permet d'identifier en plus des espèces citées pour le système CH de nouvelles espèces telles que le second système positif de N_2 , qui est le système dominant de l'azote pour ce type de plasma micro-onde, le radical NH et la bande violette du radical CN [Chatei 1997c, Vandeveld 1999].

Les remarques d'ordre général énoncées au paragraphe précédent sont valables également pour le système C-H-N. La figure III.18 donne un exemple de spectre obtenu par spectroscopie optique d'émission pour le mélange $CH_4-H_2-N_2$ et les caractéristiques des nouvelles radiations sont données dans le tableau III.3.

III.2.3 Dispositifs d'analyse

Dans le cadre de notre étude, deux systèmes expérimentaux d'analyse par spectroscopie optique ont été utilisés. Le premier, le plus « conventionnel », consiste en une analyse globale de l'émission du plasma. Le second a été mis au point au cours de notre étude et permet d'étudier la lumière émise par le plasma avec une résolution spatiale.

III.2.3.1 Analyse globale

Le monochromateur utilisé est un spectromètre de type Chromex 500im/sm, de 500mm de distance focale, équipé de trois réseaux holographiques de 1200traits/mm et blazés respectivement à 250, 500 et 750nm. Il fonctionne suivant un montage de type Czerny-Turner. La sélection et le défilement en longueur d'onde s'effectuent grâce à un moteur pas à pas et la largeur des fentes d'entrée et de sortie peut être ajustée de 10 μ m à 2mm. Pour la réalisation de spectres avec le dispositif de spectroscopie globale, la largeur des fentes est fixée à 100 μ m, ce qui équivaut à une résolution de 0.13nm. Pour notre étude, l'intervalle en longueurs d'onde s'étend de 300 à 700nm.

Sur la fente de sortie est placé un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R928 de type Side-On possédant une photocathode multialcaline (Na-K-Sb-Cs) dont le domaine spectral s'étend de 185 à 900nm. Le courant électrique généré par le PM à partir du courant photonique à la sortie du monochromateur est ensuite dirigé vers un amplificateur courant-tension Stanford Research

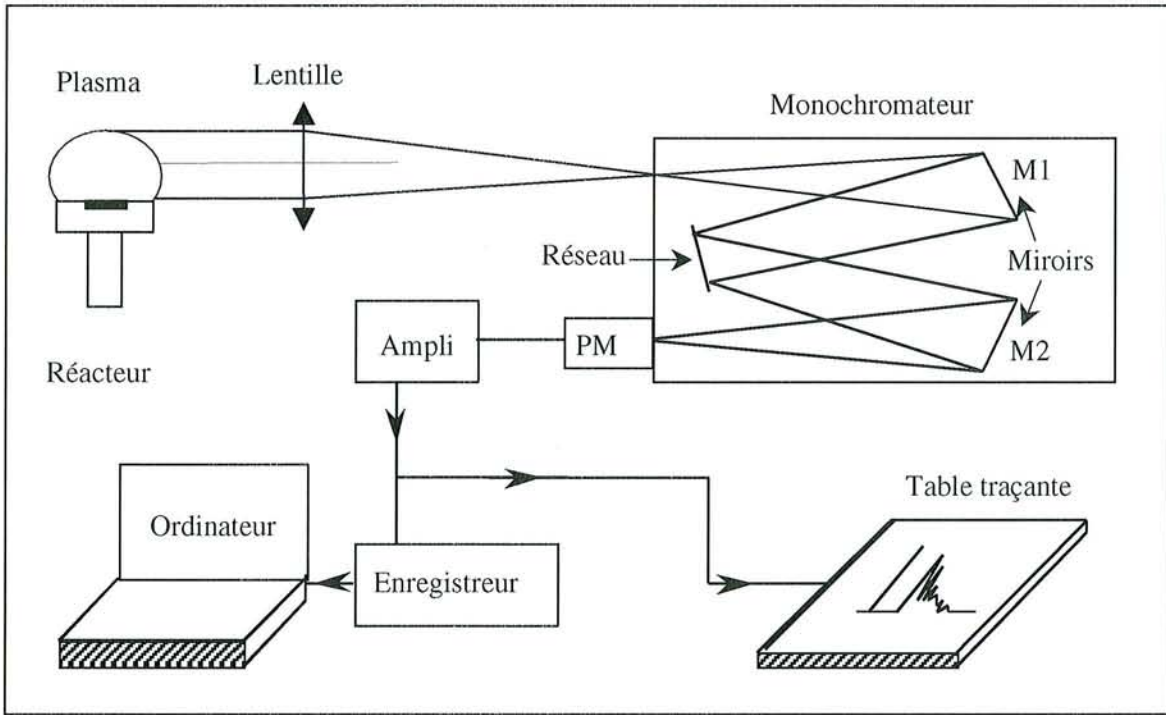


Figure III.19 : Dispositif d'analyse globale du plasma par spectroscopie optique d'émission.

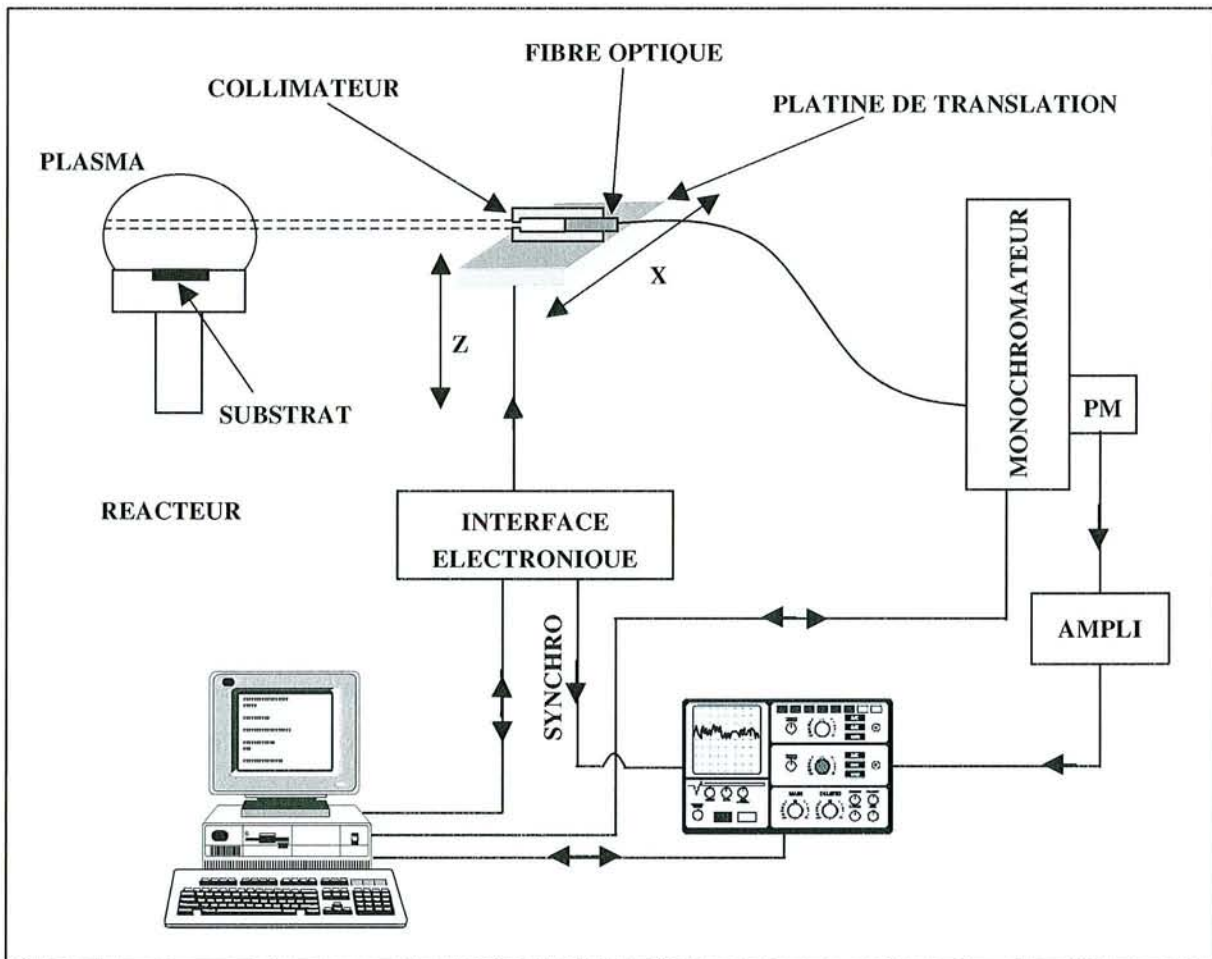


Figure III.20 : Dispositif d'analyse du plasma par spectroscopie d'émission résolue dans l'espace.

Systems modèle SR570 low-noise current preamplifier. Ce dernier délivre alors un signal en tension dont l'amplification et le filtrage peuvent être ajustés. La sortie de l'amplificateur est reliée soit à une table traçante, soit à une carte électronique permettant de faire l'acquisition de l'analyse spectrale en longueur d'onde via un ordinateur et un logiciel d'acquisition réalisé au laboratoire.

Une lentille en quartz de 150mm de distance focale permet de focaliser la lumière émise par le plasma sur la fente d'entrée du monochromateur.

La figure III.19 schématise l'ensemble de ce dispositif d'analyse globale du plasma par spectroscopie optique.

III.2.3.2 Analyse résolue dans l'espace

Le dispositif de base utilisé pour l'analyse du plasma par spectroscopie d'émission résolue dans l'espace est le même que celui décrit dans le paragraphe précédent, exception faite de la lentille en quartz.

III.2.3.2.1 Le système optique

Une fibre optique multibrins de 800 brins monofibre en silice/silice dopée de diamètre de cœur 50 μ m est utilisée pour amener la lumière émise par le plasma sur la fente d'entrée du monochromateur (figure III.20). Cette fibre optique est située à l'une des extrémités d'un collimateur constitué d'un cylindre en graphite de hauteur ajustable, fermé à l'autre extrémité exposée au plasma par un disque percé d'un trou de diamètre également modulable, l'ensemble formant ce que nous appellerons la sonde optique.

Rigoureusement, ce système permet de collecter la lumière dans un cône ayant son sommet au niveau de la sonde optique. Compte tenu de la conception du nouveau réacteur de dépôt, la sonde optique est située à la distance minimum de 22.5cm du centre du plasma qui fait approximativement 5cm de diamètre. Nous avons vérifié qu'en réalité, au niveau du plasma le cône d'intégration de la lumière peut être assimilé à un cylindre de diamètre constant.

La résolution du système optique, c'est-à-dire le diamètre du cylindre d'intégration, dépend de la hauteur du collimateur et du diamètre du disque et peut être calculée géométriquement. En raison de la distance conséquente séparant la sonde du plasma, le meilleur compromis entre le signal mesuré pour les conditions opératoires présentées dans ce mémoire et la résolution du système optique est obtenu pour une résolution calculée de l'ordre de 12mm. Des considérations expérimentales que nous ne développerons pas ici suggèrent que cette valeur est quelque peu surestimée. Bien que la

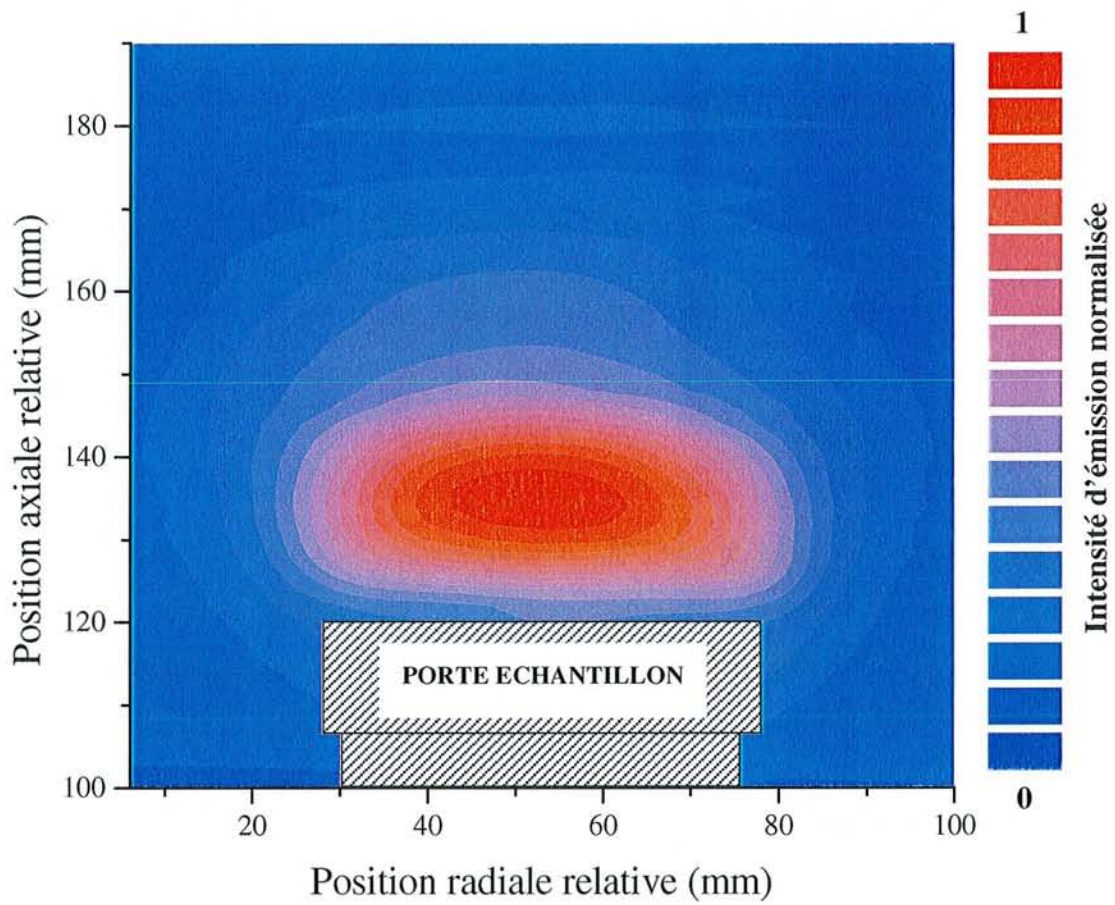


Figure III.21 : Distribution spatiale de l'intensité d'émission de l'espèce H_{α} pour un plasma de mélange CH_4-H_2 (1% CH_4 -99% H_2 , P_{μ} =1300W, P_t =60Torr, D_t =500sccm).

résolution du système optique semble très médiocre, nous verrons qu'elle est suffisante pour étudier la distribution spatiale des espèces radiatives dans le plasma.

III.2.3.2.2 Le système d'acquisition

La mesure de la distribution spatiale de l'intensité d'émission d'une espèce radiative se fait en sélectionnant sur le monochromateur la longueur d'onde λ_j correspondante et en déplaçant la sonde optique selon les axes X et Z (voir figure III.20).

La translation de la sonde optique est assurée suivant l'axe X par une platine de translation munie d'un moteur pas à pas commandé par une interface électronique Charlyrobot. Le déplacement en Z se fait manuellement grâce à un système de translation mécanique.

Pour une longueur d'onde et une position de la sonde optique fixées, le signal en tension à la sortie de l'amplificateur est amené à l'entrée d'un oscilloscope numérique LeCroy 9310. Ce signal est alors moyenné sur une période variable et correspondra à l'intensité d'émission I_i de l'espèce considérée pour une position (X_i, Z_i) .

Un ordinateur gère l'ajustement des longueurs d'onde sur le monochromateur, le déplacement de la fibre en X et l'acquisition du signal au niveau de l'oscilloscope grâce à un programme réalisé au laboratoire avec l'environnement Labwindows CVI. Ce programme rend également possible la synchronisation entre le déplacement de la fibre suivant les axes X et Z, l'acquisition au moyen de l'oscilloscope et éventuellement le changement de longueur d'onde lorsque plusieurs espèces sont étudiées.

Finalement, pour des conditions opératoires du plasma P_k , l'analyse par spectroscopie optique résolue dans l'espace permet pour les différentes espèces étudiées λ_j , l'acquisition de triplets (X_i, Z_i, I_i) . Ce système complexe de données en cinq dimensions nécessite un traitement de données spécifique afin de rendre l'ensemble exploitable. Un second programme informatique, également réalisé sous Labwindows CVI, permet de réarranger les données pour les rendre utilisables à l'expérimentateur.

La figure III.21 présente un exemple de distribution en intensité dans le plasma de l'espèce H_α au voisinage du porte échantillon. Nous voyons ainsi que la spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace permet de réaliser une « cartographie » des espèces radiatives dans le plasma.

En pratique, nous nous contenterons de réaliser des profils axiaux et radiaux des espèces, avec des moyennes effectuées sur 20s d'acquisition.

III.2.4 Conclusion

La spectroscopie optique d'émission est une technique de caractérisation non perturbatrice des espèces radiatives présentes dans le plasma. Elle permettra d'étudier qualitativement l'évolution des états radiatifs des espèces intervenant dans la croissance de diamant en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$.

Nous l'utiliserons pour une analyse globale ou localisée de l'émission du plasma. En particulier, nous verrons que la possibilité d'effectuer une cartographie ainsi que de simples profils axiaux ou radiaux des espèces, se révèle d'un intérêt certain pour analyser certains mécanismes intervenant durant la croissance de diamant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Akkerman 1998] **Z.L. Akkerman, Y. Song, Z. Yin, F.W. Smith, R. Gat**, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 903.
- [Arezzo 1994] **F. Arezzo, N. Zacchetti, W. Zhu**, J. Appl. Phys., 75 (1994) 5375.
- [Aspnes 1979] **D.E. Aspnes, J.B. Theeten**, Phys. Rev. Lett., 43 (1979) 1046.
- [Assouar 2000] **M.B. Assouar, F. Bénédic, O. Elmazria, M. Belmahi, P. Alnot**, Le Vide: Sci., Tech. Appl., 295 (2000) 379.
- [Bachmann 1992] **P.K. Bachmann, D.U. Wiechert**, Diam. Relat. Mater., 1 (1992) 422.
- [Barrat 1995] **S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, B. Weber**, Thin Solid Films, 263 (1995) 127.
- [Barrat 1997] **S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, B. Weber**, Thin Solid Films, 304 (1997) 98.
- [Barshilia 1996] **H.C. Barshilia, B.R. Mehta, V.D. Vankar**, J. Mater. Res., 11 (1996) 2852.
- [Bénédic 2001] **F. Bénédic, M. Belmahi, T. Easwarakhanthan, P. Alnot**, J. Phys. D: Appl. Phys., à paraître en avril 2001.
- [Benndorf 1994] **C. Benndorf, P. Joeris, R. Kröger**, Pure Appl. Chem., 66 (1994) 1195.
- [Bertrand 2000] **Ph. Bertrand, M. Ignatiev, G. Flamant, I. Smurov**, Vacuum, 56 (2000) 71.
- [Boebel 1995] **F.G. Boebel, H. Möller, B. Hertel, H. Grothe, G. Schraud, St. Schröder, P. Chow**, J. Cryst. Growth, 150 (1995) 54.
- [Bonnot 1998] **A.M. Bonnot, R. Schauer, B. Weidner**, Diam. Relat. Mater., 7 (1998) 205.
- [Born 1970] **M. Born, E. Wolf**, Principles of Optics, Pergamon, Oxford, (1970).
- [Bruggeman 1935] **D.A.G. Bruggeman**, Ann. Phys., 24 (1935) 636.
- [Chatei 1997a] **H. Chatei**, Thèse d'Etat, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc, (1997).
- [Chatei 1997b] **H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger**, Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 107.
- [Chatei 1997c] **H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger**, Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 505.
- [Collins 1990] **A.T. Collins, M. Kamo, Y. Sato**, J. Mater. Res., 5 (1990) 2507.
- [Collins 1995] **A.T. Collins**, Ceram. Inter., 22 (1996) 321.

- [Edwards 1985] **D.F. Edwards, H.R. Philipp**, in "Handbook of Optical Constants of Solids I", E.D. Palik (Ed.), Academic Press, Boston, (1985).
- [Filinski 1972] **I. Filinski**, Phys. Status Solidi B, 49 (1972) 577.
- [Gomez-Aleixandre 1993] **C. Gomez-Aleixandre, O. Sanchez, A. Castro, J.M. Albella**, J. Appl. Phys, 74 (1993) 3752.
- [Herzberg 1950] **G. Herzberg**, "Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules", D. van Nostrand Comp. Inc., (1950).
- [Iakoubovskii 2000] **K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, Y.K. Vohra**, J. Phys.: Condens. Matter, 12 (2000) L519.
- [Jellison 1992] **G.E. Jellison**, Opt. Mater., 1 (1992) 41.
- [Kim 1996] **M. Kim, H. J. Thieme, G. Lippert, H. J. Osten**, J. Cryst. Growth, 169 (1996) 681.
- [Li 1997] **X. Li, Y. Hayashi, S. Nishino**, Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 1117.
- [Lima 1999] **C.R.C. Lima, R. da Exaltação Trevisan**, J. Therm. Spray Technol., 8 (1999) 323.
- [Longueville 1996] **J.L. Longueville, S. Moulin, A.M. Bonnot**, Thin Solid Films, 281-282 (1996) 260.
- [Mathis 1993a] **B.S. Mathis**, Thèse de l'Université de Grenoble, (1993).
- [Mathis 1993b] **B.S. Mathis, A.M. Bonnot**, Diam. Relat. Mater., 2 (1993) 718.
- [Mc Intyre 1971] **J.D.E. Mc Intyre, D.E. Aspnes**, Surf. Sci., 24 (1971) 417.
- [Maeda 1995] **H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe, S. Morooka**, J. Mater. Res., 10 (1995) 158.
- [Moulin 1996] **S. Moulin**, Thèse de l'Université de Grenoble, (1996).
- [Pigeat 1986] **P. Pigeat, N. Pacia, B. Weber**, Appl. Surf. Sci., 27 (1986) 214.
- [Pigeat 1998] **P. Pigeat, D. Rouxel, B. Weber**, Phys. Rev. B, 57 (1998) 9293.
- [Press 1996] **W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery**, "Numerical Recipes in Fortran 77: the Art of Scientific Computing", 2nd Edition, Cambridge University Press, (1996).
- [Quémada 1968] **D. Quémada**, "Ondes dans les Plasmas", Hermann, (1968).
- [Rosen 1970] **B. Rosen**, "Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules", Pergamon Press, 1970.
- [Sacadura 1972] **J.F.O. Sacadura**, Int. J. Heat Mass Transfer., 15 (1972) 1451.
- [Snail 1992] **K.A. Snail, C.M. Marks**, Appl. Phys. Lett., 60 (1992) 3135.

[Striganov 1968] **A.R. Striganov, N.S. Sventitskii**, "Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms", IFI/Plenum, New-York, (1968).

[Svanberg 1991] **S. Svanberg**, "Atomic and Molecular Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin, (1991).

[Vandeveld 1999] **T. Vandeveld, T.D. Wu, C. Quaeys, J. Vlekken, M. D'Olieslaeger, L. Stals**, Thin Solid Films, 340 (1999) 159.

[Vorliceck 1997] **V. Vorliceck, J. Rosa, M. Vanecek, M. Nesladek, L.M. Stals**, Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 704.

[Yin 1997a] **Z. Yin, Z.L. Akkerman, F.W. Smith, R. Gat**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 441 (1997) 653.

[Yin 1997b] **Z. Yin, Z. Akkerman, B.X. Yang, F.W. Smith**, Diam. Relat. Mater., 6 (1997) 153.

CHAPITRE IV

*Etudes préliminaires : Préparation ex situ
des substrats de silicium et influence des
conditions expérimentales sur la qualité
des films de diamant synthétisés en plasma
de mélange CH₄-H₂*

Dans ce chapitre, nous exposons les expériences préliminaires menées d'une part dans le réacteur tubulaire et d'autre part dans le nouveau réacteur. Ces études, dont les objectifs sont la maîtrise de la nucléation du diamant à la surface du substrat et la maîtrise des conditions de dépôt dans le nouveau réacteur, sont fondamentales préalablement à toute autre étude expérimentale.

Une première partie est consacrée à l'étude du procédé d'abrasion ultrasonique du substrat de silicium dans de la poudre de diamant afin de favoriser la germination du diamant à la surface, menée conjointement à l'étude d'un traitement chimique de passivation du substrat destiné à favoriser l'hétéroépitaxie du diamant. Ces investigations seront menées par une analyse de la surface du silicium après traitement et par la caractérisation des films élaborés dans le réacteur tubulaire.

La seconde partie est dédiée à l'étude de l'influence des conditions expérimentales, en particulier la qualité du vide résiduel en liaison avec la composition gazeuse, sur les propriétés des films de diamant élaborés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ dans le nouveau réacteur. Ceci nous permettra de mettre en évidence l'absolue nécessité de contrôler parfaitement l'étanchéité de l'enceinte de dépôt, et d'introduire l'influence de l'addition d'azote dans le mélange conventionnel $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur la qualité des films de diamant, qui sera l'objet d'une partie de l'étude expérimentale présentée dans le chapitre V.

IV.1 ETUDE DU TRAITEMENT EX SITU DU SUBSTRAT DE SILICIUM

IV.1.1 Introduction

L'objectif de cette étude est d'établir un protocole de préparation ex situ du substrat de silicium, composé d'une préparation chimique et d'une étape d'abrasion ultrasonique afin de favoriser la nucléation et l'orientation des films de diamant sur la surface, de manière reproductible. La surface du silicium après traitement ainsi que la qualité des films synthétisés sur un tel substrat dans le réacteur tubulaire seront caractérisées. La procédure de dépôt dans le réacteur est celle décrite au paragraphe II.2 du chapitre II et les conditions opératoires sont choisies d'après des études antérieures [Chatei 1997a] afin de se situer dans un domaine favorable à la croissance de diamant de qualité satisfaisante.

IV.1.1.1 Choix du substrat

Les substrats utilisés pour les dépôts de diamant sont des substrats de silicium monocristallins de type n, d'environ 450 μm d'épaisseur, orientés suivant la direction $\langle 100 \rangle$, la face susceptible de

recevoir le dépôt de diamant étant polie. Notre choix s'est porté sur le silicium en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le diamant ($\alpha_d=0.8 \cdot 10^{-6}$ et $\alpha_{Si}=2.6 \cdot 10^{-6}$ à 300K), de sa bonne tenue en température ($T_{fusion} > 1200^\circ\text{C}$) et de son coût raisonnable. Bien que l'utilisation spécifique des films de diamant dans des filtres SAW ne nécessite pas de films auto-supportés, le silicium possède par ailleurs une bonne aptitude à la gravure par voie humide (attaques acides), ce qui se révèle très intéressant dans le cas d'autres applications des couches élaborées. Il présente toutefois l'inconvénient d'être gravé par l'hydrogène atomique, ce qui peut induire d'une part la formation d'une interface diamant/silicium rugueuse et d'autre part une pollution des films de diamant, particulièrement lorsque ceux-ci sont de faible épaisseur.

Dans ce chapitre, les substrats de silicium utilisés ont une surface carrée de 1cm^2 et sont obtenus par clivage d'une plaquette monocristalline de 2 ou 3 pouces de diamètre.

IV.1.1.2 Abrasion ultrasonique du substrat

Sur un substrat vierge, c'est-à-dire non traité, la densité de nucléation obtenue lors du traitement par plasma dans les conditions de dépôt est habituellement inférieure à 10^5cm^{-2} [Gicquel 1993, Takarada 1993, Arezzo 1994a], ce qui est très faible et ne permet pas d'atteindre la phase de coalescence en des temps courts. Ceci rend alors impossible la production de diamant sous forme de couches minces. Il convient donc d'augmenter préalablement à l'étape de dépôt, la densité des sites privilégiés sur le substrat servant de sites de germination pour le diamant, afin d'augmenter la densité de germes et de promouvoir rapidement l'apparition de cristaux facettés et la formation d'un film continu [Park 1994].

Ceci a conduit à la mise au point de techniques ex situ, dans le but de générer artificiellement des sites de nucléation avec une densité élevée par un prétraitement du substrat. Parmi ces méthodes, l'érosion du substrat dans un bain de particules abrasives en suspension dans un solvant et soumises à une excitation ultrasonique se révèle être la plus utilisée.

Les effets sur la surface du substrat (de silicium en l'occurrence) du prétraitement par abrasion ultrasonique sont multiples. En effet, de nombreux travaux montrent qu'au cours du traitement les chocs entre les particules abrasives et le substrat induisent une forte topographie de surface [Gicquel 1993] qui augmente avec la taille de la poudre lorsque par exemple celle-ci est en diamant [Sánchez 1996]. De plus, ces chocs entraînent une érosion ainsi qu'un fractionnement des grains de poudre, dont des débris d'une taille de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres se retrouvent

implantés à la surface du substrat [Iijima 1990], particulièrement au niveau des rayures formées par le frottement des grains en mouvement [Maeda 1993a]. Enfin, selon la nature du solvant et de la poudre employés, certains travaux ont montré la formation en surface d'une couche de carbone amorphe ou de carbure de silicium consécutivement à l'étape d'abrasion [Gicquel 1993, Anger 1994, Arezzo 1994a, Arezzo 1994b].

Ces différents effets rendent délicate toute interprétation des mécanismes conduisant à l'augmentation de la densité de nucléation à la surface du substrat prétraité, car ils apparaissent le plus souvent conjointement.

Pour certains chercheurs, l'élément prépondérant pour la germination du diamant est la présence sur le substrat de sites privilégiés de grande énergie de surface résultant de la forte rugosité provoquée par l'endommagement mécanique de la surface [Denning 1991].

Pour d'autres, ce sont préférentiellement les résidus de poudre implantés à la surface qui vont agir comme sites de nucléation [Maeda 1993a] et vont conduire à la germination et à la croissance homoépitaxiale du diamant lorsque la poudre abrasive est formée de grains de diamant [Iijima 1991], ou à la germination hétérogène du diamant sur ces résidus lorsque la poudre est constituée de particules d'autre nature [Maeda 1993b]. D'ailleurs, B.S. Park et al. [B.S. Park 1997] ont montré que la densité de nucléation obtenue sur des surfaces abrasées avec différentes poudres présente une évolution similaire à la densité de résidus de poudre mesurée avant le traitement par plasma. Comme ces fragments s'accrochent à la surface au niveau des rayures et des sillons formés, on ne peut en déduire si c'est la présence de résidus ou l'existence d'une forte topographie de surface qui est prépondérante dans les mécanismes de germination.

Par ailleurs, il a été montré que la présence d'une couche de carbone amorphe sur un substrat de silicium non-traité mécaniquement facilite l'apparition de sites de germination, lorsque le plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ contient du méthane en concentration importante [Feng 1996]. De même, la nucléation du diamant peut avoir lieu sur des nanoparticules formées d'atomes de carbone en hybridation sp^2 et sp^3 issues de la désagrégation de particules sphériques ou sphéroïdes de type choux-fleurs [Nørgård 1998]. En outre, d'autres travaux proposent des mécanismes de nucléation du diamant sur une couche de carbure de silicium β formée après l'étape BEN [Suesada 1995].

Nous voyons donc qu'il est fort probable que les phénomènes liés à la forte rugosité de la surface, à l'incrustation de fragments de poudre et à la formation d'une couche intermédiaire carbonée soient tous responsables de la germination du diamant sur le substrat.

De nombreuses poudres de natures différentes ont été testées : diamant, alumine, carbure de silicium, [Park 1994, Anger 1995, J.W. Park 1997], nitrure de bore [Maeda 1993a, B.S. Park 1997], autres céramiques diverses [Maeda 1992, Maeda 1993b], mélange de poudre de diamant et de

poudres métalliques [Chakk 1996], pour des tailles de grains variant de quelques dixièmes à quelques dizaines de micromètres. La nature de l'abrasif et donc le taux de nucléation, ne semblent pas influencer sur la morphologie des cristaux, mais sur la taille des microstructures formant le film. En effet, plus la densité de nucléation est importante, plus la dimension des cristaux au moment de la coalescence sera réduite. De même, pour une même densité de nucléation, obtenue avec des poudres de tailles de grains différentes, la morphologie du film reste inchangée.

Il s'avère que d'une manière générale, plus la taille des grains est élevée et le temps de traitement long, plus la méthode d'abrasion ultrasonique est efficace pour favoriser la nucléation. En particulier, la poudre de diamant est la plus efficace et permet d'atteindre une densité de nucléation présentant une saturation avec le temps d'abrasion de 10^{10} à 10^{11} cm⁻² [Park 1994, Ihara 1994] pour une taille de grains de 15 à 30 μm. En effet, avec la poudre de diamant, quasiment tous les résidus de poudre incrustés sur la surface servent de germes pour la croissance et donnent des cristaux facettés au bout d'un temps très court, pour peu qu'ils aient une dimension suffisante, alors qu'une grande partie des fragments laissés par les autres poudres sont gravés par le plasma, seule la fraction restant en surface pouvant servir de sites de germination.

En ce qui concerne l'influence de la solution utilisée sur la germination du diamant, les solvants les plus couramment utilisés étant l'eau et divers solvants organiques (hexane, éthanol, méthanol, acétone,...), il semble qu'un milieu dispersif présentant une densité et une tension superficielle peu élevées est favorable à l'obtention d'une densité de nucléation importante avec une poudre de diamant de 6 à 12 μm de granulométrie [Schweitz 1996], ce qui confère notamment à l'hexane une potentialité d'utilisation intéressante. Néanmoins, les différences observées selon les différents solvants organiques (méthanol, hexane) restent faibles tant sur la densité de nucléation que sur la rugosité de la surface du silicium pour une poudre de diamant de même taille de grains [Borges 1996a].

A la lumière de ce bref résumé bibliographique, nous étudierons les effets de l'abrasion ultrasonique du silicium dans de la poudre de diamant de différentes tailles de grains sur le substrat et sur le film élaboré afin de maîtriser au mieux la densité de nucléation sur nos échantillons.

IV.1.1.3 Passivation du substrat

IV.1.1.3.1 Nécessité d'un tel procédé

Les plaquettes de silicium que nous utilisons sont recouvertes d'une couche d'oxyde native de quelques nanomètres d'épaisseur, due à l'oxydation naturelle de la surface résultant du contact avec

l'atmosphère.

Certaines investigations menées sur la croissance de diamant sur silicium montrent qu'il est souhaitable de supprimer cette couche d'oxyde afin de rendre possible l'épitaxie du diamant sur le substrat.

En effet, il a été montré dans de nombreux travaux qu'une couche de carbure de silicium est formée à la surface du substrat de silicium notamment durant la phase de nucléation assistée par polarisation (procédé BEN, voir chapitre I) [Stoner 1992a]. Il semble qu'en raison du bombardement ionique occasionné par ce traitement, cette couche soit cristallisée (β -SiC) et en relation d'épitaxie avec le silicium, et qu'elle permette la formation de cristaux de diamant épitaxiés sur sa surface [Stammler 1997]. La croissance de films polycristallins de diamant épitaxiés sur des substrats de β -SiC a d'ailleurs été constatée par ailleurs, lorsque l'étape de nucléation est réalisée in situ par BEN [Stoner 1992b, Stoner 1993]. Cette couche intermédiaire de carbure de silicium β agirait comme une couche de conversion assurant un meilleur accord du paramètre de maille entre le substrat et le film car cette structure cristalline possède un paramètre de maille $a=4.36\text{\AA}$, intermédiaire entre celui du silicium ($a=5.42\text{\AA}$) et celui du diamant ($a=3.57\text{\AA}$). La présence d'une interface de β -SiC permet alors d'obtenir des films texturés et pour lesquels une grande partie des cristaux présentent une orientation azimutale préférentielle due à la croissance épitaxiale sur le substrat [Kohl 1993].

D'autres travaux ont mis en évidence qu'il est possible d'obtenir une relation d'épitaxie des cristaux de diamant sur le silicium, sans passer par une interface de conversion de type β -SiC [Gao 1997].

Nous voyons donc qu'afin d'ouvrir des perspectives d'épitaxie du diamant sur le substrat de silicium, avec ou sans couche intermédiaire de carbure de silicium, il est nécessaire d'éliminer entièrement la couche d'oxyde native à la surface du silicium par un traitement chimique adéquat.

En outre, la suppression de cette couche de passivation pourra entraîner un certain nombre de manifestations intrinsèques à une surface constituée uniquement d'atomes de silicium. En effet, la surface d'un matériau, définie comme la dernière couche atomique du solide, peut différer considérablement de son volume car sa formation implique une rupture de liaisons interatomiques. Par conséquent, la somme des forces agissant sur les atomes ne s'annule plus et, au moins au voisinage de la surface, les atomes pourront se déplacer pour atteindre une nouvelle position d'équilibre. De ce fait, plusieurs phénomènes pourront être observés [Agius 1990, Desjonquères 1998] :

Les atomes constituant la surface sont liés au solide, mais présentent des liaisons pendantes

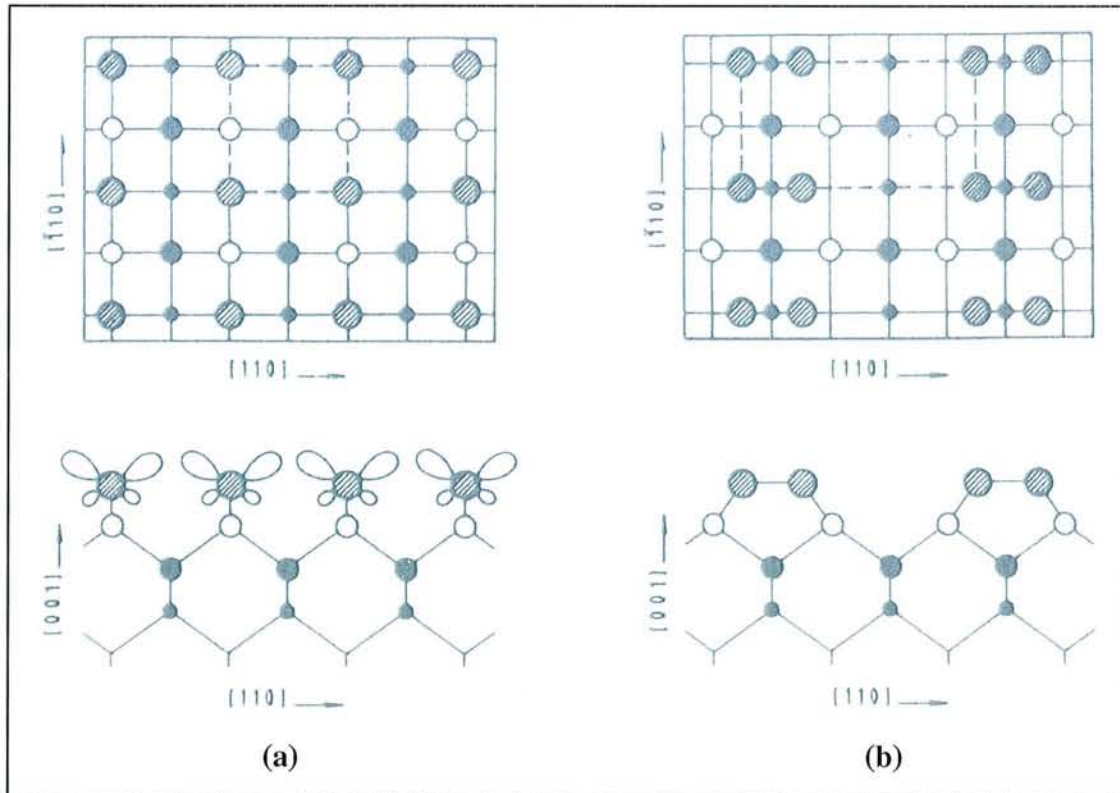


Figure IV.1 : Surface {100} du silicium [Desjonquères 1998] :

(a) surface idéale, un atome de surface possède deux liaisons pendantes

(b) surface (2x1) dimérisée

à l'extérieur, qui peuvent se lier entre elles et conduire à une reconstruction de la surface. La symétrie de translation 2D de la surface est alors modifiée par ces déplacements atomiques et donne lieu à des structures périodiques avec une nouvelle périodicité et donc une nouvelle maille élémentaire. La surface présente alors une surstructure qui doit être caractérisée par une notation indiquant les dimensions, la nature et l'orientation de la nouvelle maille élémentaire par rapport à celle des plans sous-jacents. Nous désignerons par $(n \times m)$ la surstructure si ses vecteurs de translations élémentaires sont $a' = n \cdot a$ et $b' = m \cdot b$ (n et m entiers positifs) avec a et b les vecteurs de la maille élémentaire des plans sous-jacents.

Il est également possible que la symétrie de translation 2D ne soit pas perturbée et que l'on observe un simple déplacement rigide du dernier plan atomique par rapport à sa position normale dans le solide. Cette relaxation est dite normale ou parallèle suivant la direction du déplacement, respectivement perpendiculairement ou parallèlement à la surface.

Ce dernier point ne semble toutefois pas constituer un obstacle direct à la croissance de diamant orienté sur le substrat de silicium.

D'autre part, des atomes étrangers peuvent également se physisorber ou se chimisorber en surface sur des sites privilégiés.

Nous voyons donc que si la couche d'oxyde native est éliminée de la surface du silicium, les liaisons pendantes libérées peuvent se lier et former une surstructure possédant une maille élémentaire très différente de la structure précédente, rendant une croissance épitaxiale des films de diamant plus délicate. En particulier, dans certaines conditions les surfaces de silicium orientées $\langle 100 \rangle$ peuvent conduire à une reconstruction de surface de type (2×1) (figure IV.1) et celles orientées $\langle 111 \rangle$ peuvent subir une reconstruction de surface de type (7×7) . De même, la chimisorption d'atomes étrangers peut entraîner la formation d'une couche inhibant les propriétés de la surface de silicium, et induire par exemple la constitution d'une nouvelle couche d'oxyde par simple contact du substrat avec l'atmosphère.

Pour éviter ces phénomènes, il conviendra de passiver la surface de silicium après la suppression de l'oxyde, c'est-à-dire de saturer les liaisons pendantes du silicium avec des atomes. Toute reconstruction ou chimisorption devient alors plus difficile puisqu'il n'y a plus de liaisons disponibles.

IV.1.1.3.2 Solutions chimiques communément utilisées

De nombreuses investigations ont été menées sur la préparation de surfaces de silicium lisses, stables et libérées de la couche d'oxyde native, pour des finalités qui ne sont pas forcément en rapport avec la croissance de diamant. Les préparations chimiques proposées sont le plus souvent constituées d'une étape de gravure dans l'acide fluorhydrique (HF:H₂O) ou dans une solution tampon contenant du fluorure d'ammonium (NH₄F:H₂O ou NH₄F:HF) [Beklemishev 1994], suivie ou non d'un rinçage à l'eau désionisée. Ce type de solutions est bien connu pour permettre la passivation de la surface de silicium résultant de la formation au niveau de la dernière couche atomique de liaisons terminales Si-OH, Si-F et particulièrement Si-H [Higashi 1990, Ling 1993]. Ces dernières protègent alors la surface de la réoxydation au contact de l'atmosphère et limitent les reconstructions de surface. En effet, il a été montré qu'une attaque dans une solution de NH₄F permet d'obtenir dans le cas du silicium orienté <111> une surface sans reconstruction et présentant ses liaisons pendantes saturées par des atomes d'hydrogène avec une grande homogénéité, du type H-Si{111}-(1×1) [Hricovini 1993].

Le traitement de substrats de silicium {100} dans une solution d'acide fluorhydrique concentrée précédé par une étape d'abrasion ultrasonique dans de la poudre de diamant a été étudié par S. Schelz et al. [Schelz 1997a, Schelz 1997b] dans le but de préparer des substrats pour la synthèse de diamant. Ces travaux ont montré que la surface de silicium ainsi saturée par des atomes d'hydrogène et de fluor est une configuration thermodynamiquement favorable à la nucléation et permet d'augmenter de plus de 30% la densité de germination.

Sur la base de cette discussion, nous étudierons l'effet d'un traitement de passivation du silicium sur sa surface et sur la qualité des films élaborés et nous tenterons de mettre en évidence une éventuelle relation d'épitaxie du diamant sur le substrat.

IV.1.2 Résultats expérimentaux

IV.1.2.1 Abrasion ultrasonique du silicium dans la poudre de diamant

IV.1.2.1.1 Description de la procédure de traitement

Dans un premier temps, nous allons étudier l'influence de l'abrasion du substrat dans la poudre de diamant précédée par un nettoyage chimique de la surface. Nous décrivons ici le protocole expérimental d'abrasion incluant un nettoyage chimique simple du substrat :

Echantillon	Abrasion	R_{ms} (nm)	R_{p-v} (nm)
Si1	non	0.3	2.6
Si2	Poudre 1 μm	0.2	1.6
Si3	Poudre 40 μm	8.1	148

Tableau IV.1 : Conditions d'abrasion et paramètres de rugosité des échantillons ayant subi un nettoyage chimique simplifié.

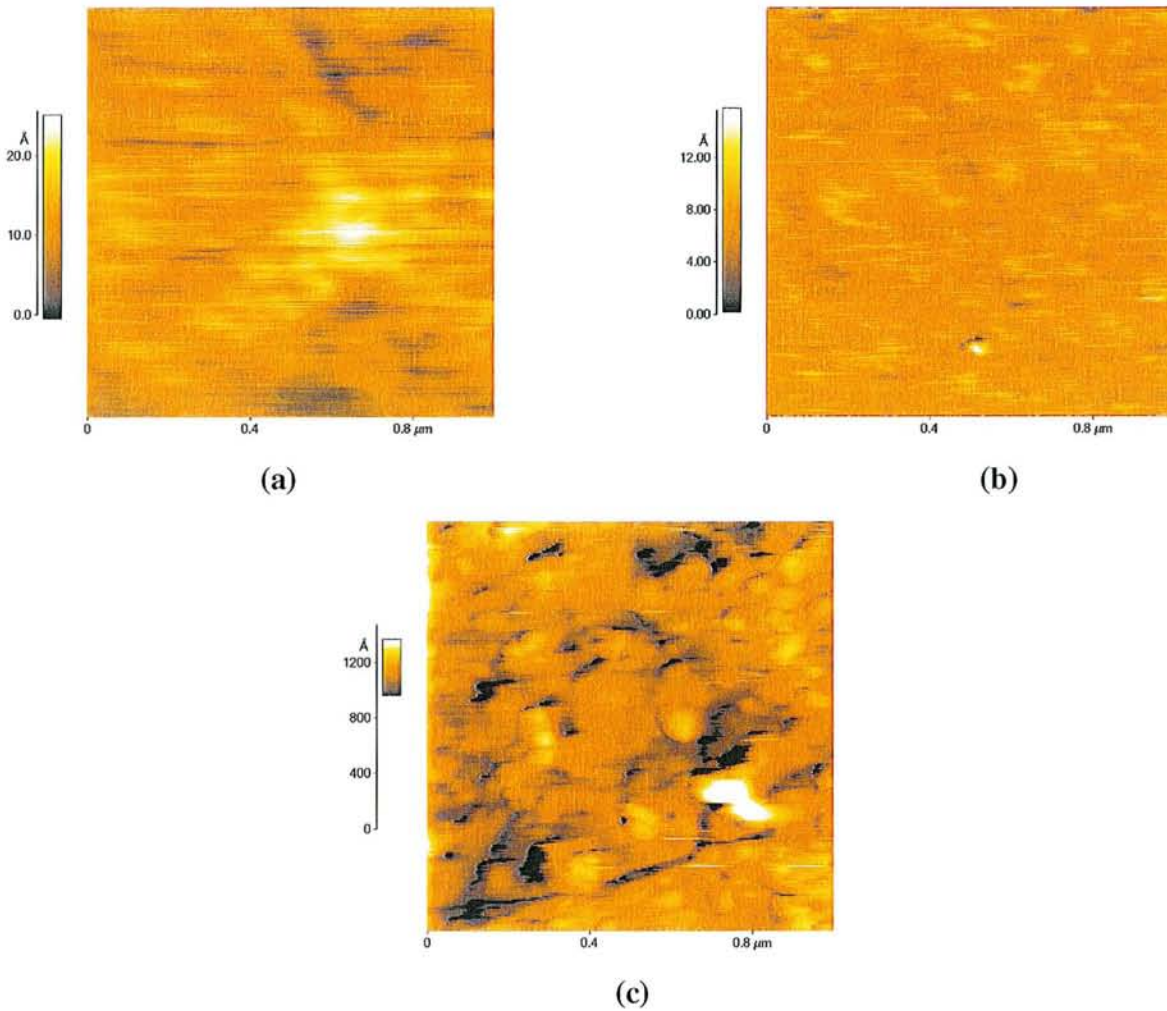


Figure IV.2 : Images de la surface des échantillons réalisées par AFM : (a) échantillon Si1, (b) échantillon Si2 et (c) échantillon Si3.

Nettoyage simple : dans un bac à ultrasons, successivement dans les solutions suivantes,

- Trichloréthylène : 10min
- Acétone : 10min
- Ethanol : 10min

Abrasion : dans un bac à ultrasons,

1g de poudre de diamant en suspension dans 20ml d'éthanol pendant 60min

L'objectif du nettoyage chimique est d'éliminer de la surface les poussières et les impuretés d'origine organique, dont certaines sont inhérentes à la préparation mécanique de la plaquette de silicium (graisses, lubrifiant utilisé lors du polissage). L'éthanol a été choisi comme milieu dispersif pour l'abrasion car il semble bien adapté pour cet usage, comparativement à d'autres solvants [Schweitz 1996]. Aussi, il a été montré qu'un solvant tel que l'éthanol, contenant des atomes de carbone, participe à la formation de carbure de silicium et de graphite microcristallin sur la surface durant la phase d'abrasion ultrasonique [Anger 1994].

IV.1.2.1.2 Influence de la taille des grains de poudre sur la surface du substrat

Dans ce qui suit, nous dénommerons respectivement «poudre 1 μ m» et «poudre 40 μ m» des poudres de diamant de tailles de grains comprises entre 0.5 et 3 μ m et entre 30 et 40 μ m.

Des substrats de silicium ayant subi un dégraissage simplifié, puis différentes variantes de la procédure de préparation décrite dans le paragraphe précédent ont été caractérisés par AFM. Les différents traitements ainsi que les paramètres de rugosité définis au chapitre II et mesurés pour chaque échantillon sont présentés dans le tableau IV.1, les images des surfaces réalisées par AFM sont présentées sur la figure IV.2.

Les échantillons Si1 et Si2 présentent à travers les paramètres R_{ms} et R_{p-v} une rugosité comparable et très faible, de l'ordre de celle obtenue pour une surface polie de silicium, vierge de tout traitement ($R_{ms}=0.3\text{nm}$ [Anger 1995]). Ceci montre d'une part que le nettoyage chimique n'affecte pas la surface de silicium, et d'autre part que l'abrasion du substrat dans la poudre de diamant 1 μ m n'induit pas une topographie de surface importante par la formation de rayures profondes. Néanmoins, dans le cas de l'échantillon abrasé avec la poudre 1 μ m (Si2), des particules d'une dimension de quelques dizaines de nanomètres sont implantées en faible densité sur la surface et correspondent probablement à des fragments de poudre (figure IV.2.(b)).

Echantillon	Dia1	Dia2
Abrasion dans la poudre	1 μ m	40 μ m
Mélange	0.4%CH ₄ -99.6%H ₂	
P _{μ}	300W	
P _t	60Torr	
T _s	1073K	
D _t	50sccm	
Temps de synthèse	4.0h	

Tableau IV.2 : Conditions de préparation des substrats et conditions de synthèse des films de diamant dans le réacteur tubulaire pour les échantillons Dia1 et Dia2.

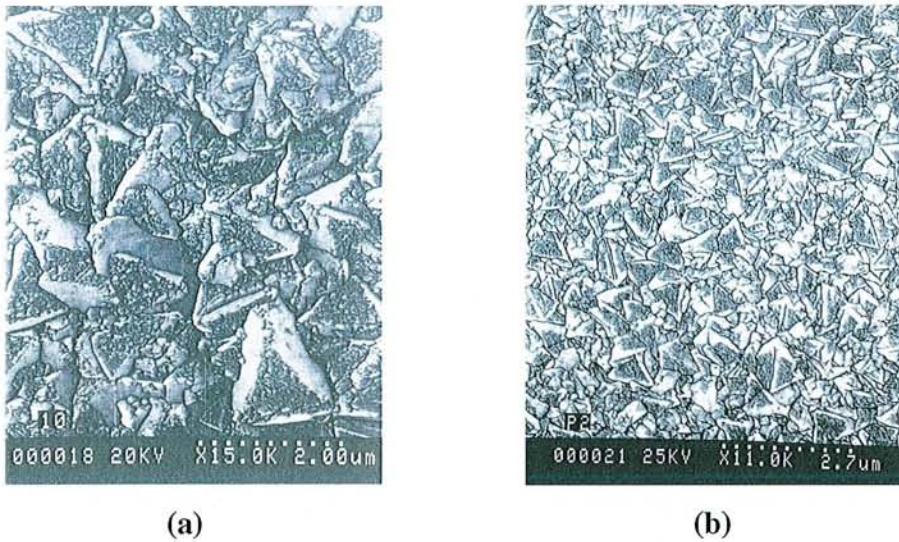


Figure IV.3 : Images de la surface des échantillons réalisées par MEB : (a) échantillon Dia1, (b) échantillon Dia2.

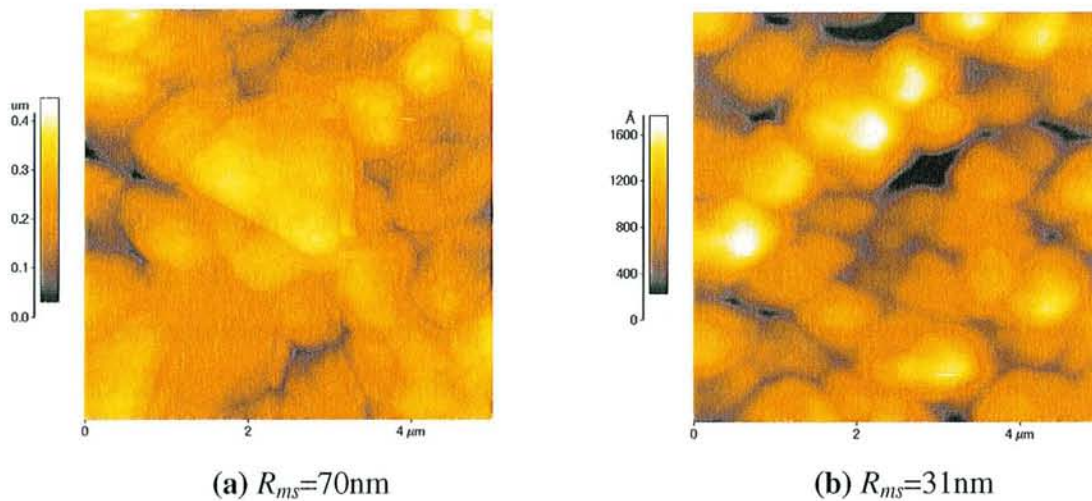


Figure IV.4 : Images de la surface des échantillons réalisées par AFM : (a) échantillon Dia1, (b) échantillon Dia2.

Le substrat Si3 abrasé à l'aide de la poudre 40 μ m présente une rugosité plus importante de l'ordre de 8nm, comparable à celle obtenue par E. Anger et al. [Anger 1995] après une abrasion d'une heure dans une poudre de 45 μ m ($R_{ms}=6$ nm). Le cliché AFM met en évidence cette forte topographie ainsi qu'une surface d'aspect granuleux (figure IV.2.(c)). La distance $R_{p-v}=148$ nm est caractéristique de défauts ponctuels correspondant à des points de hauteur relative très basse (trous, sillons) et à des points de hauteur relative importante (excroissances, bordures des rayures). Ceci met en évidence l'efficacité de l'action mécanique d'une poudre de grande dureté comme le diamant sur un substrat de dureté nettement plus faible comme le silicium. De plus, des particules de forme sphérique ou hémisphérique, d'une dimension de 100 à 200nm, sont visibles en densité importante sur la surface. Elles correspondent à des fragments des grains de poudre implantés durant l'abrasion.

Nous constatons donc que les effets de l'abrasion du substrat de silicium dans la poudre de diamant dépendent fortement de la taille des grains et sont d'une part la formation d'une surface rugueuse et d'autre part l'ensemencement de la surface avec des fragments de poudre. Ainsi, plus la granulométrie est importante, plus la topographie de la surface est affectée par l'action mécanique des grains de poudre et plus la densité de fragments de poudre observée augmente. Par ailleurs, la dimension de ces résidus est d'autant plus grande que la taille des grains de poudre est élevée. Nous pouvons d'ores et déjà supposer que la nucléation du diamant sera favorisée sur le silicium abrasé dans la poudre de diamant de 40 μ m de granulométrie.

IV.1.2.1.3 Influence de la taille des grains de poudre sur les films élaborés

Les conditions de préparation des substrats de silicium ainsi que les conditions d'élaboration des films de diamant dans le réacteur tubulaire sont données dans le tableau IV.2. La figure IV.3 présente les photographies des surfaces des films de diamant prises par MEB et la figure IV.4 présente les images AFM de chaque film.

La figure IV.3 montre que les faces des structures émergentes à la surface des films sont de même nature pour les deux échantillons ayant subi l'abrasion dans la poudre de diamant de 1 et 40 μ m de granulométrie. Elles présentent en particulier une symétrie d'ordre 3 attribuée aux faces {111} du diamant, et sont orientées plus ou moins parallèlement au substrat. Les faces {100} susceptibles de border ces faces triangulaires émergent peu du film et sont peu visibles. La morphologie globale des films est donc du type {111}{100}<111>. Nous remarquons une forte germination secondaire sur les faces {111} de l'échantillon Dia1 qui apparaît moins significativement sur la surface de l'échantillon Dia2. Les films sont homogènes et bien couvrants

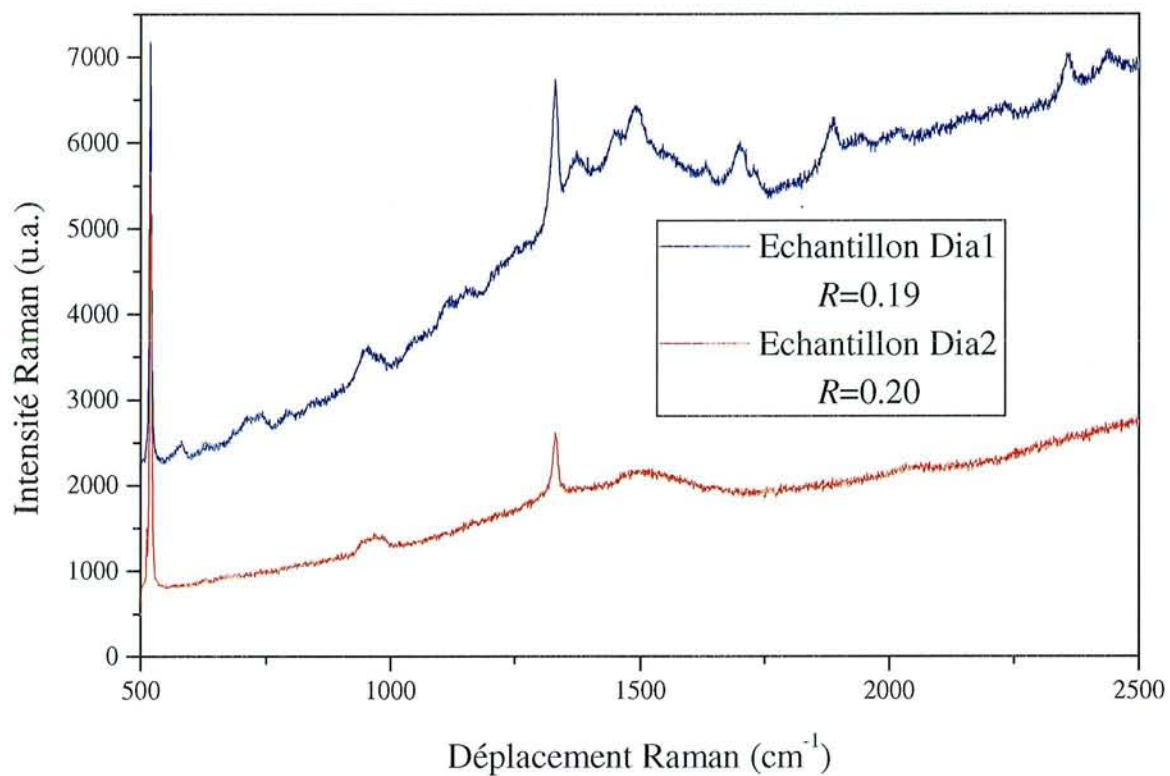


Figure IV.5 : Spectres Raman et facteurs de qualité des échantillons Dia1 et Dia2.

pour une durée de dépôt assez faible, ce qui montre que dans les deux cas la densité de nucléation est assez homogène.

Les figures IV.3 et IV.4 permettent de donner une grandeur approximative des dimensions des structures présentes à la surface. L'échantillon Dia1 présente des faces de 1 à 1.5 μm de largeur alors que l'échantillon Dia2 présente des faces de dimension plus réduite de 0.5 à 1 μm . Comme nous l'avons vu, des cristaux de plus grande taille sont caractéristiques d'un développement individuel des cristallites plus important avant la phase de coalescence, ce qui suggère que l'abrasion du substrat avec la poudre 1 μm crée une densité de nucléation moindre qu'avec la poudre 40 μm . Néanmoins, nous ne nous hasarderons pas à compter le nombre de cristaux émergeant à la surface pour en déduire la densité de nucléation car ceux-ci semblent présenter un maillage important, ce qui fausserait toute évaluation numérique de la densité de germination.

Les rugosités respectives des films sont précisées sur la figure IV.4. La plus grande rugosité de l'échantillon Dia1, élaboré à partir d'un substrat ayant subi l'abrasion dans la poudre 1 μm , est en bon accord avec les observations émises lors de l'analyse des photographies prises par MEB quant aux dimensions des structures émergentes à la surface. En effet, l'émergence de structures de taille importante provoque une augmentation de la rugosité. Ces observations coïncident avec le modèle d'évolution sélective qui implique que plus la densité de nucléation est élevée, moins la surface du film est rugueuse.

Le plus fort taux de nucléation supposé sur le substrat ayant subi l'abrasion dans la poudre 40 μm , limite donc la rugosité du film de diamant grâce à l'apparition plus rapide de l'étape de coalescence et grâce à la croissance d'un film continu à partir de cristallites de taille réduite. Une plus grande homogénéité à la surface du film sera donc obtenue par l'utilisation de la poudre 40 μm .

Notons que les faces triangulaires nettement visibles par MEB apparaissent parfois presque sphériques en imagerie AFM (figure IV.4.(b) notamment). Ceci peut être dû en partie à un artefact résultant de la convolution de la pointe d'analyse avec la géométrie des cristaux, comme l'ont déjà décrit certains auteurs [George 1994].

La figure IV.5 présente les spectres Raman obtenus, ainsi que le facteur de qualité R défini au chapitre II, pour les deux échantillons Dia1 et Dia2. Nous constatons que les deux films présentent un pic diamant à 1332 cm^{-1} bien prononcé, ainsi que les pics à 520 cm^{-1} et 960 cm^{-1} associés respectivement au premier ordre du silicium et au carbure de silicium ou second ordre du silicium. Ces contributions montrent que les films sont peu épais et assez transparents à la longueur d'onde

utilisée (514.5nm). Par ailleurs, les deux spectres montrent des contributions graphitiques (bandes D et G) peu intenses. L'échantillon Dial laisse apparaître toutefois un signal très bruité et une fluorescence assez importante, significatifs de l'incorporation probable d'impuretés extrinsèques. Le calcul du facteur de qualité R donne sensiblement la même valeur pour chaque film, autour de 0.2 (voir figure IV.5). Ceci montre que la taille des grains de poudre et donc la densité de nucléation et la topographie de la surface du substrat n'influent pas sur la qualité chimique des films élaborés en dépit de la différence de tailles des structures apparaissant en surface du film.

Nous avons donc mis en évidence que l'abrasion du substrat avec la poudre de diamant d'une granulométrie de 40 μm permet d'obtenir des films de même qualité chimique qu'avec la poudre 1 μm , mais présentant des cristaux en surface de dimension plus petite et donc une rugosité plus faible. Il semble que ceci reflète une densité de nucléation plus élevée obtenue avec cette taille de grains, résultant d'une topographie du substrat plus importante et d'une implantation des fragments de poudre plus efficace. De plus, il est probable que la taille de ces résidus de l'ordre de quelques centaines de nanomètres avec la poudre 40 μm et de quelques dizaines de nanomètres pour la poudre 1 μm est également un facteur déterminant. En effet, des études antérieures montrent que leur dimension doit être suffisante pour qu'ils subsistent en surface malgré l'action gravante de l'hydrogène atomique, et permettent ainsi la formation d'agrégats d'atomes carbonés à leur niveau [Maeda 1993b]. L'existence d'une taille critique des fragments, dépendant des conditions d'élaboration et assurant leur stabilité à la surface, est fortement supposée [Anger 1995]. La dimension des résidus de diamant obtenus avec la poudre 40 μm paraît être suffisante pour que la compétition dépôt/gravure devienne favorable à la germination du diamant au niveau de ces sites privilégiés.

IV.1.2.2 Passivation du substrat

IV.1.2.2.1 Description de la procédure de traitement

Nous décrivons ici la procédure de passivation des substrats de silicium :

Nettoyage évolué : dans un bac à ultrasons, successivement dans les solutions suivantes,

- Eau : 10min
- Méthanol : 10min
- Trichloréthylène : 10min
- Méthanol : 10min

Cette étape de nettoyage permet de supprimer de la surface de l'échantillon, les poussières ainsi que les résidus d'origines organique ou minérale.

Désoxydation/oxydation : successivement dans

- HF:H₂O (1:10) : 10min
- HNO₃:H₂O (1:4) : 180°C, 10min

La première phase permet comme nous l'avons vu de nettoyer efficacement la surface de silicium et de supprimer la couche d'oxyde natif. L'objectif de la seconde phase est de déposer une nouvelle couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée et reproductible sur la surface propre. En effet, les travaux menés sur la préparation des surfaces de silicium montrent que l'étape de décapage/passivation est souvent précédée d'une étape d'oxydation artificielle de la surface [Hricovini 1993, Beklemishev 1994]. L'opération est répétée trois fois afin de contrôler parfaitement la nature de la surface de l'échantillon en fin de traitement. Cette préparation a été suggérée par M. Hanbüken du Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline de Marseille.

Désoxydation/passivation : successivement dans deux solutions tampons de NH₄F :

- pH=5 (5mol·l⁻¹) : 2min
- pH=8 (10mol·l⁻¹) : 4min

Cette dernière phase permet de supprimer une dernière fois la couche d'oxyde présente à la surface du silicium et de saturer les liaisons pendantes avec des atomes tels que l'hydrogène et le fluor. Une surface de type H/F-Si{100}(1×1) est supposée alors être obtenue avec une bonne homogénéité.

Stockage : dans le butanol-1, afin d'éviter toute réoxydation de la surface du substrat au contact de l'atmosphère. Des études préliminaires menées au laboratoire ont en effet montré par Spectroscopie de Photoélectrons (XPS) que cette solution organique limite la réoxydation de la surface de silicium pendant plusieurs dizaines d'heures.

IV.1.2.2.2 Dépôt de films sur des substrats passivés sans abrasion préalable

L'abrasion d'un substrat passivé dans la poudre de diamant est fortement susceptible d'annihiler l'effet du traitement de passivation par la dégradation importante de la surface résultant du choc des particules de poudre. Nous avons donc élaboré des dépôts de films de diamant dans le réacteur

Echantillon	Dia3	Dia4
P_{μ}	300W	
P_t	60Torr	
T_s	1073K	
D_t	50sccm	
Carburation avant dépôt : Durée	Aucune	0.33h
Mélange		2%CH ₄ -98%H ₂
Mélange pour la croissance	0.4%CH ₄ -99.6%H ₂	
Temps de dépôt	4.0h	8.0h

Tableau IV.3 : Conditions de synthèse des films de diamant dans le réacteur tubulaire pour les échantillons Dia3 et Dia4.

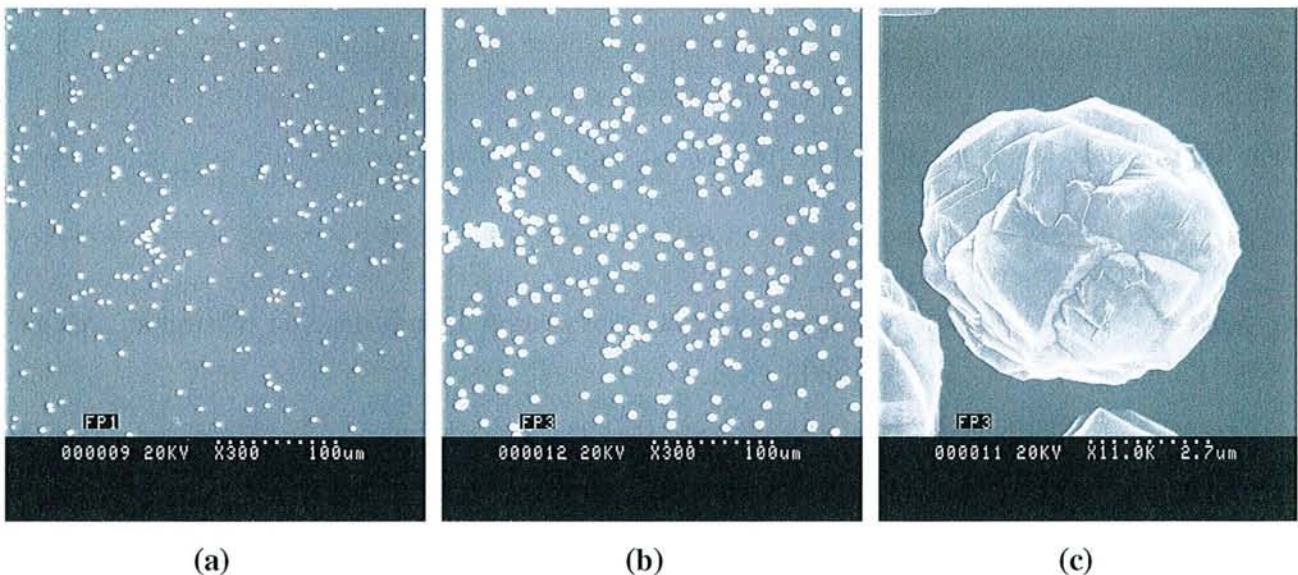


Figure IV.6 : Images de la surface des échantillons réalisées par MEB : (a) échantillon Dia3, (b) échantillon Dia4, (c) détail d'une cristallite de l'échantillon Dia4.

tubulaire sur des substrats passivés n'ayant subi aucune préparation mécanique.

Le tableau IV.3 donne les conditions de dépôt des films de diamant sur deux substrats passivés selon la méthode décrite au paragraphe précédent.

L'échantillon Dia3 a subi directement la phase de croissance en plasma, sans étape préalable destinée à favoriser la nucléation du diamant sur sa surface. En revanche, un traitement de 20 minutes dit de « carburation » précède le procédé de dépôt de l'échantillon Dia4. Cette étape consiste à apporter dans le mélange gazeux, avant le dépôt proprement dit et pendant une durée déterminée, un excès de méthane favorisant la sursaturation de la surface par des radicaux carbonés. Elle doit en principe remplacer l'étape d'abrasion dans la poudre de diamant et créer des sites de nucléation à la surface du substrat afin de favoriser la croissance de diamant. En effet, H. Maeda et al. [Maeda 1995] ont montré que ce type de traitement permet la formation d'une couche de carbure de silicium sur le substrat qui pourrait assister la germination du diamant. Des sites de nucléation constitués d'îlots contenant du β -SiC, du diamant et du carbone amorphe pourraient également être formés sur la surface durant cette étape.

La figure IV.6 présente la surface des films caractérisée par MEB. Il est clairement visible que dans les deux cas, la phase de coalescence n'est pas atteinte, même pour l'échantillon Dia4 ayant subi une carburation de 20min suivie d'une synthèse de 8.0h (figures IV.6.(a) et IV.6.(b)). Ceci s'explique par une densité de nucléation trop faible en l'absence d'abrasion du substrat dans la poudre de diamant.

La densité de nucléation peut être évaluée à partir du comptage des cristallites, chacune d'elles étant supposée provenir d'un germe initial. Elle est estimée à $1.5 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2}$ pour l'échantillon Dia3 et à $2.5 \cdot 10^5 \text{cm}^{-2}$ pour l'échantillon Dia4, ce qui est très faible et correspond comme nous l'avons vu aux grandeurs habituellement observées en l'absence de préparation mécanique du substrat. Les densités de germes obtenues sur du silicium passivé avec ou sans phase de carburation sont donc équivalentes. Nous constatons ainsi, d'une part l'impossibilité de faire croître un film continu en quelques heures sur un substrat soumis uniquement au traitement chimique de passivation pour les conditions opératoires décrites dans le tableau IV.3, et d'autre part l'inefficacité du traitement in situ de carburation pour générer des germes de diamant. Seule la dimension des cristallites présentes sur chaque échantillon diffère. En effet, la taille des cristallites est plus importante pour l'échantillon Dia4 en raison du temps de dépôt deux fois plus long.

Par ailleurs, les particules visibles sur la surface des échantillons Dia3 et Dia4 présentent la même morphologie et correspondent à des particules multimaclées. Le détail d'une de ces cristallites sur l'échantillon Dia4 (figure IV.6.(c)) montre qu'aucune orientation particulière vis-à-vis du substrat

P_{μ}	300W
P_t	60Torr
T_s	1073K
D_t	50sccm
Mélange	0.4%CH ₄ -99.6%H ₂
Temps de dépôt	4.0h

Tableau IV.4 : Conditions de synthèse dans le réacteur tubulaire pour l'échantillon Dia5.

ne peut être mise en évidence. Une relation d'épitaxie entre le diamant et le silicium semble alors peu probable, malgré le traitement de passivation et l'étape de carburation du substrat.

Ces résultats montrent que la densité de nucléation obtenue sur une surface de silicium passivée, sans abrasion préalable du substrat dans la poudre de diamant, est insuffisante pour permettre la croissance rapide de films continus. Pour ces raisons, nous allons inclure cette phase de préparation mécanique dans le traitement chimique de passivation, au risque d'inhiber les effets de la passivation de la surface par le frottement des particules de diamant.

IV.1.2.2.3 Influence de la combinaison du traitement de passivation et de l'abrasion ultrasonique

L'abrasion du substrat dans la poudre de diamant 40 μ m induit comme nous l'avons vu la plus grande densité de nucléation et donc la plus faible rugosité de surface du film élaboré. Nous avons donc choisi de compléter le traitement de passivation par la préparation mécanique du silicium avec cette poudre. La procédure précédant le stockage de l'échantillon dans le butanol-1 est alors la suivante :

Abrasion : dans un bac à ultrasons,

1g de poudre de diamant 40 μ m en suspension dans 20ml d'éthanol pendant 60min

Rinçage : dans un bac à ultrasons, successivement dans les solutions suivantes

- Acétone : 4min
- Méthanol : 4min

Le rinçage effectué ici permet d'enlever les résidus de poudre qui n'adhèrent pas suffisamment à la surface du silicium et dont la taille est éventuellement trop importante. Le temps de rinçage dans les ultrasons demeurant relativement faible, il est peu probable que tous les résidus soient éliminés de la surface, contrairement à ce que supposent certains travaux [Borges 1996a]. Les impuretés autres que des fragments de diamant, potentiellement présentes dans la poudre, peuvent également être supprimées de la surface de l'échantillon au cours de ce rinçage.

Les échantillons Si4 et Dia5 ont subi la procédure de passivation et l'abrasion dans la poudre 40 μ m et seul l'échantillon Dia5 a été traité dans le réacteur tubulaire afin de réaliser la synthèse de diamant, dans les conditions opératoires résumées dans le tableau IV.4.

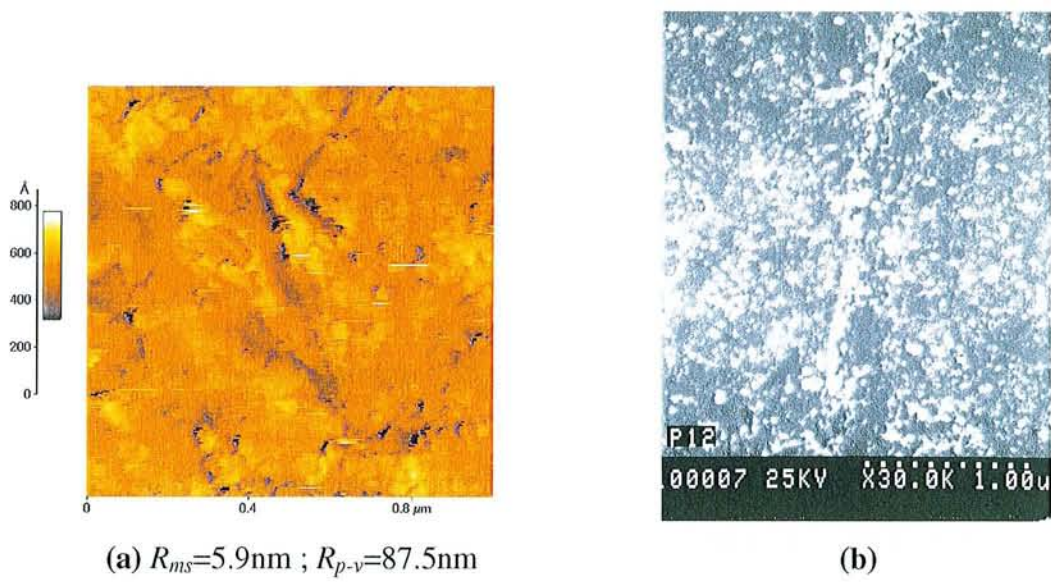


Figure IV.7 : Images de la surface de l'échantillon Si4 réalisées par : (a) AFM, (b) MEB.

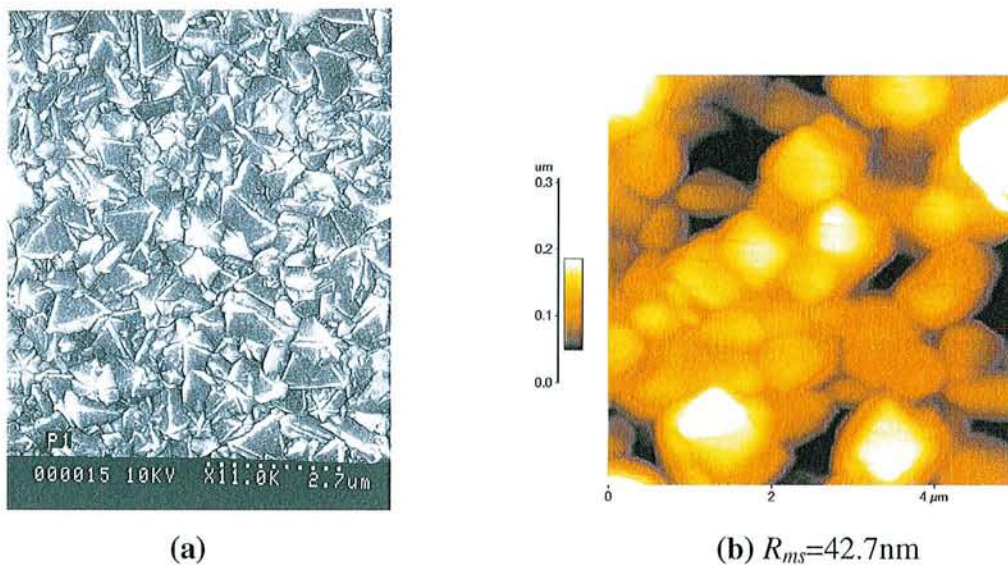


Figure IV.8 : Images de la surface de l'échantillon Dia5 réalisées par : (a) MEB, (b) AFM.

La figure IV.7 présente les images de la surface de l'échantillon Si4, caractérisée par MEB et AFM ainsi que les paramètres de rugosité obtenus par AFM.

L'image AFM (figure IV.7.(a)) montre que la surface du silicium ainsi traitée présente une topographie très prononcée. En effet, nous remarquons sur la surface la présence de rayures profondes et de granulations en densité importante. Les paramètres de rugosité mesurés sur l'ensemble de la surface de l'échantillon Si4 sondée par la pointe de l'AFM ($R_{ms}=5.9\text{nm}$ et $R_{p-v}=87.5\text{nm}$) sont à comparer avec ceux obtenus précédemment pour l'échantillon Si3 qui a été abrasé dans la poudre $40\mu\text{m}$ sans passivation préalable ($R_{ms}=8.1\text{nm}$ et $R_{p-v}=148\text{nm}$). Nous constatons ainsi que la rugosité de l'échantillon Si4 est globalement inférieure à celle de l'échantillon Si3. Ceci suggère que la profondeur des défauts physiques engendrés par l'action mécanique de la poudre, ou la densité des fragments de poudre implantés en surface, ou encore la taille de ces résidus, sont sensiblement plus faibles sur une surface passivée que sur une surface simplement nettoyée chimiquement. Néanmoins, la présence de résidus de poudre en grande quantité, de dimension de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, est remarquable tant sur le cliché AFM (figure IV.7.(a)) que sur la photographie prise par MEB (figure IV.7.(b)). Cette dernière met d'ailleurs en évidence l'incrustation préférentielle des fragments de poudre au niveau des rayures formées au cours de l'abrasion. La densité de ces particules est assez homogène en dehors des rayures et a été évaluée à 10^{10}cm^{-2} , ce qui est considérable.

Il semble donc que la différence de rugosité entre les échantillons Si3 et Si4 ne puisse se justifier ni par un ensemencement moins efficace de la surface passivée avec les fragments de poudre ni par la diminution des défauts physiques. En revanche, les résidus de poudre présentent une large distribution en taille dans le cas de la surface passivée avec une valeur moyenne autour d'une centaine de nanomètres. Ceci peut expliquer la diminution sensible de la rugosité et suggérer que la gravure chimique et surtout la procédure de rinçage sont défavorables à l'incrustation de fragments de taille importante sur la surface.

Ces observations mettent en évidence le fait que le traitement de passivation n'affecte pas la topographie de la surface. Au contraire, des travaux antérieurs ont montré que l'utilisation d'une solution aqueuse de fluorure d'ammonium permet d'obtenir des surfaces de silicium très peu rugueuses [Hsiao 1993].

L'analyse de la surface du film de l'échantillon Dia5 est présentée sur la figure IV.8, ainsi que la valeur de la rugosité mesurée par AFM.

Nous constatons que la surface du film est constituée principalement de cristaux maclés présentant des faces {111} de largeur proche de $1\mu\text{m}$, avec une légère orientation préférentielle

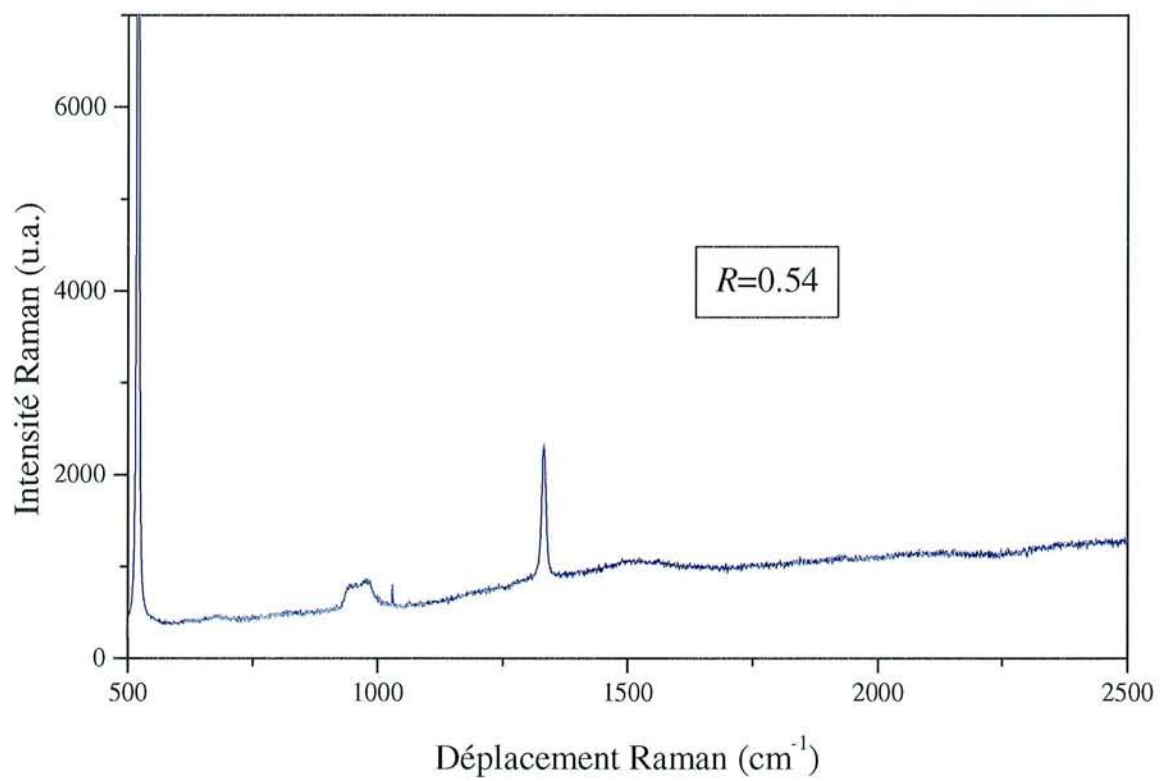


Figure IV.9 : Spectre Raman et facteur de qualité de l'échantillons Dia5.

parallèle au substrat (figure IV.8.(a)). Cette morphologie de surface est donc similaire à celle observée pour les échantillons Dia1 et Dia2, ce qui montre que le traitement de passivation n'influe pas directement sur l'aspect global du film. Comme précédemment pour les échantillons Dia3 et Dia4, aucune relation d'épitaxie des cristaux de diamant synthétisés sur le substrat de silicium ne peut être mise clairement en évidence, en raison du maclage apparaissant au niveau des cristallites et d'une renucléation potentielle en cours de croissance. Il est d'ailleurs fort possible que l'abrasion dans la poudre de diamant inhibe complètement les effets de la stabilisation chimique de la surface en raison des dégâts physiques causés sur celle-ci. D'autre part, la rugosité de la surface du film mesurée par AFM est de 42.7nm (figure V.8.(b)).

Nous constatons donc que les dimensions des structures émergentes en surface du film pour l'échantillon Dia5, de même que la rugosité de ce dernier, sont intermédiaires par rapport aux échantillons Dia1 (abrasion dans la poudre 1 μ m) et Dia2 (abrasion dans la poudre 40 μ m). Ceci indique que la croissance de diamant sur l'échantillon Dia5 a eu lieu avec une densité de nucléation intermédiaire entre ces deux échantillons. Ce fait peut être justifié par la dimension des fragments de poudre incrustés sur la surface du substrat (échantillon Si4), d'une centaine de nanomètres, qui se situe également entre les tailles observées pour les substrats Si1 (quelques dizaines de nanomètres) et Si2 (quelques centaines de nanomètres). Il se peut alors que les résidus de taille insuffisante soient gravés par le plasma durant les premiers instants de dépôt, entraînant ainsi une diminution de la densité de germination.

L'analyse par spectroscopie micro-Raman de l'échantillon Dia5 est présentée sur la figure IV.9. Le facteur de qualité très élevé de 0.54 est justifié par le pic diamant à 1332 cm^{-1} intense et étroit, par l'absence de contributions graphitiques importantes et par un profil très plat de l'ensemble du spectre montrant l'absence d'impuretés incorporées dans le film de diamant. De plus, le pic de silicium à 520 cm^{-1} ainsi que la contribution à 960 cm^{-1} sont intenses et indiquent que le film est très transparent à la longueur d'onde du laser.

Le traitement de passivation du silicium, combiné avec l'abrasion dans la poudre de diamant 40 μ m permet donc d'obtenir des films de grande pureté, au moins pour un temps de dépôt inférieur à 4.0h, c'est-à-dire pour une épaisseur comprise entre 1 et 2 μ m. Nos résultats diffèrent donc de ceux de S. Schelz et al. [Schelz 1997a], qui ont montré que l'utilisation d'une solution de HF sur le silicium préalablement rayé dans la poudre de diamant permet d'augmenter la densité de nucléation et donc de diminuer la rugosité des films sans toutefois influencer sur leur qualité chimique. Il est possible que dans notre cas la surface de silicium propre de toute contamination d'oxyde etensemencée par des fragments de poudre de taille suffisante avec une densité importante permette de réduire l'apparition de phases non-diamant lors des premières étapes de dépôt [Belmahi 1998].

Nous avons donc mis en évidence que le traitement de passivation du substrat de silicium, élaboré au cours de notre étude, ne permet pas la réalisation de films continus s'il n'est pas accompagné d'une étape d'abrasion dans la poudre de diamant. En revanche, combiné avec le rayage du substrat dans la poudre 40 μm , il permet d'obtenir des films de diamant de même morphologie qu'un échantillon n'ayant pas subi cette préparation chimique, avec une rugosité de surface légèrement supérieure. Ce dernier effet est le résultat d'une densité de nucléation sensiblement plus faible due à la passivation et au rinçage ultrasonique final. Nous n'avons par ailleurs remarqué aucune orientation azimutale des cristaux et des films, significative d'une éventuelle épitaxie du diamant sur le substrat. L'effet le plus important de cette préparation chimique est la possibilité de faire croître dès les premiers instants de traitement un film de grande pureté chimique.

IV.1.3 Conclusion : choix d'une méthode de préparation

Dans cette partie, nous avons montré que l'abrasion du silicium dans une poudre de diamant d'une taille de grain de 40 μm favorise fortement la nucléation du diamant par la création de défauts physiques sur la surface et l'implantation de fragments de poudre qui deviendront des sites de germination privilégiés. Ce traitement mécanique permet alors la croissance d'un film de diamant continu, de qualité chimique modérée ($R \approx 0.2$) et de rugosité de surface très limitée ($R_{ms} \approx 30\text{nm}$).

Le traitement chimique de passivation seul ne permet pas d'atteindre la coalescence des cristaux en des temps réduits. En revanche, suivi de l'abrasion dans la poudre 40 μm , cette préparation permet de faire croître un film de diamant très pur ($R \approx 0.5$) avec une rugosité sensiblement plus grande ($R_{ms} \approx 40\text{nm}$) en raison d'une légère diminution de la densité de nucléation.

Dans la suite de notre travail, nous privilégierons l'étude de l'influence des conditions de dépôt (composition gazeuse principalement) sur la qualité des films de diamant synthétisés en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$. Nous éviterons donc de passer systématiquement tous les substrats afin de ne pas masquer par un facteur de qualité R trop grand les effets des paramètres de dépôt sur la pureté des films. Par contre, l'abrasion dans la poudre 40 μm permettant d'obtenir des densités de nucléation convenables pour la synthèse de films continus, nous continuerons cette procédure pour la préparation de chaque substrat destiné à recevoir un film de diamant. Nous conserverons également la phase de nettoyage évolué, qui précédera l'abrasion dans la poudre de diamant, ainsi que les étapes de rinçage et de stockage du substrat mises au point lors de l'étude du traitement de passivation.

Tous les films de diamant présentés dans la suite de notre travail seront donc synthétisés sur des substrats de silicium ayant subi un nettoyage évolué suivi d'une abrasion dans la poudre de diamant

Echantillon	Teneur en CH ₄ (%)	P _μ (W)	P _t (Torr)	T _s [*] (K)	D _t (sccm)	Temps de synthèse (h)
Dia6	0.1	1200	60	1073	100	4.0
Dia7	0.2					
Dia8	0.4					
Dia9	0.6					
Dia10	0.8					
Dia11	1					
Dia12	1.2					
Dia13	1.4					
Dia14	1.6					
Dia15	1.8					
Dia16	2					
Dia17	2.2					

* mesurée par thermocouple

Tableau IV.5 : Conditions d'élaboration en plasma de mélange CH₄-H₂ des échantillons Dia6 à Dia17.

40 μ m, puis un rinçage et un stockage, préalablement au traitement par plasma.

Le traitement du substrat par passivation reste néanmoins un procédé permettant de faire croître des films de diamant de très bonne qualité chimique au moins durant les premières heures de dépôt. Il pourra être utilisé à nouveau pour l'élaboration de films de grande qualité, en vue d'études spécifiques ou d'applications dans des filtres à ondes acoustiques de surface par exemple, les autres paramètres de dépôt en plasma ayant été optimisés.

IV.2 INFLUENCE DES CONDITIONS DE DEPOT SUR LES PROPRIETES DES FILMS DE DIAMANT SYNTHETISES EN PLASMA CH₄/H₂

Cette partie est dédiée aux expériences préliminaires réalisées dans le nouveau réacteur de dépôt, dont l'objectif est l'étude de l'influence de la composition gazeuse en liaison avec la qualité du vide résiduel, sur les propriétés des films élaborés en plasma de mélange CH₄-H₂. Cette étape, préalable à toute autre étude expérimentale plus complexe, est nécessaire afin de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir de manière reproductible des films de diamant avec des propriétés satisfaisantes.

IV.2.1 Description de la procédure expérimentale

Une étude de l'influence de la teneur en CH₄ sur la qualité des films de diamant a été réalisée. Il s'avère que les résultats obtenus dépendent fortement de la qualité du vide résiduel. Deux séries d'échantillons ont été élaborées, l'une avec un vide résiduel de l'ordre de 10⁻⁴ Torr, l'autre avec un vide limite de quelques 10⁻⁷Torr, obtenu après l'amélioration de l'étanchéité du réacteur et l'optimisation du groupe de pompage (voir chapitre II).

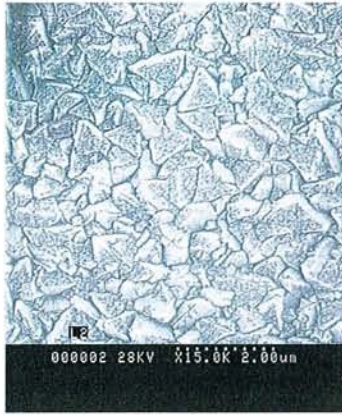
Les valeurs des autres paramètres de dépôt imposés au cours de ce travail sont choisies, soit d'après les conditions expérimentales établies lors des études antérieures dans le réacteur tubulaire (débit total, température du substrat), soit afin d'offrir des conditions de stabilité du plasma optimales (pression totale, puissance micro-onde).

La procédure expérimentale de dépôt est la suivante :

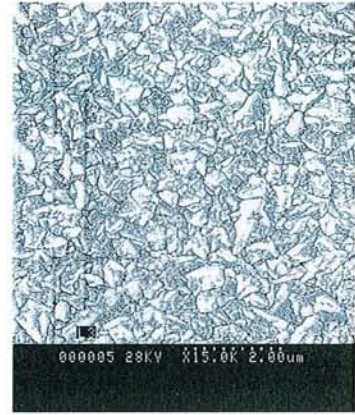
- Plasma 100%H₂, D_t=100sccm : 10min
 Amorçage à P_t=15Torr, P _{μ} =600W, porte échantillon à sa position la plus basse
 Stabilisation à P _{μ} =1200W, P_t=60Torr et T_s=1073K (chauffage additionnel), porte échantillon en position de dépôt



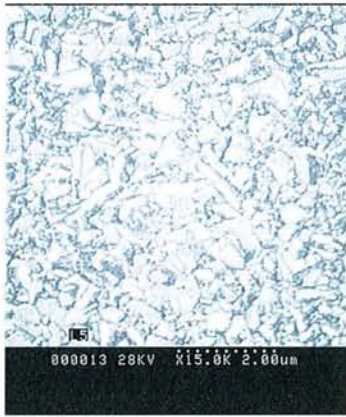
Ech. Dia6 : [CH₄]=0.1%



Ech. Dia7 : [CH₄]=0.2%



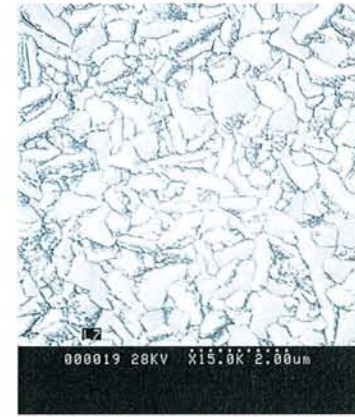
Ech. Dia8 : [CH₄]=0.4%



Ech. Dia9 : [CH₄]=0.6%



Ech. Dia10 : [CH₄]=0.8%



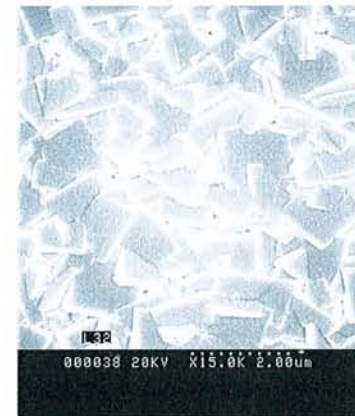
Ech. Dia11 : [CH₄]=1%



Ech. Dia12 : [CH₄]=1.2%



Ech. Dia13 : [CH₄]=1.4%



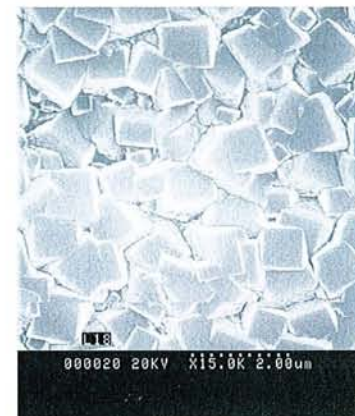
Ech. Dia14 : [CH₄]=1.6%



Ech. Dia15 : [CH₄]=1.8%



Ech. Dia16 : [CH₄]=2%



Ech. Dia17 : [CH₄]=2.2%

Figure IV.10 : Images de la surface des échantillons Dia6 à Dia17 réalisées par MEB.

- Plasma CH₄-H₂, D_t, P_μ, P_t et T_s fixés : 4.0h
- Plasma 100%H₂, D_t et P_t fixés : 5min
Diminution de P_μ et T_s
- Flux 100%H₂, D_t et P_t fixés : 5min
Diminution de T_s

IV.2.2 Effets de la composition gazeuse pour un vide limite de 10⁻⁴Torr

Le tableau IV.5 présente les conditions de dépôt des échantillons synthétisés pour différents teneurs en méthane dans l'hydrogène. Nous précisons que la température du substrat en cours de traitement est mesurée par thermocouple.

IV.2.2.1 Morphologie globale et vitesse de croissance

La figure IV.10 présente la surface de chaque film synthétisé, analysée par MEB.

Nous observons que l'augmentation de la teneur en CH₄ modifie significativement la morphologie des films. En effet, pour les plus faibles pourcentages (0.1 à 0.2%), la surface des films présente des faces triangulaires associées aux faces {111} du diamant, bordées par des faces {100} émergeant très peu des films. Nous remarquons en outre que les faces {111} tendent à adopter une orientation préférentielle parallèle au plan du film. La morphologie globale de ces dépôts peut donc se symboliser par la notation {111}{100}<111>. Nous constatons également une forte germination secondaire apparaissant sur les faces {111}, en particulier à 0.2% de CH₄. Les dimensions des structures émergentes sont de l'ordre de 0.5μm.

Une légère augmentation de la teneur en CH₄ (0.4 à 0.6%) provoque une dégradation notable de la qualité cristalline des couches, par l'apparition de microstructures peu facettées et d'une importante germination secondaire. La morphologie globale des films est alors difficilement identifiable en terme de faces émergentes et de croissance probable selon un axe préférentiel.

Une augmentation supplémentaire de la concentration en CH₄ (0.8 à 1.8%), induit l'apparition progressive de structures facettées qui peu à peu apparaissent comme des faces carrées, assimilables aux faces {100} du diamant. Parallèlement, la germination secondaire est toujours visible, notamment au niveau des joints de grains.

Finalement pour les dernières concentrations en CH₄ explorées (2 à 2.2%), les films présentent des faces {100} parfaitement définies, parallèles au substrat et bordées de faces {111} peu visibles et contenant une forte germination secondaire. La morphologie globale des films est alors du type

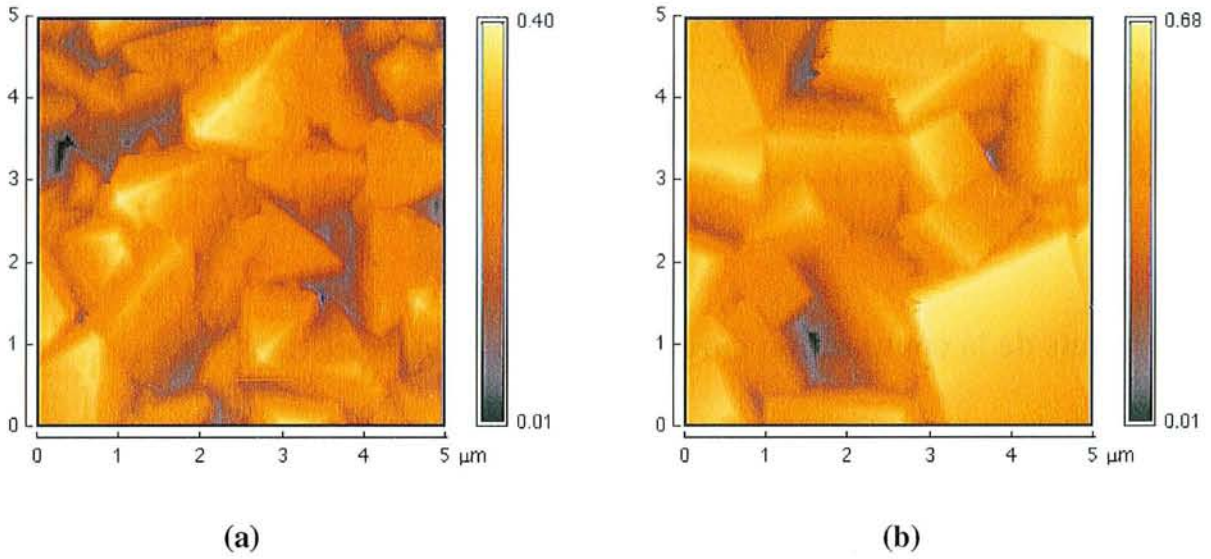


Figure IV.11 : Caractérisation par AFM de l'évolution de la morphologie des microstructures émergentes à la surface du film, en fonction de la teneur en CH_4 dans le mélange gazeux : (a) 0.1%, (b) 2.2%.

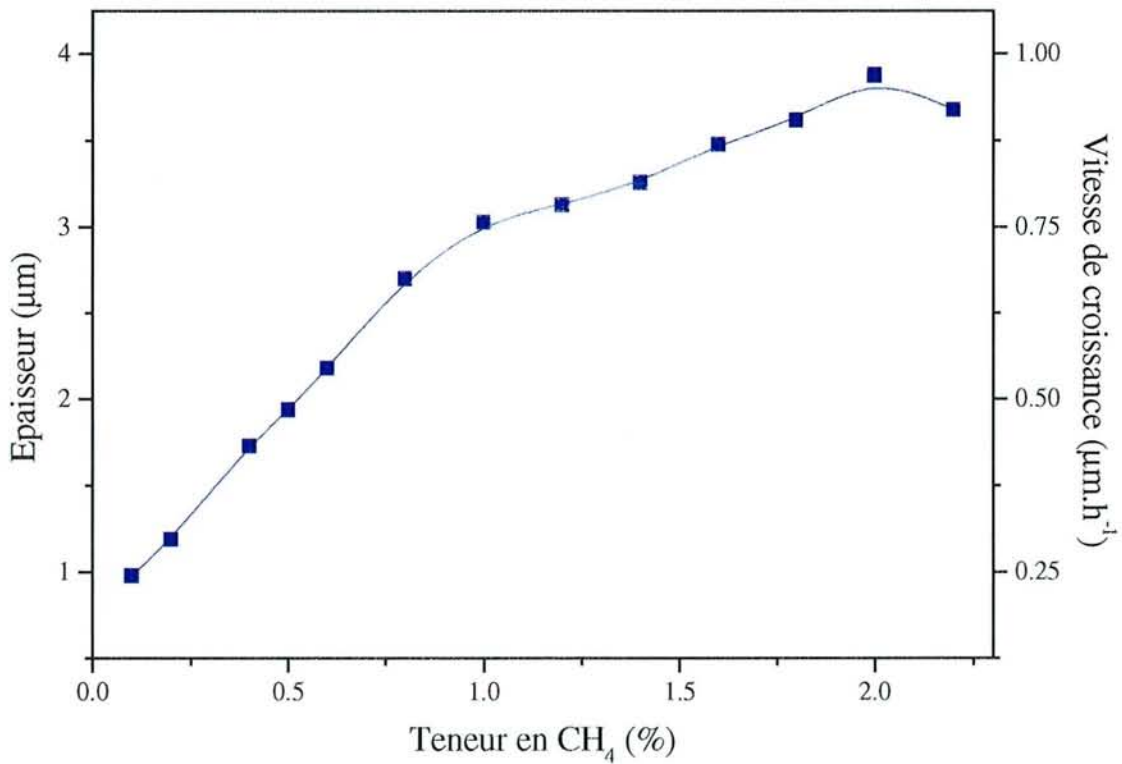


Figure IV.12 : Evolution de l'épaisseur et de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en CH_4 dans le mélange gazeux.

{100}{111}<100> avec des faces {100} d'une dimension de l'ordre de $1\mu\text{m}$.

Cette évolution est nettement visible sur la figure IV.11 qui présente les surfaces des échantillons Dia6 (0.1% CH₄) et Dia17 (2.2% CH₄) caractérisées par AFM.

L'évolution de l'épaisseur des films et de la vitesse de dépôt associée en fonction de la teneur en CH₄, est présentée sur la figure IV.12. Chaque épaisseur a été mesurée à partir de la section droite du film de diamant visualisée par MEB. Nous observons une augmentation significative et monotone de la vitesse de dépôt avec la concentration en CH₄ dans le mélange gazeux. Ainsi, la vitesse de croissance augmente de 0.25 à $1\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour une teneur en méthane variant de 0.1 à 2%, ce qui correspond à un facteur 4. La courbe expérimentale laisse apparaître deux régimes distincts. En effet, pour une teneur en CH₄ variant de 0.1 à 1.2%, la vitesse de croissance augmente fortement d'un facteur 3, puis entre 1.2 et 2.2%, cette évolution devient plus lente, pour arriver à une stabilisation autour de 2%, voire à une décroissance pour 2.2%.

Compte tenu de la forte variation de la vitesse de croissance pour les concentrations en méthane étudiées ici, il convient d'être prudent quant à l'interprétation des effets du taux d'espèces carbonées introduit dans le mélange réactif, sur la morphologie globale des films. En effet, une influence potentielle de l'épaisseur ne peut pas être exclue, la durée du dépôt étant fixée à 4.0h pour tous les films.

Cependant, les observations formulées ici sont partiellement identiques à celles décrites dans de nombreux travaux portant sur l'influence de la composition gazeuse sur la qualité des films élaborés en plasma de mélange CH₄-H₂. En effet, de nombreuses études ont montré qu'une augmentation de la teneur en CH₄ provoque une variation du paramètre de croissance α , d'une valeur proche de 1 pour les faibles pourcentages, à une valeur proche de 3 pour des concentrations plus élevées [Wild 1994]. Cette évolution est significative d'un changement de la géométrie des cristaux, passant de la forme cubique à la forme octaédrique, et donc d'une mutation de la texture des films, allant d'une texture proche de l'axe de fibre <111> à une texture proche de la direction <100> (voir chapitre I). Ce changement peut s'accompagner d'une baisse de la qualité chimique des films en raison de la forte germination secondaire localisée au niveau des joints de grains (faces {111}) [Silva 1996], cette germination secondaire étant bien visible sur les clichés MEB des échantillons Dia16 (2% CH₄) et Dia17 (2.2% CH₄) de la figure IV.10. Ces différents résultats apparaissent donc conformes à nos constatations.

En revanche, cette évolution devrait passer par une étape intermédiaire, relative à la formation de films présentant une texture proche de <110> pour une valeur du paramètre de croissance proche

de 1.5. Malgré le faible intervalle séparant les teneurs en CH₄ explorées (0.2% au maximum), force est de constater que la transition que nous observons se réduit à la dégradation de la qualité cristalline et à l'absence de structures émergentes bien définies.

De plus, pour des forts taux en espèces carbonées de 1 à 2%, certains auteurs expliquent une forte baisse de la qualité des films par l'apparition d'un dépôt de type choux-fleurs caractéristiques d'une forte graphitisation et amorphisation du diamant [Gomez-Aleixandre 1993, Gicquel 1993, Chatei 1997b], ce que nous n'observons pas dans cette étude. Il est probable toutefois, l'évolution de la nature du dépôt avec la teneur en CH₄ dépendant fortement des autres conditions opératoires (température, puissance, pression) [Wild 1994, Silva 1996], que l'apparition de ce type de comportement nécessite pour nos conditions de dépôt une augmentation supplémentaire du taux de méthane.

Par ailleurs, la nature même de la morphologie de la surface observée pour les plus forts pourcentages de CH₄, c'est-à-dire l'émergence de faces {100} est sujette à discussion. En effet, pour des conditions de dépôt semblables, certaines études montrent l'apparition à la surface des films de sommets d'octaèdres bordés de faces {111} émergeant nettement du dépôt (morphologie limite de type {111}<100> [Specht 1991]), alors que d'autres travaux mettent en évidence une morphologie globale {100}{111}<100>, comparable à celle que nous observons [Lang 1996]. C. Wild et al. [Wild 1993] ont justifié cette disparité par une légère différence du paramètre de croissance α . Ainsi, dans le cas d'une morphologie globale {111}<100>, la valeur de α serait supérieure ou égale à 3 et la texture serait parfaitement <100>. En revanche l'apparition d'une morphologie {100}{111}<100> serait due à une sensible diminution du paramètre α entraînant la formation d'un film de texture proche de <100> avec une faible désorientation (voir chapitre I), ce qui rend possible l'émergence à la surface de faces {100}. D'autres mécanismes ne faisant pas appel au modèle d'évolution sélective de van der Drift ont été proposés pour expliquer l'apparition d'une morphologie {100}{111}<100> pour des teneurs en CH₄ élevées [Sato 1990]. Ces travaux suggèrent que dans ce cas, les paramètres de croissance permettant le développement important des faces {100} correspondent à des conditions inhibant le développement des faces {111} en raison d'une forte germination secondaire apparaissant au niveau de ces secteurs. La morphologie des films serait alors gouvernée par le rapport de stabilité des faces {100} et {111} et non plus par le rapport de leur vitesse de déplacement. Nous voyons donc que la formation d'une morphologie {100}{111}<100> n'est pas claire et nécessitera une étude plus approfondie.

En ce qui concerne l'évolution de l'épaisseur (ou de la vitesse de dépôt) avec la teneur en méthane, un tel comportement a été décrit dans de nombreuses études [Gomez-Aleixandre 1996, Borges 1996b]. En effet, l'augmentation de la teneur en CH₄ provoque une augmentation de la teneur

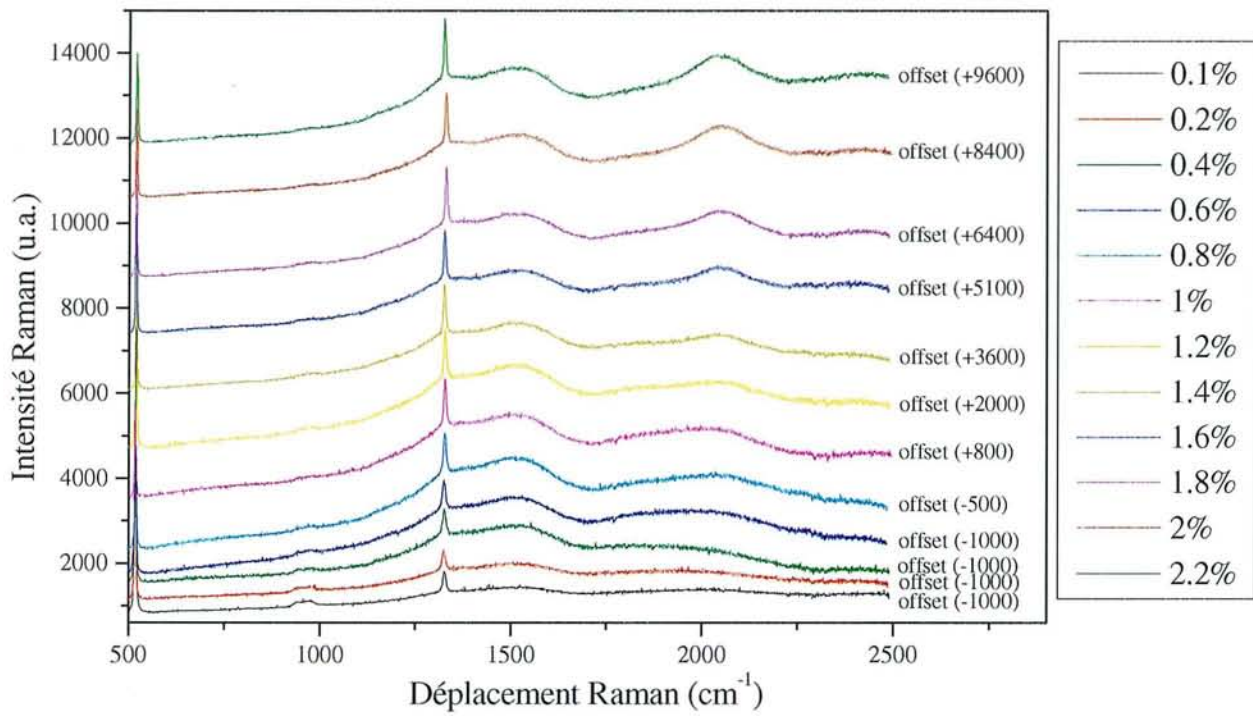


Figure IV.13 : Evolution des spectres Raman en fonction de la teneur en CH₄ dans le mélange gazeux.

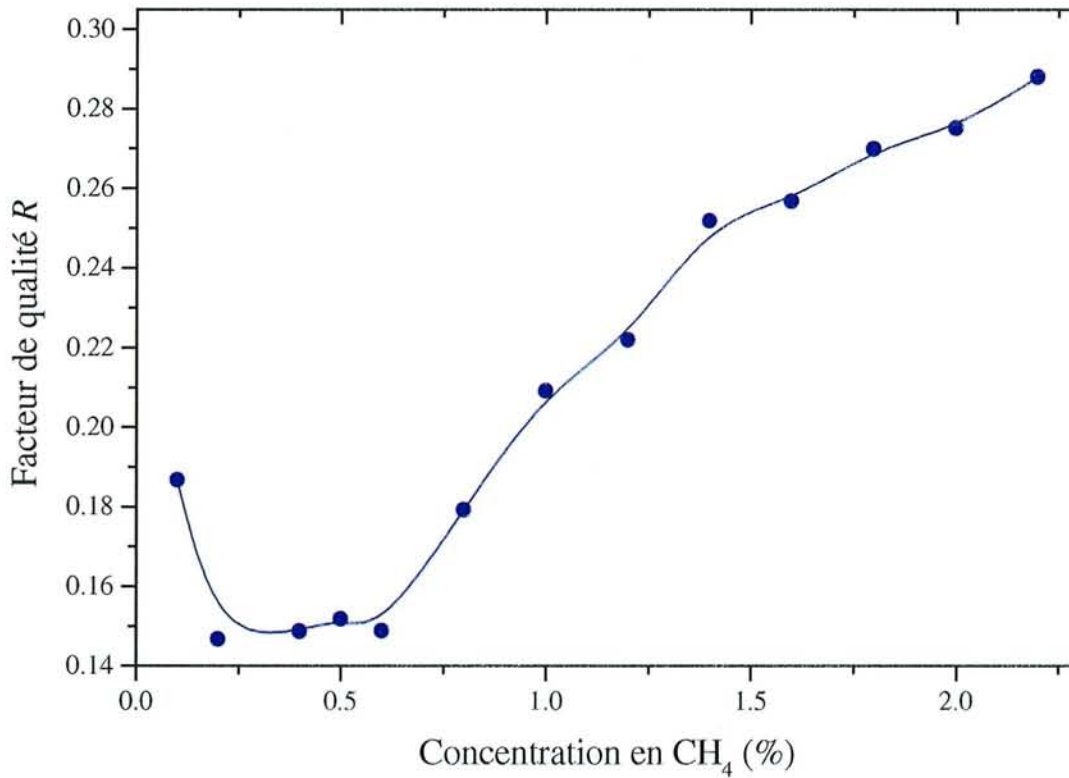


Figure IV.14 : Evolution du facteur de qualité *R* en fonction de la teneur en CH₄ dans le mélange gazeux.

en espèces carbonées dans le plasma et donc un accroissement de la sursaturation de la surface en radicaux précurseurs de dépôt. Elle induit alors simultanément une augmentation de la vitesse de dépôt de la phase sp^3 et de la phase sp^2 , cette dernière se déposant préférentiellement au niveau des joints de grains. Une augmentation de la vitesse de croissance des films est alors observée.

D'autres auteurs ayant exploré des teneurs en CH_4 supérieures aux nôtres notent une stabilisation puis une diminution de la vitesse de dépôt quand la concentration en espèces carbonées continue à augmenter [Kuo 1997, Silva 1998]. En effet, il semble que lorsque le taux de CH_4 devient très élevé, la croissance des phases non-diamant augmente. Ces composés sont alors en grande partie gravés par l'hydrogène atomique, ce qui entraîne une diminution sensible de la vitesse de dépôt.

IV.2.2.2 Qualité chimique

L'évolution de la qualité chimique des films de diamant avec la teneur en CH_4 a été analysée par spectroscopie micro-Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure IV.13.

L'observation de ces spectres montre une forte augmentation avec la teneur en CH_4 de l'intensité du pic diamant à 1332cm^{-1} . Parallèlement, l'intensité des bandes D et G du graphite augmentent jusqu'à 0.8% de CH_4 , valeur à partir de laquelle leurs intensités respectives semblent se stabiliser. Nous remarquons également la disparition progressive de la contribution autour de 960cm^{-1} , de même que la forte diminution du pic de premier ordre du silicium lorsque la teneur en méthane augmente, ce que nous attribuons en particulier à l'augmentation de l'épaisseur des films. De plus, à partir de 0.8% de CH_4 , nous observons l'apparition de la bande de fluorescence à 2050cm^{-1} attribuée à la présence d'azote interstitiel, et dont l'intensité augmente avec le pourcentage de CH_4 . Cette contribution, pour le moins inattendue pour des films synthétisés en plasma de mélange CH_4-H_2 , est caractéristique d'une forte incorporation d'azote dans les dépôts de diamant. L'évolution de son intensité avec la concentration en méthane suggère que le taux d'azote contenu dans les films est d'autant plus grand que la concentration en méthane est élevée. La présence de molécule d'azote dans le plasma au cours du traitement des échantillons est donc indéniable. Ces impuretés ne peuvent provenir que de l'atmosphère et leur présence montre que la piètre qualité du vide limite atteint lors de cette étude est symptomatique de défauts d'étanchéité de l'enceinte réactionnelle. La qualité des films de diamant élaborés dans le mélange CH_4-H_2 étant très sensible à la présence d'azote dans le mélange gazeux, l'influence de ces impuretés sur les propriétés des films étudiés ici est fortement présumée.

L'évolution du facteur de qualité R est donnée sur la figure IV.14.

Une augmentation de R d'un facteur 2 pour une teneur en CH_4 variant de 0.5 à 2.2% est significative d'une nette amélioration de la qualité chimique des films de diamant à laquelle nous

pouvions nous attendre après la description des spectres Raman.

Cette évolution de la pureté des films avec la teneur en CH_4 est en contradiction avec la plupart des résultats expérimentaux reportés dans la littérature pour une gamme de concentrations en méthane comparable. En effet, de nombreux travaux [Bou 1992, Gomez-Aleixandre 1993, Lang 1996, Chatei 1997b] décrivent une franche diminution de la qualité chimique des films estimée par spectroscopie Raman, quand la concentration en CH_4 augmente, en raison de l'augmentation du dépôt des phases non-diamant telles que le graphite et les phases amorphes, qui apparaît lorsque la sursaturation en carbone de la surface s'accroît. Cette diminution de la qualité chimique des films est toujours accompagnée de l'apparition de la germination secondaire qui conduit peu à peu à une morphologie de type choux-fleurs. Nous remarquons en l'occurrence que pour des teneurs en CH_4 inférieures à 0.8%, le facteur R (figure IV.14) et la morphologie des cristaux à la surface du film (figure IV.10) semblent suivre cette tendance.

Néanmoins, une augmentation de la qualité cristalline pour des teneurs en méthane de 0.2 à 2% et de 7 à 9.5% a été mise en évidence par F. Silva [Silva 1998], à travers l'évolution d'un facteur de pureté cristalline calculé à partir des spectres Raman des films. L'auteur précise que la qualité des films est fortement liée à la morphologie de surface et que lorsque la concentration croît, la proportion des faces $\{100\}$ qui sont connues pour incorporer peu de défauts au cours de la croissance par rapport aux faces $\{111\}$, augmente. Au final, les secteurs de croissance $\{100\}$ deviennent majoritaires à la surface du film. Une augmentation de la qualité cristalline des films est donc observée en corrélation avec cette évolution morphologique.

Il semble donc que nos observations sont en bon accord avec les résultats obtenus dans l'étude menée par F. Silva. Cependant, si l'évolution de la morphologie de nos films de diamant avec la teneur en CH_4 peut justifier l'amélioration de la qualité cristalline estimée par spectroscopie Raman, les origines de ce changement morphologique restent obscures.

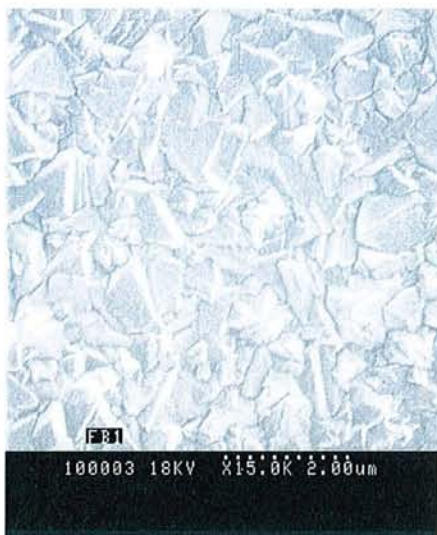
En particulier, il est possible que la présence d'azote en tant qu'impureté dans le mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$ soit en partie responsable des évolutions morphologiques, structurales et chimiques observées au cours de cette étude. En effet, de nombreux travaux que nous détaillerons par la suite ont montré que l'addition d'azote dans ce mélange gazeux conventionnel peut induire sur les propriétés des films, suivant les conditions opératoires, les mêmes effets que ceux que nous avons observés avec l'augmentation de la teneur en CH_4 .

La confirmation ou l'infirmité des observations et hypothèses émises ici quant à l'influence de la teneur en CH_4 et quant à l'effet probable des impuretés d'azote, ne peuvent donc se faire qu'en réitérant cette étude après avoir optimisé l'étanchéité de l'enceinte et la qualité du vide limite, afin de minimiser l'introduction de gaz atmosphériques.

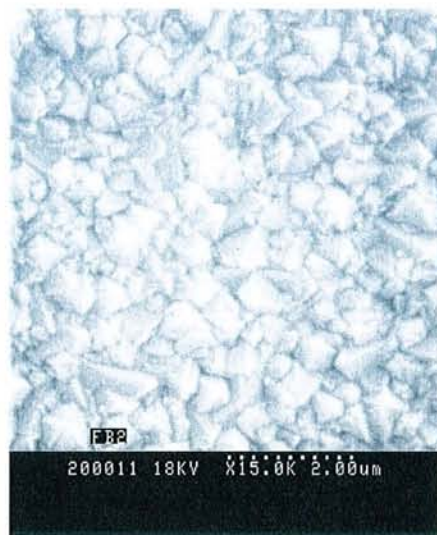
Echantillon	Teneur en CH ₄ (%)	P _μ (W)	P _t (Torr)	T _s [*] (K)	D _t (sccm)	Temps de synthèse (h)
Dia18	0.5	1200	60	1193	100	4.0
Dia19	1					
Dia20	2					
Dia21	4					

* mesurée avec le pyromètre monochromatique IRCON

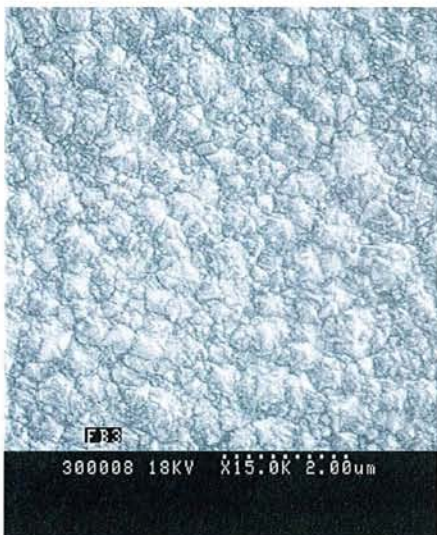
Tableau IV.6 : Conditions d'élaboration des échantillons Dia18 à Dia21.



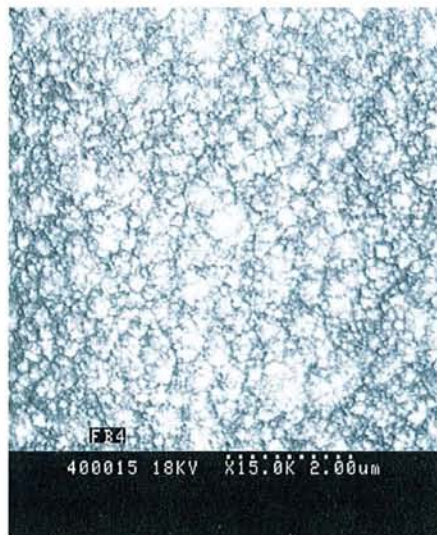
Ech. Dia18 : [CH₄]=0.5%



Ech. Dia19 : [CH₄]=1%



Ech. Dia20 : [CH₄]=2%



Ech. Dia21 : [CH₄]=4%

Figure IV.15 : Images de la surface des échantillons Dia18 à Dia21 réalisées par MEB.

IV.2.3 Effets de la composition gazeuse pour un vide limite de quelques 10^{-7} Torr

IV.2.3.1 Morphologie globale et vitesse de croissance

Les conditions d'étanchéité du réacteur de dépôt ayant été améliorées en conséquence (chapitre II), nous avons entrepris à nouveau l'étude de la synthèse de films de diamant pour différents pourcentages de CH_4 dans le mélange gazeux, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Un vide limite de quelques 10^{-7} Torr est à présent atteint facilement et nous avons vérifié par spectroscopie optique d'émission qu'aucune radiation caractéristique de composés azotés n'était visible sur les spectres de 300 à 700nm. La procédure de dépôt est la même que celle décrite au paragraphe IV.2.1 et les conditions de dépôt sont indiquées dans le tableau IV.6. Il doit être noté que la température de l'échantillon, mesurée ici à l'aide du pyromètre monochromatique IRCON, est maintenue à 1193K durant tout le procédé de traitement par plasma, ce qui est équivalent à la température de 1073K mesurée par thermocouple lors de l'étude précédente (voir chapitre II, figure II.11).

La figure IV.15 présente la morphologie des échantillons analysée par MEB, pour les différentes teneurs en CH_4 imposées.

Bien que les conditions de dépôt soient exactement les mêmes que dans le cas de la synthèse des échantillons Dia6 à Dia17 (figure IV.10), le comportement de la morphologie des films de diamant avec la teneur en CH_4 pour un vide limite de quelques 10^{-7} Torr est totalement différent de celui observé précédemment pour un vide résiduel de l'ordre de 10^{-4} Torr. En effet, l'échantillon élaboré pour une concentration de 0.5% (échantillon Dia18) présente maintenant une surface dominée par des faces {111}, orientées de manière préférentielle parallèlement au plan du film, alors que la morphologie était indéterminée lors de l'étude précédente pour 0.4 et 0.6% de CH_4 (échantillons Dia8 et Dia9). Les faces {100} bordent les faces {111} et émergent peu du film, ce qui permet de symboliser cette morphologie globale par la notation {111}{100}<111>.

Une augmentation du taux de CH_4 jusqu'à 1% (échantillon Dia19) fait apparaître en surface des faces {100} et {111} bien définies alors que précédemment pour le même pourcentage, l'échantillon Dia11 laissait apparaître uniquement des faces {100} polluées par une importante germination secondaire. La morphologie globale de l'échantillon Dia19 est difficile à évaluer qualitativement. L'émergence conjointe des deux types de faces sans prédominance notable de l'un ou de l'autre, suggère que l'axe de fibre préférentiel est éloigné des directions particulières <100> et <111>.

Une augmentation supplémentaire de la teneur en méthane jusqu'à 2% (échantillon Dia20) provoque une dégradation de la qualité cristalline jusqu'alors observée, avec l'apparition d'une forte

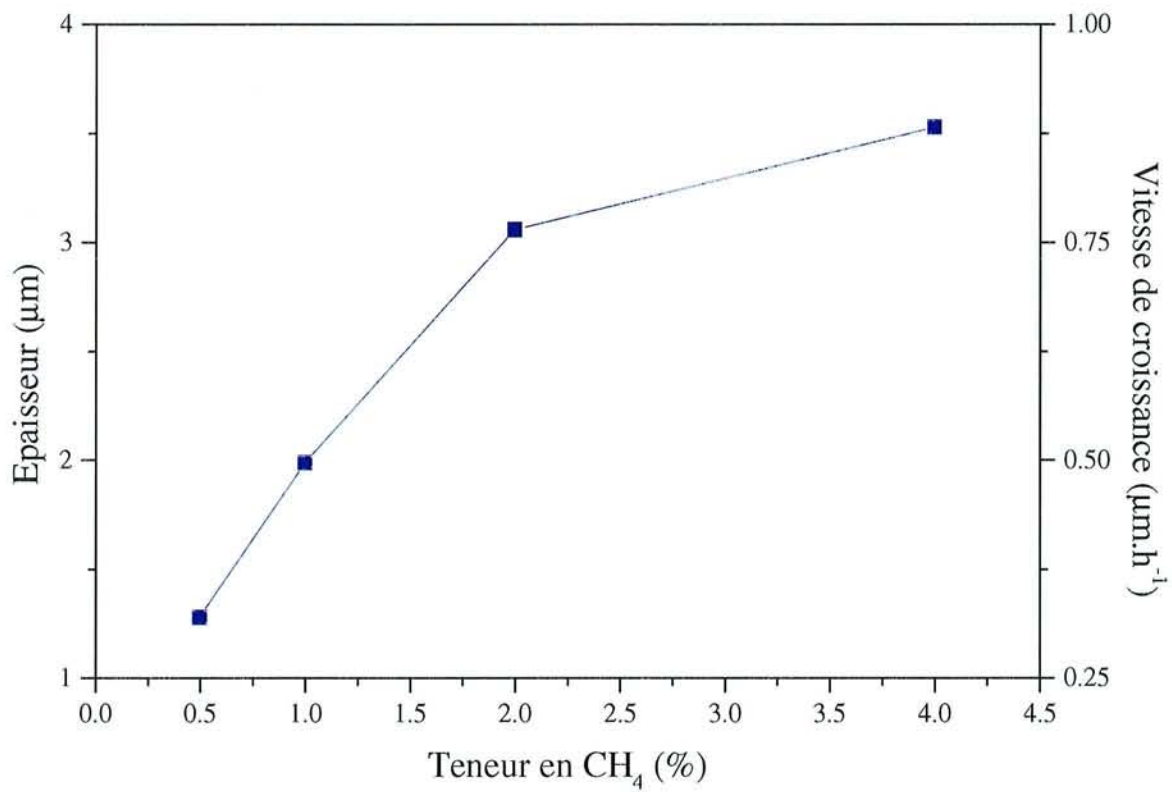


Figure IV.16 : Evolution de l'épaisseur et de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en CH₄ dans le mélange gazeux.

germination secondaire et d'une structure de type choux-fleurs, contrairement à l'échantillon Dia16 qui présentait pour la même composition gazeuse une morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$.

Finalement, une teneur de 4% de CH_4 dans le mélange gazeux induit la formation d'un film nanocristallin, typique d'une forte déposition de phases non-diamant.

Ces observations sont à présent en bon accord avec les travaux cités précédemment, qui reportent une forte dégradation de la qualité cristalline quand la teneur en CH_4 augmente de quelques dixièmes de pour-cent à quelques pour-cent [Gomez-Aleixandre 1993, Gicquel 1993, Borges 1996b, Chatei 1997b]. H. Chatei [Chatei 1997a] a corrélé cette dégradation à une diminution de la concentration en hydrogène atomique et à un accroissement important de l'émission du radical C_2 supposé précurseur de phases non-diamant, qui apparaissent simultanément avec l'augmentation de la teneur en CH_4 à partir d'un certain seuil.

Pour les conditions opératoires maintenues au cours de cette étude, l'augmentation de la concentration en CH_4 permet donc de modifier sensiblement l'axe de croissance privilégié des films. En effet, l'axe de fibre préférentiel évolue d'une direction proche de la direction $\langle 111\rangle$ à un axe compris entre les directions $\langle 111\rangle$ et $\langle 100\rangle$ (probablement peu éloigné de l'axe $\langle 110\rangle$). En revanche, la modification de la composition gazeuse ne permet pas pour les temps de dépôt étudiés ici, d'observer l'apparition d'une texture $\langle 100\rangle$ ou d'une morphologie globale de la forme $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$. Ainsi, si le paramètre de croissance α est bien modifié par l'évolution de la teneur en CH_4 , pour nos conditions de dépôt et pour les pourcentages étudiés, il n'atteint pas une valeur proche de 3.

D'autre part, nous avons d'ores et déjà mis en évidence le fait que la qualité du vide à l'intérieur de l'enclume de dépôt influe fondamentalement sur la qualité des films synthétisés, puisque les résultats obtenus pour un vide résiduel de 10^{-7} Torr diffèrent radicalement de ceux obtenus pour un vide limite de 10^{-4} Torr.

Les variations de l'épaisseur et de la vitesse de dépôt avec la concentration en méthane sont données sur la figure V.16.

Nous observons une nette augmentation de ces deux paramètres quand la teneur en CH_4 croît, ce qui reste en accord avec les résultats de la littérature détaillés précédemment.

Il convient de remarquer toutefois que les valeurs de l'épaisseur et de fait, de la vitesse de dépôt, pour les échantillons Dia18 à Dia20 (tels que $[\text{CH}_4] \leq 2\%$), sont inférieures d'un facteur 1.5 à 2 à celles obtenues pour les mêmes teneurs en CH_4 pour un vide résiduel de 10^{-4} Torr.

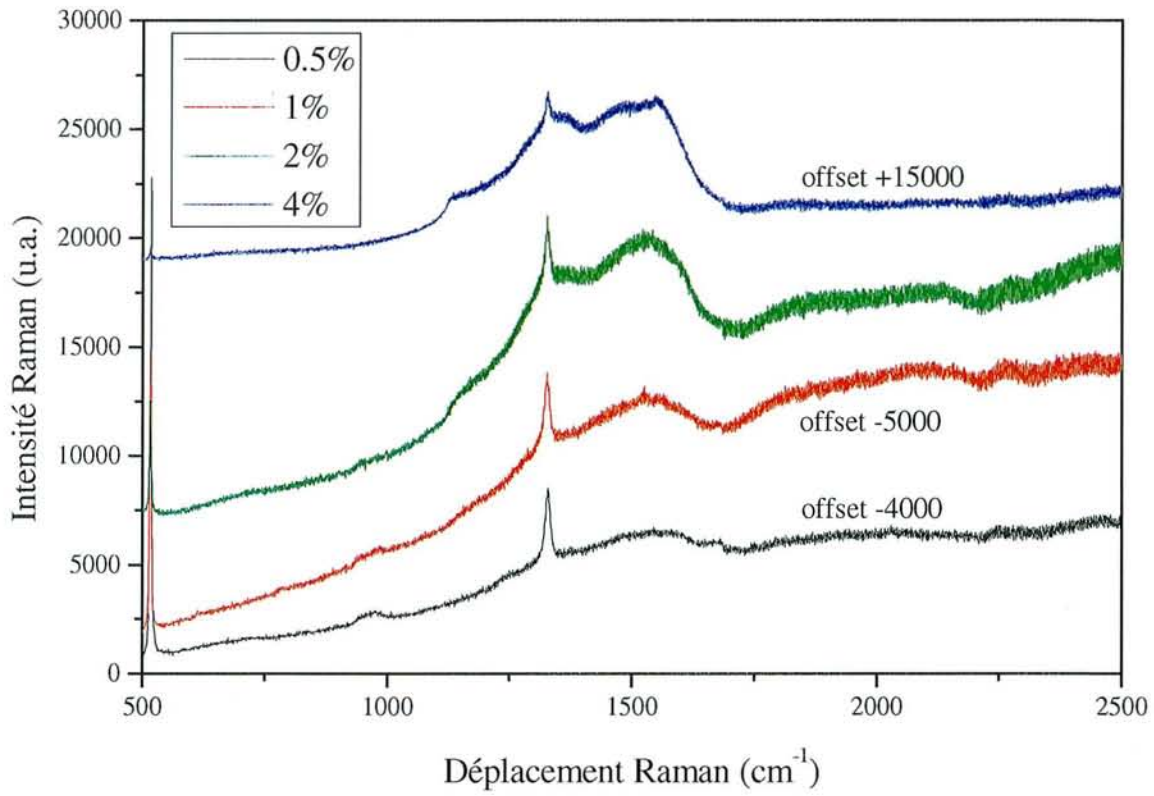


Figure IV.17 : Evolution des spectres Raman en fonction de la teneur en CH_4 dans le mélange gazeux.

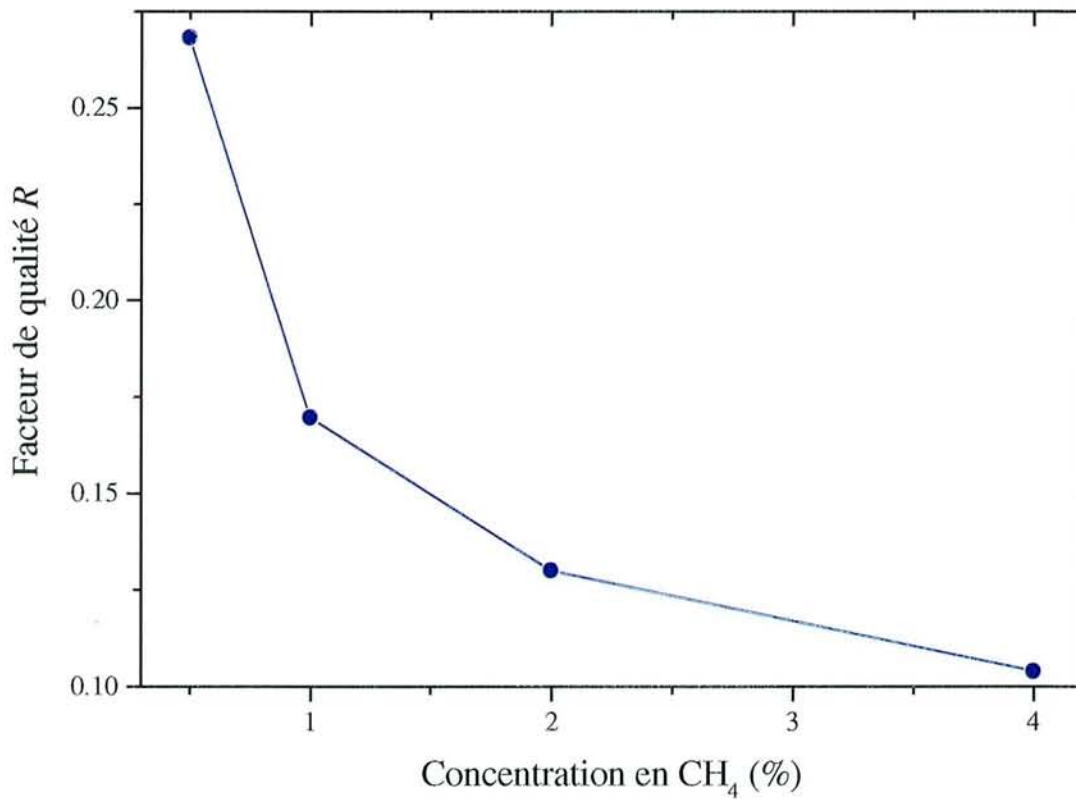


Figure IV.18 : Evolution du facteur de qualité R en fonction de la teneur en CH_4 dans le mélange gazeux.

IV.2.3.2 Qualité chimique

Les spectres Raman des échantillons sont présentés sur la figure IV.17.

L'augmentation de la teneur en CH_4 de 0.5 à 4% provoque simultanément la diminution de l'intensité du pic diamant et l'augmentation de l'intensité des bandes D et G du graphite. Les échantillons Dia20 ($[\text{CH}_4]=2\%$) et Dia21 ($[\text{CH}_4]=4\%$) présentent une contribution autour de 1140cm^{-1} qui est caractéristique du diamant nanocristallin, et dont l'intensité augmente avec la teneur en CH_4 . Cette signature pourrait être caractéristique de la germination secondaire et de la morphologie de type choux-fleurs qui apparaissent aux concentrations élevées. De plus pour une teneur de 4% en CH_4 , le spectre Raman présente une bande bien démarquée centrée autour de 1480cm^{-1} qui pourrait correspondre à une structure amorphe en hybridation sp^2 ou aux précurseurs diamant, compte tenu des considérations énoncées au chapitre II, et qui de ce fait, serait également caractéristique d'une germination secondaire prédominante.

L'intensité du pic à 520cm^{-1} , correspondant au premier ordre du silicium, décroît quand la concentration en CH_4 augmente, et disparaît pratiquement à 4% de CH_4 , ce qui montre une augmentation conjointe de l'épaisseur et de l'absorption du film de diamant.

Nous remarquons par ailleurs qu'aucune trace d'azote interstitiel à 2050cm^{-1} n'est visible, même à 4% de CH_4 , ce qui laisse supposer que la composition du mélange gazeux utilisé pour la croissance de diamant est à présent parfaitement contrôlée.

Ces observations concordent avec l'analyse des clichés obtenus par MEB, et sont caractéristiques d'une forte dégradation de la qualité chimique des films de diamant quand la teneur en CH_4 augmente, contrairement aux résultats de la première série d'échantillons.

L'évolution du facteur de qualité R , présenté sur la figure IV.18, confirme ces constatations par une diminution monotone de 0.26 à 0.10 pour une variation de la teneur en CH_4 de 0.5 à 4%. Cette modification de la qualité chimique est maintenant conforme à la grande majorité des résultats reportés dans la littérature, et particulièrement à l'évolution de la qualité cristalline avec la teneur en CH_4 obtenue dans le réacteur tubulaire par H. Chatei, à l'aide d'un facteur de qualité calculé de la même façon [Chatei 1997a, Chatei 1997b].

IV.2.3.3 Discussion

Nous avons donc mis en évidence l'influence de la qualité du vide résiduel sur les propriétés des films de diamant déposés en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, en observant une évolution morphologique, structurale et chimique des dépôts avec la teneur en CH_4 , radicalement différente pour les vides limites de 10^{-4} et 10^{-7}Torr .

En effet, la qualité du vide résiduel est intimement liée à l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle, et donc au taux d'infiltration des gaz atmosphériques dans le mélange gazeux durant la croissance. En particulier, nous avons vu que la quantité d'azote en présence pour un vide limite de 10^{-4} Torr est assez grande pour en permettre l'incorporation dans les films élaborés, alors qu'aucune trace n'est détectable lorsque le vide limite atteint 10^{-7} Torr. L'infiltration non contrôlée d'azote dans le réacteur pour des conditions de vide non optimisées est donc à notre sens seule responsable de la divergence des résultats obtenus pour les deux séries d'échantillons. En effet, nous avons pu voir que selon la concentration en méthane, les infiltrations gazeuses permettent d'augmenter la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité morphologique, structurale et chimique des films par l'apparition d'une morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$. Ces effets ont été imputés dans de nombreuses études à l'influence de l'azote sur la croissance du diamant [Locher 1994, Jin 1994].

Ceci montre d'une part l'absolue nécessité de maîtriser parfaitement le taux de fuite d'un bâti de dépôt destiné à la croissance de diamant afin d'assurer la reproductibilité des conditions opératoires, et d'autre part l'effet extrêmement bénéfique de l'addition d'azote dans le mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$.

Ceci nous conduira tout naturellement à étudier de manière plus approfondie dans le chapitre V les effets de l'addition contrôlée d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$.

IV.2.4 Conclusion

Cette étude consacrée à l'influence de la composition gazeuse sur la qualité des films de diamant élaborés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$, en relation avec la qualité du vide résiduel, nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de points cruciaux.

En effet, l'étude de l'influence de la teneur en méthane dans le mélange gazeux a permis d'illustrer le fait que la qualité des films synthétisés dépend fortement des conditions d'étanchéité de l'enceinte de dépôt. L'analyse d'une première série d'échantillons par spectroscopie Raman a ainsi mis en évidence l'incorporation d'azote au sein des films de diamant lorsque les conditions d'étanchéité sont médiocres (vide limite de 10^{-4} Torr), qui résulte d'une infiltration importante de l'azote atmosphérique dans le mélange gazeux durant la croissance. L'amélioration des conditions d'étanchéité conduisant à un vide limite de 10^{-7} Torr a mis en exergue l'influence de cette impureté sur la croissance de diamant, par l'obtention dans ces conditions, de dépôts libres de toute incorporation d'azote et présentant des propriétés radicalement différentes de celles obtenues pour la première série d'échantillons. Ceci montre l'obligation de contrôler les conditions expérimentales, afin d'assurer la validité des études réalisées ainsi que la reproductibilité des résultats. En effet, nous

avons vu qu'il existait dans la littérature certaines contradictions concernant en particulier les effets de la teneur en méthane sur la qualité des films, qui à la lumière de notre étude, pourraient être le fruit d'infiltration d'azote.

Aussi, nos observations ont permis d'appréhender les effets de l'addition d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur la qualité des films. Nous avons vu que l'addition d'azote augmente la vitesse de croissance et modifie le paramètre de croissance α , qui varie d'une valeur proche de 1 à une valeur proche de 3 avec la concentration en CH_4 . Ceci conduit à la possibilité d'obtenir une texture proche de $\langle 100 \rangle$ avec des faces émergentes $\{100\}$ coplanaires dont les mécanismes de formation demandent une étude plus approfondie. Il s'ensuit une augmentation de la qualité chimique globale des films évaluée par spectroscopie Raman. L'obtention de films de cette qualité pouvant être, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, propice à certaines applications, ceci nous amènera à une étude plus détaillée de l'influence de l'addition d'azote sur la croissance de diamant CVD en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ au chapitre V.

Finalement, cette étude nous a permis pour des conditions expérimentales optimisées, de mettre en évidence les effets de la teneur en méthane sur la croissance de diamant. Nous avons vu que l'augmentation de la concentration en CH_4 entraîne une nette augmentation de la vitesse de dépôt ainsi qu'un changement sensible du paramètre de croissance, et que des taux de CH_4 trop élevés provoquent la dégradation de la qualité cristalline par l'apparition consécutive de germination secondaire. Une teneur en méthane dans la gamme 0.5 à 1% semble un compromis acceptable entre la qualité morphologique, chimique et structurale observée et la vitesse de croissance mesurée, pour les conditions opératoires imposées dans cette étude. Par la suite, la synthèse de diamant sera donc réalisée pour des valeurs de pression totale, de puissance injectée, de température de surface et de composition gazeuse proches de celles maintenues dans ce chapitre, et ceci d'autant plus qu'il existe à présent la certitude d'une amélioration possible de la qualité des films grâce à l'addition d'azote pour ces conditions opératoires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Agius 1990] **B. Agius, M. Froment et co-auteurs**, “Surfaces interfaces et films minces”, Dunod, (1990).
- [Anger 1994] **E. Anger**, Thèse de l’Université Paris-Nord, (1994).
- [Anger 1995] **E. Anger, A. Gicquel, Z.Z. Wang, M.F. Ravet**, *Diam. Relat. Mater.*, 4 (1995) 759.
- [Arezzo 1994a] **F. Arezzo, N. Zacchetti, W. Zhu**, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 5375.
- [Arezzo 1994b] **F. Arezzo, E. Severini, N. Zacchetti**, *Surf. Interface Anal.*, 22 (1994) 218.
- [Belmahi 1998] **M. Belmahi, F. Bénédic, J. Bougdira, H. Chatei, M. Rémy, P. Alnot**, *Surf. Coat. Technol.*, 106 (1998) 53.
- [Beklemishev 1994] **V.I. Beklemishev, V.V. Levenets, I.I. Makhonin, M.S. Minazhdinov, I.V. Seletskiaia**, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 554.
- [Borges 1996a] **C.F.M. Borges, V.T. Airoidi, E.J. Corat, M. Moisan, S. Schelz, D. Guay**, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 6013.
- [Borges 1996b] **C.F.M. Borges, L. St-Onge, M. Moisan, A. Gicquel**, *Thin Solid Films*, 274 (1996) 3.
- [Bou 1992] **P. Bou, L. Vandebulcke, R. Herbin**, *Diam. Relat. Mater.*, 1 (1992) 933.
- [Chakk 1996] **Y. Chakk, R. Brener, A. Hoffman**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 286.
- [Chatei 1997a] **H. Chatei**, Thèse d’Etat, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc, (1997).
- [Chatei 1997b] **H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 107.
- [Dennig 1991] **P.A. Dennig, D.A. Stevenson**, *Appl. Phys. Lett.*, 59 (1991) 1562.
- [Desjonquères 1998] **M.C. Desjonquères**, “Introduction à la structure atomique des surfaces : point de vue théorique”, Ecole de Physique et Chimie des Surfaces de Porquerolles, Porquerolles, 27 sept.-3 oct. 1998.
- [Feng 1996] **Z. Feng, K. Komvopoulos, D.B. Bogy, J.W. Ager III, S. Anders, A. Anders, Z. Wang, I.G. Brown**, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 485.
- [Gao 1997] **Q.J. Gao, L.P. You, X.H. Pan, F. Zhang, X.F. Peng, Z.D. Lin**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 1836.
- [George 1994] **M.A. George, A. Burger, W.E. Collins, J.L. Davidson, A.V. Barnes, N.H. Tolk, J.** *Appl. Phys.*, 76 (1994) 4099.

- [Gicquel 1993] **A. Gicquel, E. Anger, M.F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, Z.Z. Wang**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 417.
- [Gomez-Aleixandre 1993] **C. Gomez-Aleixandre, O. Sanchez, A. Castro, J.M. Albella**, *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 3752.
- [Gomez-Aleixandre 1996] **C. Gomez-Aleixandre, O. Sanchez, L. Vazquez, M.M. Garcia, J.M. Albella**, *Phys. Status Solidi A*, 154 (1996) 23.
- [Higashi 1990] **G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Truks, K. Raghavachari**, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 656.
- [Hricovini 1993] **K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J.E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, X. Zhu, A.G. Louie, Y.J. Chabal, P.A. Thiry**, *Phys. Rev. Lett.*, 70 (1993) 1992.
- [Hsiao 1993] **G.S. Hsiao, J.A. Virtanen, R.M. Penner**, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 1119.
- [Ihara 1994] **M. Ihara, H. Komiyama, T. Okubo**, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 1192.
- [Iijima 1990] **S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba**, *Appl. Phys. Lett.*, 57 (1990) 2646.
- [Iijima 1991] **S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba**, *J. Mater. Res.*, 6 (1991) 1491.
- [Jin 1994] **S. Jin, T.D. Moustakas**, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994), 403.
- [Kuo 1997] **K.-P. Kuo, J. Asmussen**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 1097.
- [Kohl 1993] **R. Kohl, C. Wild, N. Herres, P. Koidl, B.R. Stoner, J.T. Glass**, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 1792.
- [Lang 1996] **T. Lang, J. Stiegler, Y. von Kaenel, E. Blank**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 1171.
- [Ling 1993] **L. Ling, S. Kuwabara, T. Abe, F. Shimura**, *J. Appl. Phys.*, 73 (1993) 3018.
- [Locher 1994] **R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl**, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 34.
- [Maeda 1992] **H. Maeda, S. Masuda, K. Kusakabe, S. Morooka**, *J. Cryst. Growth*, 121 (1992) 507.
- [Maeda 1993a] **H. Maeda, S. Ikari, T. Okubo, K. Kusakabe, S. Morooka**, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 129.
- [Maeda 1993b] **H. Maeda, S. Ikari, S. Masuda, K. Kusakabe, S. Morooka**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 758.
- [Maeda 1995] **H. Maeda, M. Irie, T. Hino, K. Kusakabe, S. Morooka**, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 158.
- [Nørgård 1998] **C. Nørgård, K. Glejbøl, S.S. Eskildsen, A. Matthews**, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 1278.
- [Park 1994] **Y.S. Park, S.H. Kim, J-W Lee**, *Jnp. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) 6320.

- [B.S. Park 1997] **B.S. Park, Y.-J. Baik**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 1716.
- [J.-W Park 1997] **J.-W Park, Y.-K. Lee, S.-H. Lee, K.-J. Cho, J.-S. Lee, S. Lee, H. Jeon, J.-H. Choi**, *Jnp. J. Appl. Phys.*, 36 (1997) 1238.
- [Sánchez 1996] **G. Sánchez, J. Servat, P. Gorostiza, M.C. Polo, W.L. Wang, J. Esteve**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 592.
- [Sato 1990] **Y. Sato, C. Hata, M. Kamo**, "Formation and structural features of needle-like diamond", presented at Science and Technology of New Diamond, Japan, (1990).
- [Schelz 1997a] **S. Schelz, C.F.M. Borges, L. Martinu, M. Moisan**, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (1997) 2743.
- [Schelz 1997b] **S. Schelz, C.F.M. Borges, L. Martinu, M. Moisan**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 440.
- [Schweitz 1996] **K.O. Schweitz, R.B. Schou-Jensen, S.S. Eskildsen**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 206.
- [Silva 1996] **F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. Chauveau**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 338.
- [Silva 1998] **F. Silva**, Thèse de l'Université Paris-Nord, (1998).
- [Specht 1991] **E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly**, *J. Cryst. Growth*, 114 (1991) 38.
- [Stammler 1997] **M. Stammler, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht, H.P. Strunk**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 747.
- [Stoner 1992a] **B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, J.T. Glass**, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 11067.
- [Stoner 1992b] **B.R. Stoner, J.T. Glass**, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 698.
- [Stoner 1993] **B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R.F. Davis, J.T. Glass**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 142.
- [Suesada 1995] **T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, H. Kawarada**, *Jnp. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) 4898.
- [Takarada 1993] **T. Takarada, H. Takezawa, N. Nakagawa, K. Kato**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 323.
- [Wild 1993] **C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 158.
- [Wild 1994] **C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl**, *Diam. Relat. Mater.*, 3 (1994) 373.

CHAPITRE V

*Synthèse de films de diamant en vue
d'applications dans des dispositifs à ondes
acoustiques de surface*

Nous avons vu dans le chapitre I, que l'utilisation de films de diamant synthétiques dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface nécessite des propriétés spécifiques : une faible rugosité, une épaisseur importante et une résistivité élevée. Les objectifs de ce chapitre sont donc la recherche et l'étude des conditions opératoires qui permettent d'élaborer des dépôts possédant des propriétés répondant à ces exigences.

Une première partie est consacrée à l'étude de l'influence du temps de dépôt sur les caractéristiques topographiques, physico-chimiques et électriques des films de diamant déposés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Nous verrons en particulier qu'en l'absence de contrôle de la texture, la rugosité des films augmente considérablement avec le temps de croissance, ce qui est préjudiciable pour les applications visées.

La seconde partie est dédiée à l'étude de la croissance de films en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$. Nous verrons que dans certaines conditions, l'ajout d'azote dans le mélange conventionnel se révèle extrêmement bénéfique pour satisfaire les propriétés qui nous intéressent. Les analyses de surface mises en œuvre, ainsi que les techniques d'investigations optiques in situ développées dans le chapitre III nous permettront d'appréhender le rôle de l'azote dans les mécanismes de croissance.

V.1 INFLUENCE DU TEMPS DE SYNTHÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS DES FILMS DE DIAMANT ELABORÉS EN PLASMA DE MÉLANGE $\text{CH}_4\text{-H}_2$

V.1.1 Conditions expérimentales

Le travail exposé au chapitre précédent nous a permis de déterminer les conditions expérimentales en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ (composition gazeuse, température de surface, puissance micro-onde, pression totale) qui autorisent la croissance de films de diamant de qualité satisfaisante. Dans la suite de l'étude, nous maintenons la même température de surface et la même pression totale. Le débit total sera augmenté à 500sccm pour les raisons relatives à la limitation du taux de fuite et au renouvellement gazeux, discutées dans le chapitre II. En raison des modifications technologiques exposées dans le même chapitre, la puissance micro-onde imposée est augmentée à 1500W afin d'accroître la réactivité du milieu gazeux tout en se situant dans le domaine de stabilité puissance/pression du plasma. La teneur en méthane est fixée à 1%, ce qui d'après l'étude présentée dans le chapitre IV correspond à un compromis acceptable entre la vitesse de croissance et la pureté du diamant élaboré. Dans la suite de l'étude, la température du système en croissance est mesurée à l'aide du pyromètre Williamson. Le signal pyrométrique est enregistré au cours de chaque dépôt et

Echantillon	Temps de synthèse (h)	Teneur en CH ₄ (%)	P _μ (W)	P _t (Torr)	T _s * (K)	D _t (sccm)
Dia22	0.83	1	1500	60	1173	500
Dia23	2.0					
Dia24	4.0					
Dia25	8.0					
Dia26	12.0					
Dia27	16.0					

* mesurée avec le pyromètre bichromatique Williamson

Tableau V.1 : Conditions d'élaboration des échantillons Dia22 à Dia27.

analysé selon la procédure développée dans le chapitre III. La surface des échantillons de silicium traités est fixée à 2.6cm^2 , afin de rendre éventuellement possible le dépôt de transducteurs à électrodes interdigitées (IDTs) sur un substrat de taille suffisante, ce qui constitue une des étapes de la réalisation d'un filtre à ondes acoustiques de surface.

La procédure expérimentale de dépôt est à présent la suivante :

- Plasma 100% H_2 ; $D_t=500\text{sccm}$: 15min
Amorçage à $P_t=30\text{Torr}$, $P_\mu=1500\text{W}$, porte échantillon en position de dépôt
Stabilisation à $P_t=60\text{Torr}$ et $T_s\approx 1173\text{K}$ (chauffage additionnel)
Arrêt du chauffage additionnel
- Plasma 1% CH_4 -99% H_2 , D_t , P_μ , P_t et T_s fixés : durée variable
- Plasma 100% H_2 , D_t et P_t fixés : 10min
Diminution de P_μ ($1500\text{W}\rightarrow 600\text{W}$) et consécutivement de T_s ($1173\text{K}\rightarrow 1023\text{K}$)
- Flux 100% H_2 , D_t et P_t fixés : 5min
Diminution de T_s ($1023\text{K}\rightarrow 573\text{K}$)

Le chauffage du substrat par le plasma étant assez élevé pour maintenir la température de l'échantillon proche de 1173K , le chauffage additionnel n'est mis en service qu'au début du procédé afin d'atteindre rapidement cette température. Sa désactivation a lieu au moment de l'injection du méthane, à l'instant même où commence l'enregistrement de la température apparente du système diamant/silicium mesurée par le pyromètre. Dans un premier temps, les variations observées sont dues au brusque changement de la composition gazeuse. On observe alors une stabilisation rapide de la température à une valeur supérieure de 10 à 20K à celle mesurée en plasma 100% H_2 . Puis la croissance de diamant commence et l'on observe le comportement oscillatoire de la température apparente tel qu'il a été décrit dans le chapitre III.

Le tableau V.1 résume les conditions opératoires pour lesquelles les films de diamant ont été synthétisés en faisant varier le temps d'élaboration.

V.1.2 Epaisseur et vitesse de croissance

La figure V.1 présente l'évolution de l'épaisseur des films de diamant avec le temps de synthèse, mesurée par MEB à partir de la section droite du film. Compte tenu des temps de synthèse étudiés ici, nous ne nous intéresserons pas en détail à la cinétique de croissance correspondant à chaque

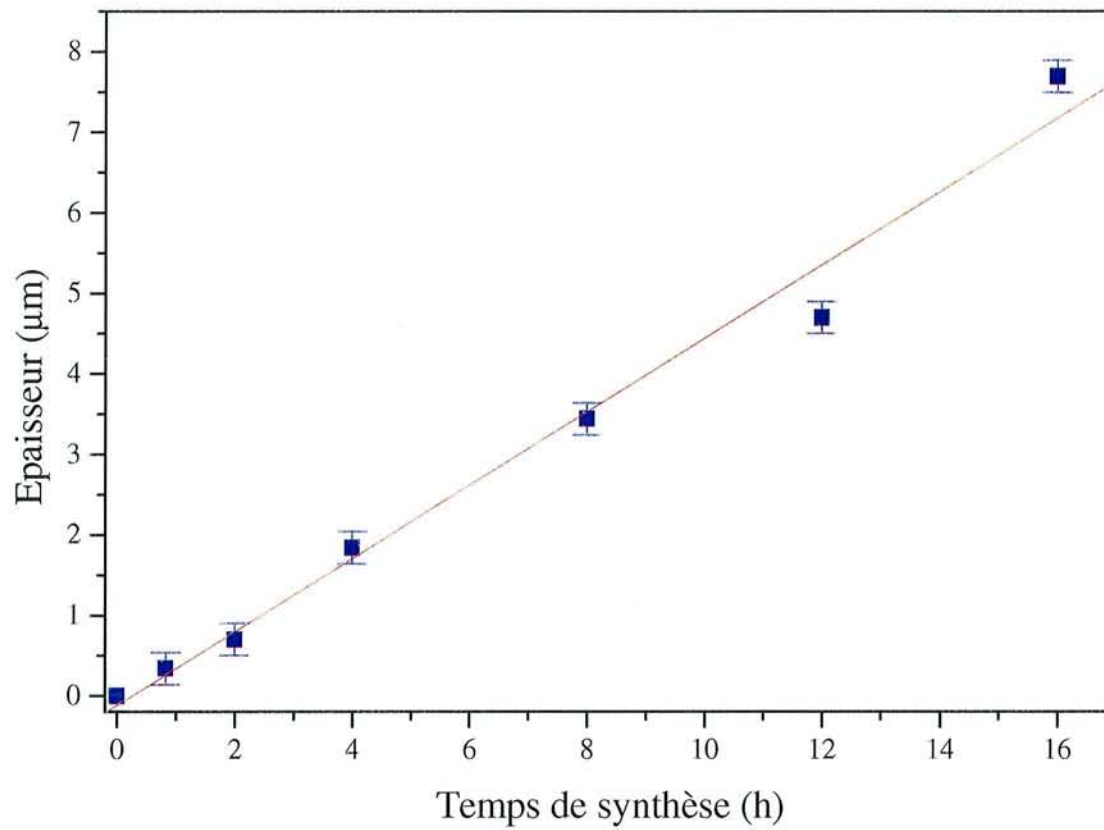


Figure V.1 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de synthèse. La droite représente la régression linéaire correspondant au meilleur lissage des points expérimentaux.

étape (incubation, germination, croissance des cristaux, épaissement du film). Nous constatons ainsi que l'épaisseur du dépôt est une fonction quasiment linéaire du temps de traitement en plasma carboné, pour les conditions expérimentales décrites dans le tableau V.1 et au moins pour des durées de dépôt inférieures à 16.0h.

Ce comportement linéaire a été décrit dans certains travaux [Mathis 1993a]. Ces études montrent qu'il apparaît pour des temps de synthèse supérieurs à quelques dizaines de minutes, c'est-à-dire pour une taille des cristaux supérieure à une soixantaine de nanomètres. Ainsi, à partir de cette taille critique, l'évolution morphologique et structurale du dépôt n'entraîne pas de variations significatives des cinétiques de croissance intervenant dans le processus de formation du diamant.

En faisant l'hypothèse que la croissance a lieu dès l'introduction du méthane dans le mélange gazeux, c'est-à-dire en négligeant le temps relatif à l'incubation et à la nucléation du diamant, l'épaisseur du film est proportionnelle au temps de synthèse. La pente de la droite des moindres carrés donne alors la vitesse de croissance moyenne correspondant aux conditions opératoires choisies dans cette étude pour les différents échantillons. La valeur de la vitesse ainsi obtenue est proche de $0.46\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui est comparable à celle obtenue dans le chapitre IV pour une puissance micro-onde de 1200W ($0.5\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), les autres conditions de dépôt étant identiques.

Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur des films, de manière à atteindre les épaisseurs requises pour les applications visées, peut donc être facilement obtenue en allongeant le temps de synthèse.

L'épaisseur des films étant intrinsèquement liée et proportionnelle au temps de synthèse, nous raisonnerons indifféremment dans la suite de notre étude en fonction de l'un ou de l'autre de ces paramètres.

V.1.3 Morphologie globale

La figure V.2 présente la morphologie des films de diamant analysée par MEB pour les différentes épaisseurs mesurées.

Pour des durées de synthèse inférieures à 1.0h, la coalescence des cristaux n'est pas encore atteinte comme on peut le voir sur le cliché de l'échantillon Dia22. La distribution en taille des cristaux de cet échantillon, qui s'étend de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres ($\approx 500\text{nm}$ pour les cristaux de plus grande dimension), indique que la nucléation sur la surface du silicium continue à se faire parallèlement à la croissance individuelle des cristaux de diamant.

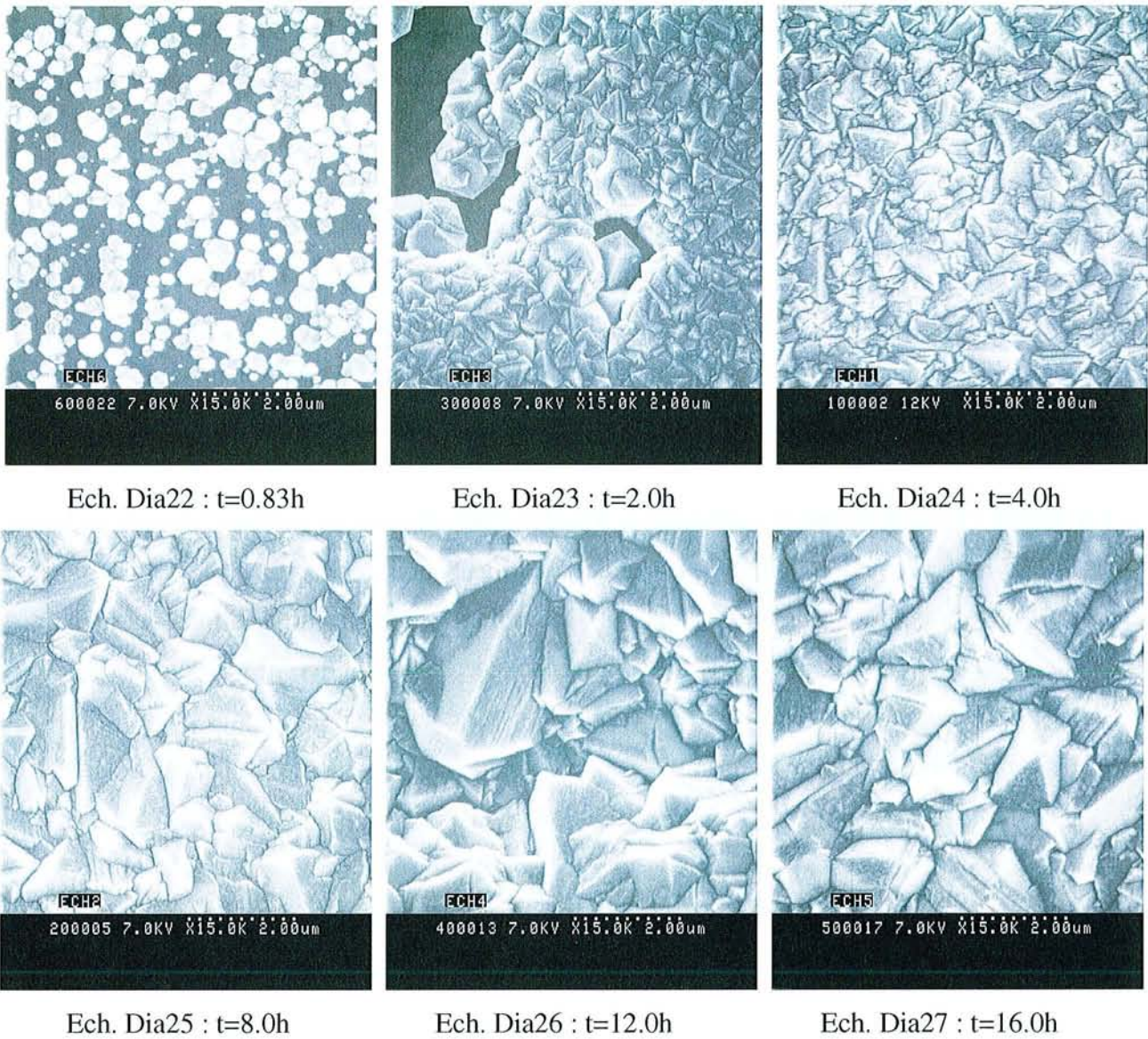
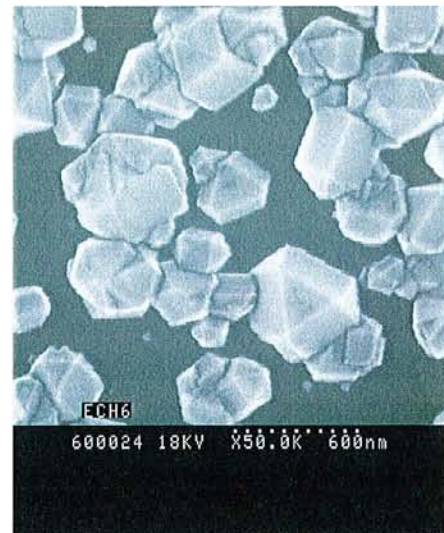


Figure V.2 : Images de la surface des échantillons Dia22 à Dia27 réalisées par MEB.

Figure V.3 : Détail de la morphologie des cristallites de diamant présentes à la surface de l'échantillon Dia22.



La coalescence, puis la croissance d'un film continu semblent être effectives entre 1.0 et 2.0h de synthèse. En effet, l'échantillon Dia23 (t=2.0h) présente un film quasiment continu, avec quelques discontinuités au niveau des bords du substrat, ce qui montre que la densité de nucléation obtenue par l'abrasion ultrasonique du silicium dans la poudre de diamant présente quelques défauts d'homogénéité. Pour des temps de dépôt supérieurs à 2.0h, les films de diamant élaborés sont tous homogènes et couvrent parfaitement l'intégralité du substrat.

Les clichés des échantillons Dia23 (t=2.0h) à Dia27 (t=16.0h) montrent que la taille des structures émergentes à la surface des films augmente avec le temps de synthèse, ce qui laisse présager une augmentation de la topographie de la surface en cours de croissance et de ce fait une augmentation de la rugosité. L'accroissement de la taille des structures apparaissant à l'interface gaz/film a été modélisée dans de nombreux travaux [Wild 1993, Nørgård 1996, Mahalingam 1997] et résulte du mode de croissance par évolution sélective [van der Drift 1967], lorsque les phénomènes de renucléation menant à l'apparition de cristaux de taille plus petite sont peu importants.

La morphologie globale des films est délicate à appréhender qualitativement, même pour les échantillons d'épaisseur importante. Pour les dépôts continus (échantillons Dia23 à Dia27), nous remarquons l'émergence des faces {100} et {111} avec des proportions difficiles à évaluer. Les films ne présentent pas de germination secondaire importante, en particulier sur les faces {111} qui sont habituellement sujettes à une telle pollution. Une bonne qualité chimique est de ce fait pressentie. De nombreux défauts cristallins, tels que des dislocations caractérisées par un cisaillement de certaines faces sont visibles sur les cristaux émergents (échantillons Dia26 et Dia27) et sont caractéristiques des conditions de croissance choisies ici [Marinelli 1997]. Ces défauts sont souvent observés dans le cas de textures proches de la direction $\langle 110 \rangle$ [de Natale 1991], tout comme l'émergence de sommets bordés de faces {100} et {111} qui correspondent à des sommets de cuboctaèdres et que nous pouvons observer sur les mêmes échantillons. Ces éléments évoquent la présence d'un début de texture proche de $\langle 110 \rangle$ pour les échantillons les plus épais.

La figure V.3 montre le détail des cristaux visibles sur la surface de l'échantillon Dia22. Leur morphologie initiale apparaît clairement cuboctaédrique, mais de nombreux défauts liés au maillage de ces particules engendrent la présence en très grand nombre de cristaux multimaclés qui présentent des faces {100} et {111} (polyèdres de Wulf, icosaèdres). La présence de cristaux cuboctaédriques caractérisés par de larges faces {100} et {111}, c'est-à-dire loin des conditions limites correspondant à un paramètre de croissance $\alpha \geq 3$ ou $\alpha \leq 1$, corrobore l'éventualité d'un axe de croissance privilégié proche de $\langle 110 \rangle$ qui apparaîtrait plus significativement pour des couches d'épaisseur plus importante.

La figure V.4. présente la surface de l'échantillon Dia25 (t=8.0h) correspondant à une épaisseur

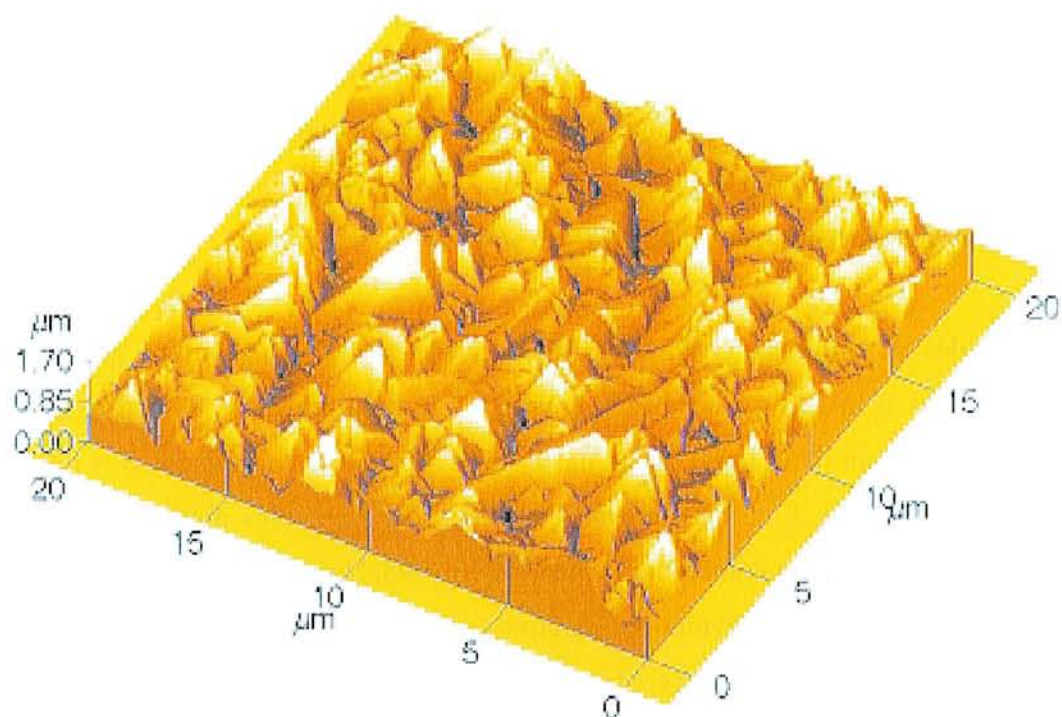


Figure V.4 : Surface de l'échantillon Dia25 correspondant à un film de $3.44\mu\text{m}$ d'épaisseur pour un temps de synthèse de 8.0h, analysée par AFM.

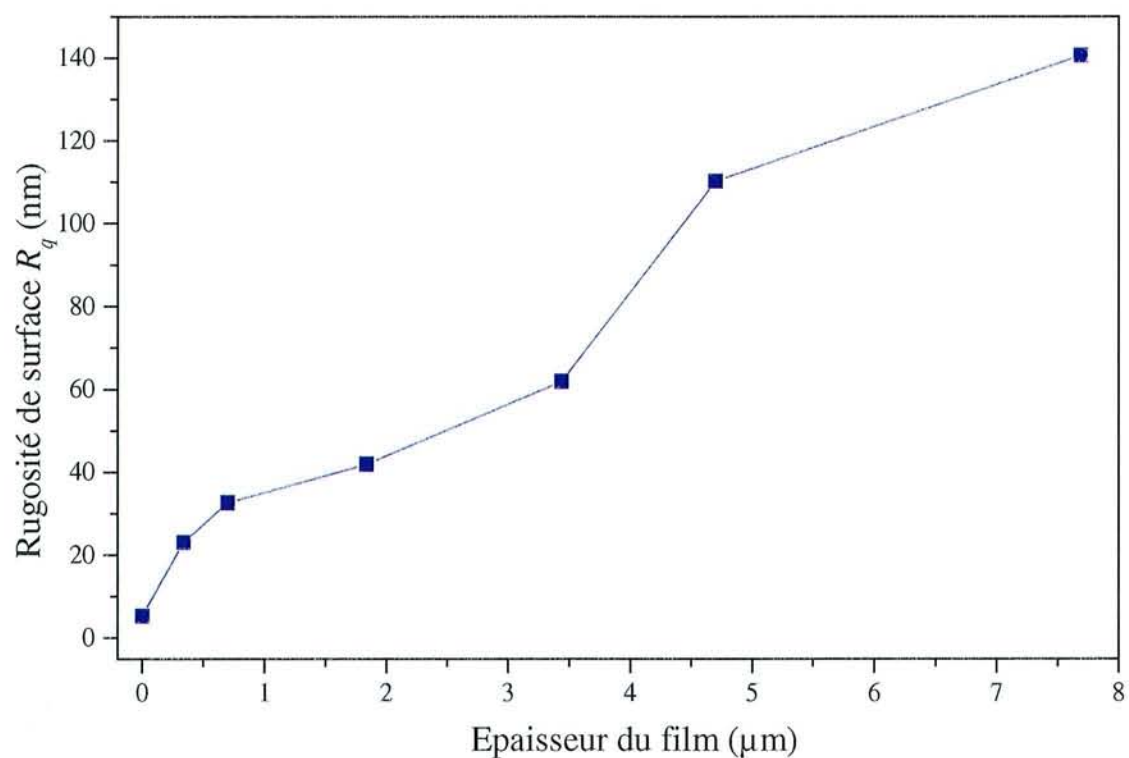


Figure V.5 : Evolution de la rugosité R_q de la surface du diamant avec l'épaisseur du film, mesurée par profilométrie.

de $3.44\mu\text{m}$ analysée par AFM. Elle montre significativement d'une part l'émergence des sommets dont la nature a été discutée précédemment, et d'autre part la forte topographie de surface que nous avons supposée.

V.1.4 Rugosité

L'évolution de la rugosité de la surface du diamant avec l'épaisseur est donnée sur la figure V.5. Le paramètre statistique de rugosité R_q a été déterminé pour chaque échantillon par profilométrie comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, en moyennant les résultats obtenus à différents endroits de la surface du film afin de calculer une valeur représentative de la globalité de l'échantillon. La rugosité mesurée sur la surface de silicium après l'abrasion dans la poudre de diamant est également indiquée pour un temps de synthèse nul. Elle est de 5.4nm , ce qui est très proche de la valeur mesurée par AFM au cours de l'étude présentée dans le chapitre IV sur un substrat ayant subi la même préparation mécanique (échantillon Si3, $R_{ms}=8.1\text{nm}$). Cette comparaison tend à montrer la cohérence des résultats obtenus quant aux paramètres de rugosité R_{ms} et R_q possédant la même définition statistique, mesurés respectivement par microscopie à force atomique et par profilométrie.

Nous constatons que la rugosité des films de diamant augmente fortement de 23 à 140nm pour une augmentation de l'épaisseur de 0.34 à $7.69\mu\text{m}$, c'est-à-dire pour des temps de synthèse de 2.0 à 16.0h . Il convient de noter que la rugosité mesurée pour $0.34\mu\text{m}$ d'épaisseur correspond à celle de l'échantillon Dia22 qui ne présente pas un film continu. La rugosité tout comme l'épaisseur, sont alors caractéristiques des cristaux présents à la surface du substrat et non pas d'un film continu.

Certaines études expérimentales ont mis en évidence une augmentation semblable de la rugosité avec le temps de synthèse par le suivi de la croissance par pyrométrie interférentielle en relation avec des mesures réalisées par AFM [Akkerman 1998], de même que par des mesures de rugosité effectuées par profilométrie sur des films de diamant homoépitaxiés [Lee 1997]. Des simulations de la croissance de cristaux parfaitement cuboctaédriques orientés initialement aléatoirement, réalisées pour différentes densités de nucléation, ont par ailleurs montré que la rugosité de surface augmente fortement avec le temps de croissance pour passer par un maximum et décroître ensuite sensiblement [Barrat 1999]. L'amplitude de cette évolution ainsi que la position du maximum dépendent de la densité de germes.

En ce qui concerne notre étude, l'augmentation de la rugosité avec l'épaisseur des films s'explique par l'accroissement de la taille des structures émergentes à la surface du film et

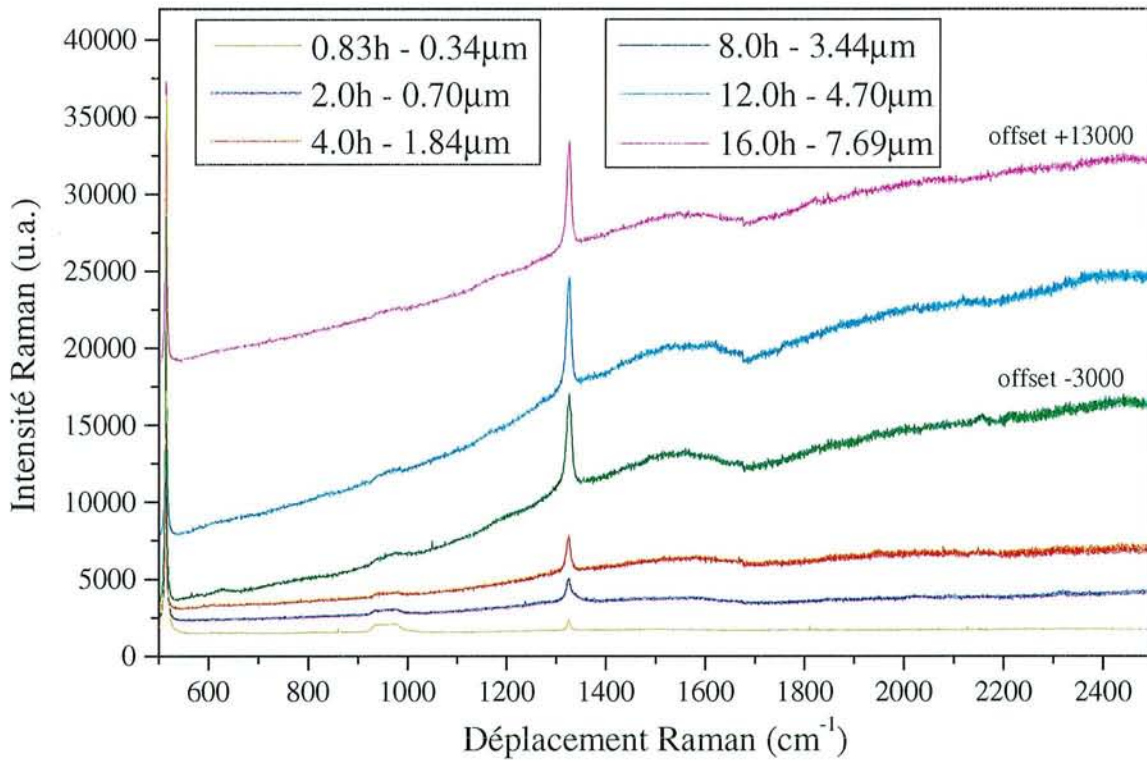


Figure V.6 : Evolution des spectres Raman avec le temps de synthèse et l'épaisseur des films de diamant.

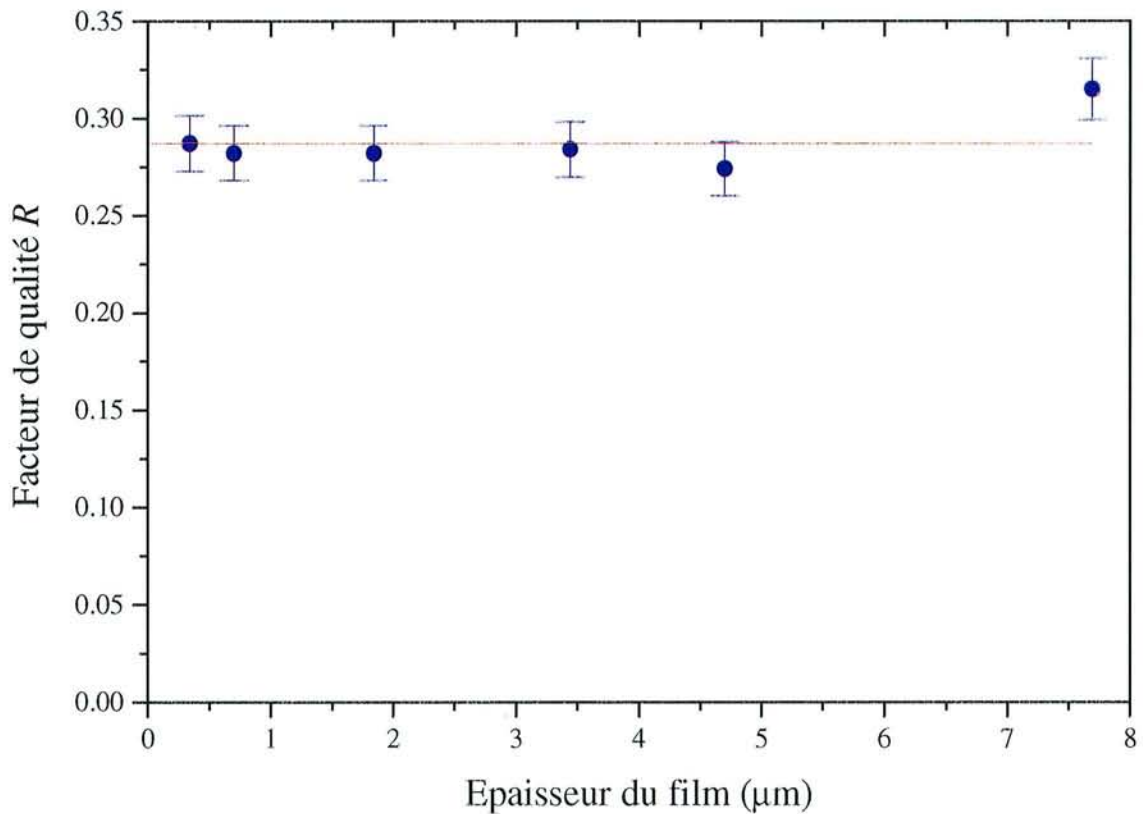


Figure V.7 : Evolution du facteur de qualité R avec l'épaisseur des films de diamant.

consécutivement par le développement d'une interface présentant une forte topographie. De plus, l'apparition d'une morphologie globale de type $\{100\}\{111\}\langle 110\rangle$ ne favorise pas la limitation de la rugosité des films lorsque l'épaisseur augmente en raison de l'émergence en surface des sommets des cuboctaèdres. Il se peut d'ailleurs que la texture supposée ne soit encore qu'à l'état de latence en raison des épaisseurs limitées auxquelles nous avons affaire et que la désorientation subsistante des sommets contribue également à l'augmentation de la topographie. Nous pouvons en conclure que l'augmentation de l'épaisseur des films pour les conditions de dépôt étudiées ici sera préjudiciable pour les applications visées en raison de l'augmentation corrélative de la rugosité.

Remarque : La rugosité proche de 40nm, mesurée par profilométrie sur le film synthétisé durant 4.0h (échantillon Dia24, 1.84 μ m d'épaisseur), doit être comparée avec la rugosité proche de 30nm mesurée par AFM sur l'échantillon Dia2 (chapitre IV), élaboré avec un temps de dépôt identique. Si le réacteur et les conditions de dépôt ayant permis leur élaboration sont différents, nous remarquons que les deux techniques de caractérisation procurent des mesures de rugosité cohérentes pour un temps de croissance identique.

V.1.5 Qualité chimique

La figure V.6 présente l'évolution des spectres Raman avec le temps de synthèse, c'est-à-dire avec l'épaisseur des films de diamant. Chaque spectre présente un pic diamant autour de 1332 cm^{-1} bien visible et dont l'intensité augmente avec l'épaisseur du film, de même qu'une contribution non-diamant légèrement prononcée notamment au niveau de la bande G du graphite et qui semble suivre une évolution comparable. Ceci met en évidence l'augmentation importante du signal de diffusion Raman avec la quantité de matière analysée. En revanche, nous observons une décroissance de l'intensité du pic de premier ordre du silicium à 520 cm^{-1} et de la contribution à 960 cm^{-1} quand l'épaisseur de diamant augmente. Ce phénomène pourrait être caractéristique de l'absorption qui existe au sein des films et dont les effets sont accentués lorsque l'épaisseur de la couche déposée augmente. Cette diminution peut être également due à la profondeur de champ du faisceau laser, qui devient trop faible pour sonder le substrat quand l'épaisseur augmente, lorsque le pinceau lumineux est focalisé sur la surface du film.

L'évolution du facteur de qualité R avec l'épaisseur est donnée sur la figure V.7. Nous constatons au travers de la quasi-constance du facteur de qualité (valeur moyenne autour de 0.29), que la pureté des films de diamant ne varie pas significativement avec l'épaisseur pour les temps de synthèse explorés dans cette étude. Ce résultat important indique que la constitution chimique des

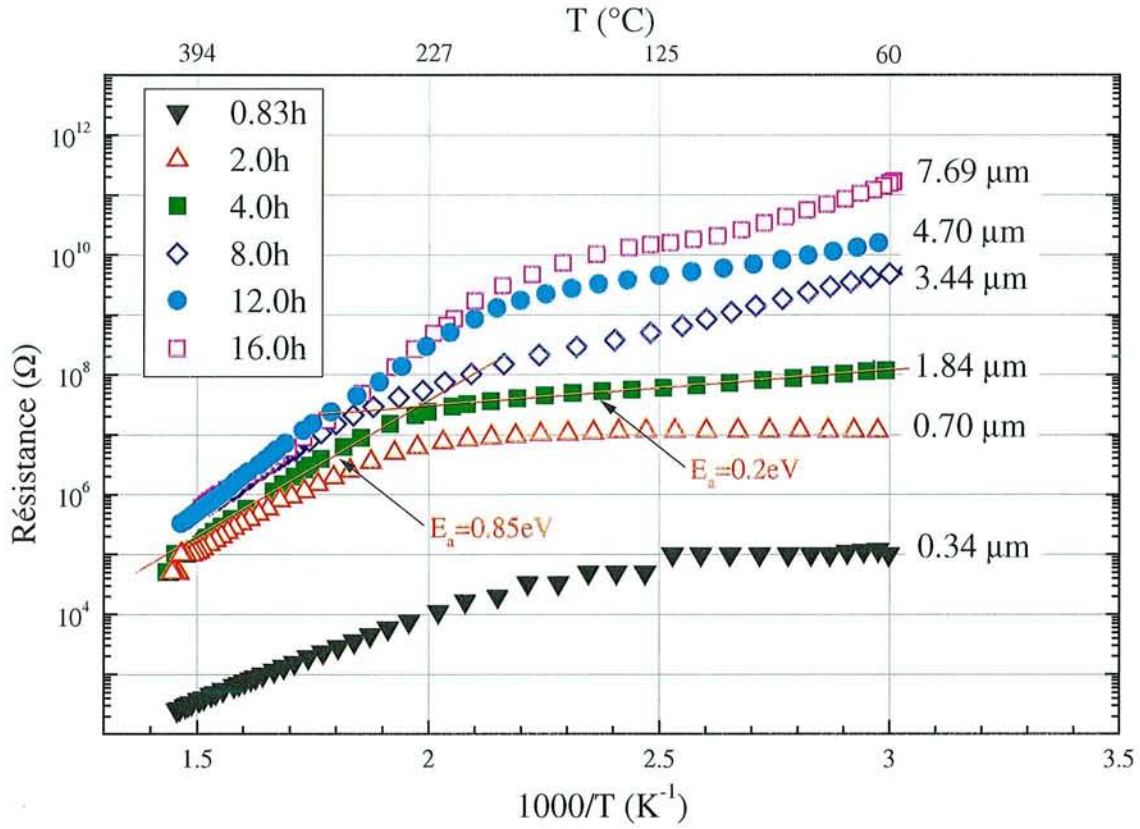


Figure V.8 : Evolution de la résistance de surface des films de diamant avec la température, en fonction du temps de synthèse. L'épaisseur correspondante est indiquée pour chaque courbe.

films synthétisés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et pour les conditions de dépôt imposées, est constante suivant l'épaisseur. Ceci montre que la croissance se fait de manière relativement homogène du point de vue de la composition chimique selon l'axe perpendiculaire à la surface du substrat, car la proportion de phases graphitiques et de diamant reste constante.

En effet, les différents spectres Raman (figure V.6) présentent les mêmes contributions quelle que soit l'épaisseur, à l'exception de la bande centrée autour de 960cm^{-1} attribuée au pic de second ordre du silicium ou à du carbure de silicium qui sont, quoi qu'il en soit, des composés localisés au niveau de l'interface diamant/silicium. Nous aurions pu nous attendre au contraire à observer une augmentation des phases non-diamant avec l'épaisseur, en raison de la présence des joints de grains apparaissant au moment de la coalescence des cristaux isolés et qui sont connus pour incorporer plus facilement des composés carbonés non-diamant [Zhu 1989]. En réalité, il est possible que l'augmentation de la taille des cristaux en surface limite la contribution des joints de grains sur le signal Raman, la proportion de ces derniers diminuant lorsque l'épaisseur augmente. De plus, la surface des films présente des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ avec des quantités comparables (morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 110\rangle$) pour des temps de synthèse supérieurs à 4.0h. Les contributions des faces $\{100\}$ incorporant moins d'impuretés et des faces $\{111\}$ incorporant plus d'impuretés (germination secondaire éventuelle) [Badzian 1987] deviennent alors quasiment constantes avec l'épaisseur, ainsi que la qualité globale des films.

Nous remarquons cependant que le facteur de qualité $R = 0.32$ calculé pour l'épaisseur la plus grande ($7.69\mu\text{m}$) s'écarte légèrement de la valeur moyenne évaluée à 0.29.

V.1.6 Caractérisation électrique

La figure V.8 présente le diagramme d'Arrhenius de la résistance de surface de chaque film de diamant, réalisé grâce au dispositif de mesures électriques deux pointes présenté dans le chapitre II.

Toutes les courbes obtenues ont un comportement similaire en fonction de la température et présentent deux énergies d'activation pour la gamme de température étudiée ici, c'est-à-dire deux pentes distinctes dont les valeurs dépendent de l'intervalle de température considéré. Ce comportement a été décrit dans de nombreuses études en ce qui concerne la résistivité et la conductivité du diamant naturel ou du diamant CVD [Boettger 1995, Borst 1995, Collins 1996]. L'analyse détaillée des mécanismes de conduction électrique qui interviennent au sein des films de diamant sortant du cadre de notre étude, nous commentons brièvement les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des deux pentes de la courbe, pour l'échantillon ayant subi un dépôt de 4.0h et possédant une épaisseur de $1.84\mu\text{m}$, les énergies calculées pour les autres échantillons

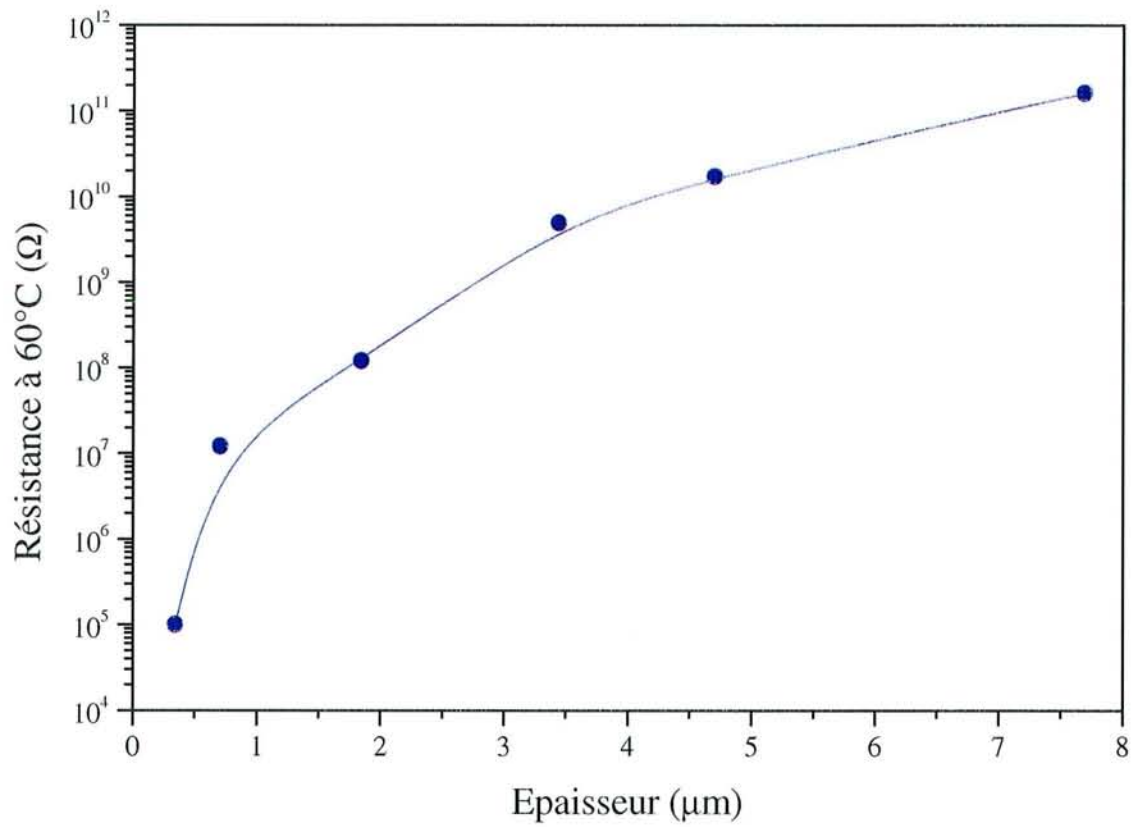


Figure V.9 : Evolution de la résistance de surface des films de diamant mesurée à 60°C en fonction de l'épaisseur.

s'éloignant peu de ces valeurs :

A basse température, jusqu'à approximativement 200°C, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.2eV. L'interprétation de l'origine de cette valeur est délicate en raison du peu d'études portant sur ce domaine.

A haute température, à partir de 200°C, l'énergie d'activation obtenue est de 0.85eV. L'origine de cette valeur généralement observée dans le cas du diamant non dopé, demeure encore inconnue [Borst 1995, Popovici 1996].

Ainsi, une augmentation de la température de 60 à 200°C ne provoque qu'une faible décroissance de la résistance de surface des échantillons (moins d'un ordre de grandeur), alors qu'une augmentation de 200°C à 400°C entraîne une diminution de la résistance de deux à trois ordres de grandeur.

De manière générale, pour des températures inférieures à 200°C, nous constatons une augmentation de la résistance avec l'épaisseur des films. Les films présentant la même qualité chimique, déduite de la valeur constante du facteur de qualité R , cette évolution de la résistance ne peut être qu'un effet lié à l'épaisseur des films. En effet, dans le cas des mesures de résistance de surface, lorsque l'épaisseur du film de diamant est trop faible, une partie du courant mesuré traverse le silicium qui est plus conducteur que le diamant. La résistance mesurée est alors plus faible que celle qui aurait été mesurée sur du diamant massif. L'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée a pour conséquence de réduire ces courants de fuite à travers le substrat et la résistance mesurée augmente en se rapprochant peu à peu de celle du film de diamant proprement dit. Une saturation de la résistance lorsque le film est assez épais pour que le courant ne puisse plus pénétrer dans le silicium est donc attendue.

Les caractéristiques électriques des films de diamant qui nous intéressent particulièrement pour les applications envisagées sont celles mesurées à température ambiante. La figure V.9. présente l'évolution de la résistance mesurée à 60°C en fonction de l'épaisseur du film. Nous constatons que la résistance varie de $10^5 \Omega$ pour le dépôt le plus mince (0.34 μm) à $10^{11} \Omega$ pour le film le plus épais (7.69 μm). Nous remarquons également que la saturation prévue n'est pas encore atteinte pour les épaisseurs étudiées, ce qui montre que le substrat de silicium produit encore une influence sur la résistance mesurée. L'épaisseur critique n'est donc pas encore atteinte malgré un temps de synthèse allant jusqu'à 16.0h.

Ces observations montrent que si l'augmentation de l'épaisseur permet d'accroître de six ordres de grandeur la résistance de surface des films pour des temps de croissance variant de 0.83 à 16.0h, en limitant l'influence du substrat, un accroissement supplémentaire pourrait être obtenu en allongeant à nouveau le temps de croissance ou en améliorant la pureté des couches déposées, ce qui serait d'autant plus bénéfique pour les applications envisagées.

V.1.7 Pyrométrie interférentielle

V.1.7.1 Lissage des courbes de température apparente

La figure V.10 présente la température apparente du système film de diamant/substrat de silicium, mesurée à l'aide du pyromètre bichromatique durant la croissance des échantillons Dia23 à Dia26.

Pour chaque courbe expérimentale, la courbe lissée à l'aide de la procédure décrite dans le chapitre III et correspondant à la minimisation de l'erreur χ^2 , ainsi que les valeurs des paramètres mesurés ou calculés, sont présentées. La valeur du coefficient d'extinction k_3 du silicium n'est pas reportée car la méthode de lissage calcule dans tous les cas des valeurs qui n'ont aucune réalité physique, attendu la faible influence de ce paramètre sur la courbe de température apparente. Les courbes ont donc été tracées en prenant la valeur indiquée par la littérature ($k_3=0.0073$) pour les longueurs d'onde utilisées. Par ailleurs, afin de limiter les erreurs éventuelles liées à la mesure de l'épaisseur de chaque dépôt, nous avons choisi pour tous les échantillons une vitesse de croissance $v=0.46\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ correspondant à la vitesse moyenne déterminée par régression linéaire à partir des épaisseurs mesurées.

La courbe correspondant à l'échantillon Dia22 n'a pas été exploitée en raison du temps de synthèse trop court ($t=0.83\text{h}$), tout comme l'enregistrement de la température apparente de l'échantillon Dia27 ($t=16.0\text{h}$) qui n'apportent rien de plus que celles de l'échantillon Dia26 ($t=12.0\text{h}$) car les oscillations sont totalement amorties bien avant la fin de la synthèse de diamant.

Les courbes enregistrées pour les différents temps de dépôt et présentées sur la figure V.10 possèdent toutes le comportement oscillatoire modélisé dans le chapitre III. La figure V.11 permet de visualiser les variations des paramètres n_2 , k_2 , n_3 , T_r et t_o , déterminés par le traitement des courbes expérimentales en fonction du temps de synthèse et dont la signification a été discutée dans le chapitre III. Nous commentons ci-après les différentes valeurs obtenues.

Nous constatons que la légère variation de n_2 de 2.01 à 2.13 montre que l'indice de réfraction du

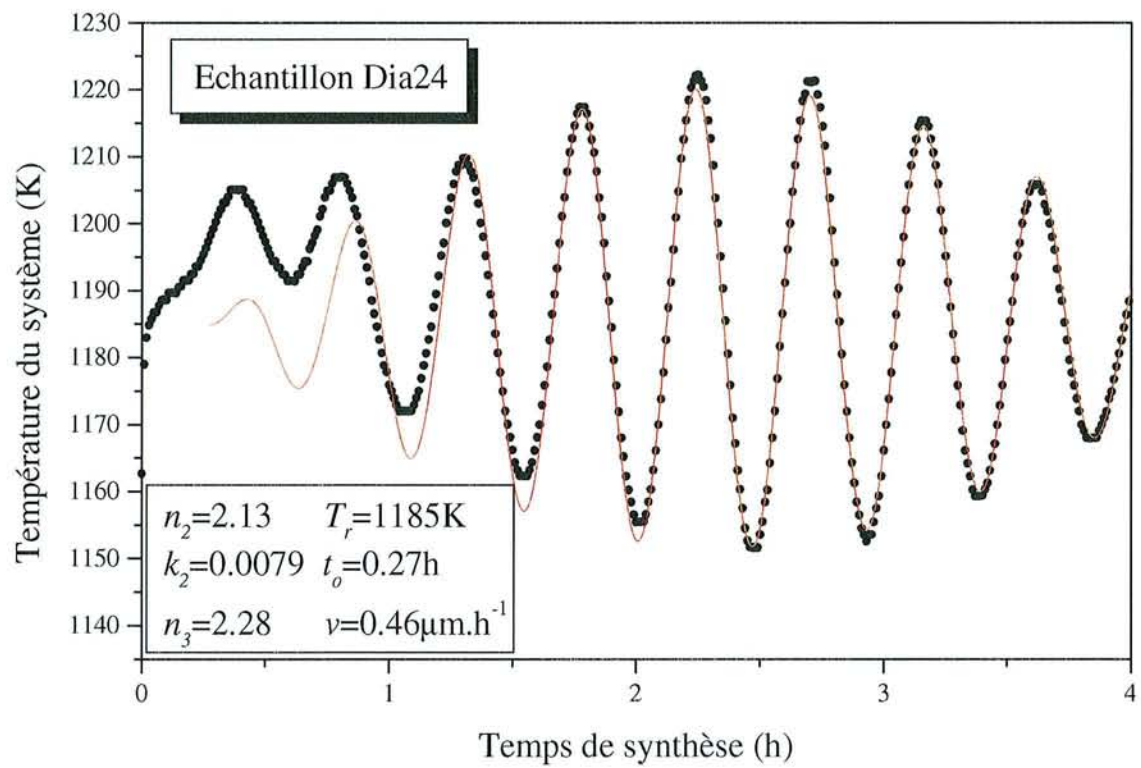
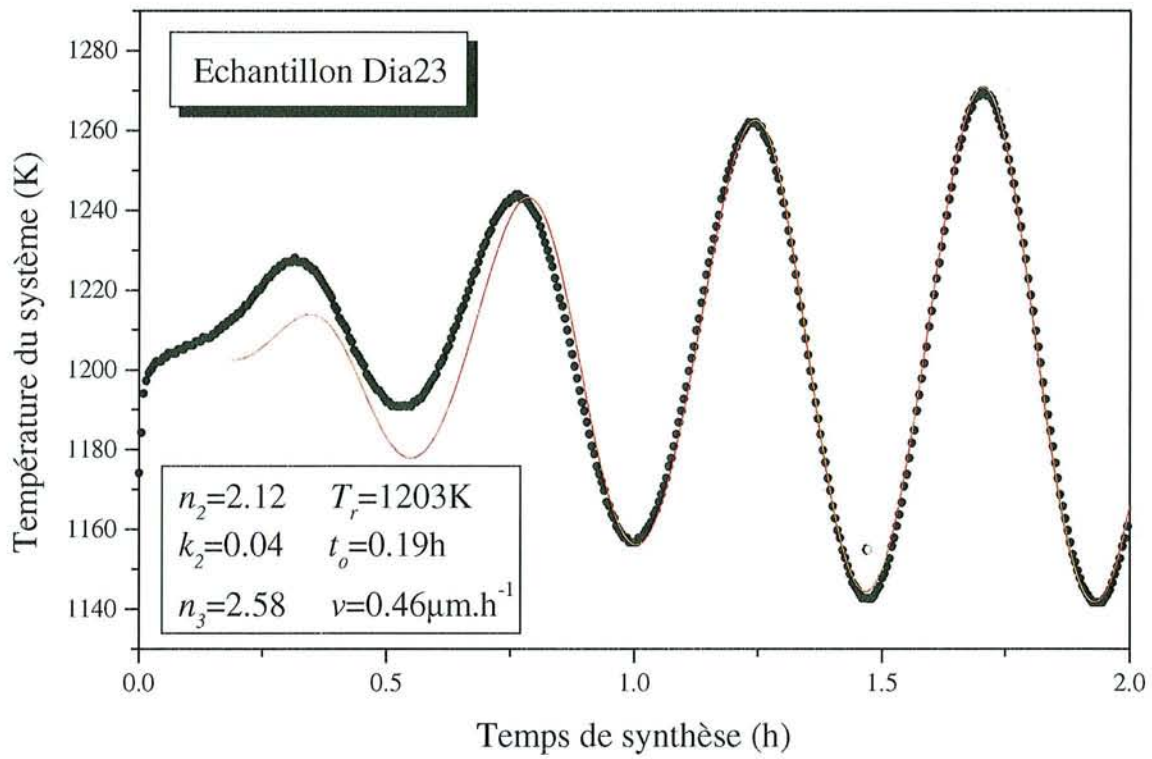


Figure V.10 : Température apparente mesurée durant la croissance avec le pyromètre bichromatique (courbe noire) et température apparente lissée (courbe rouge) pour les échantillons Dia23 et Dia24.

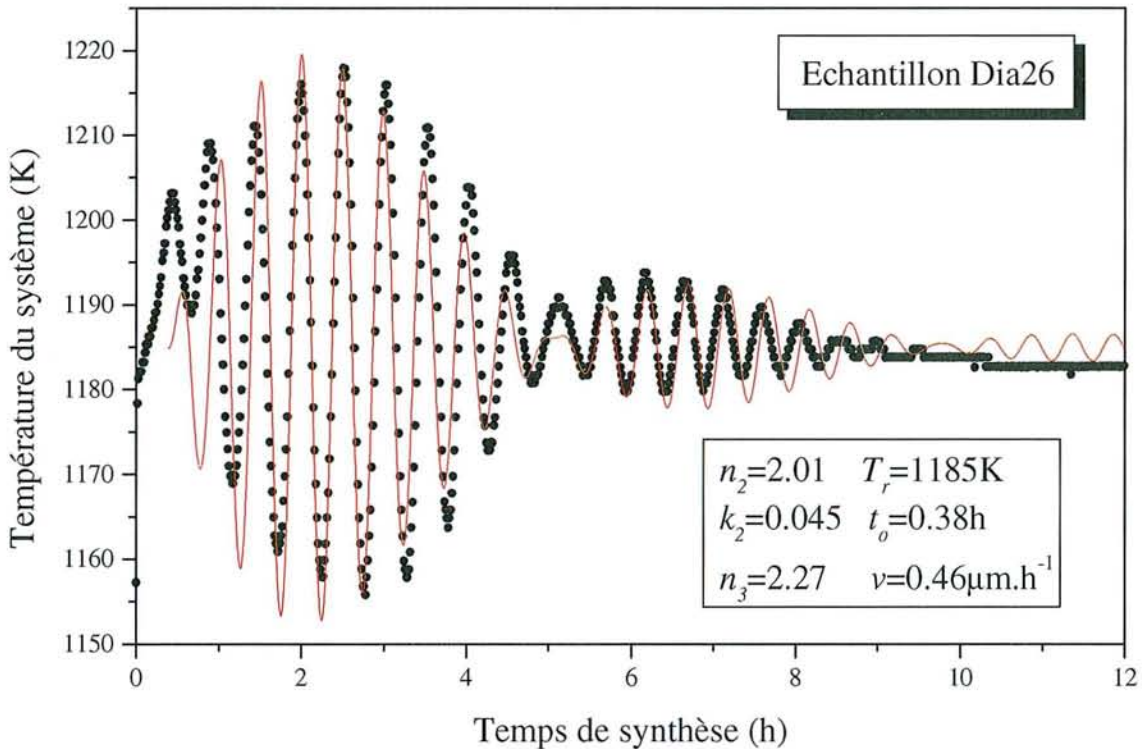
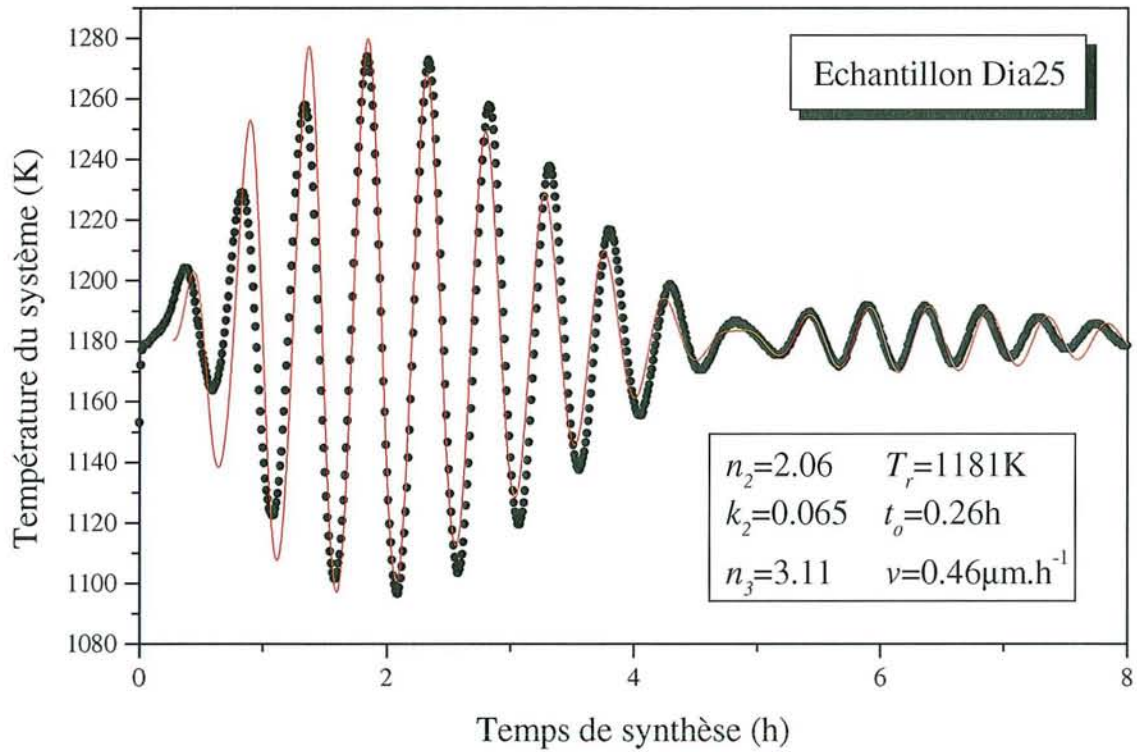


Figure V.10 (suite) : Température apparente mesurée durant la croissance avec le pyromètre bichromatique (courbe noire) et température apparente lissée (courbe rouge) pour les échantillons Dia25 et Dia26.

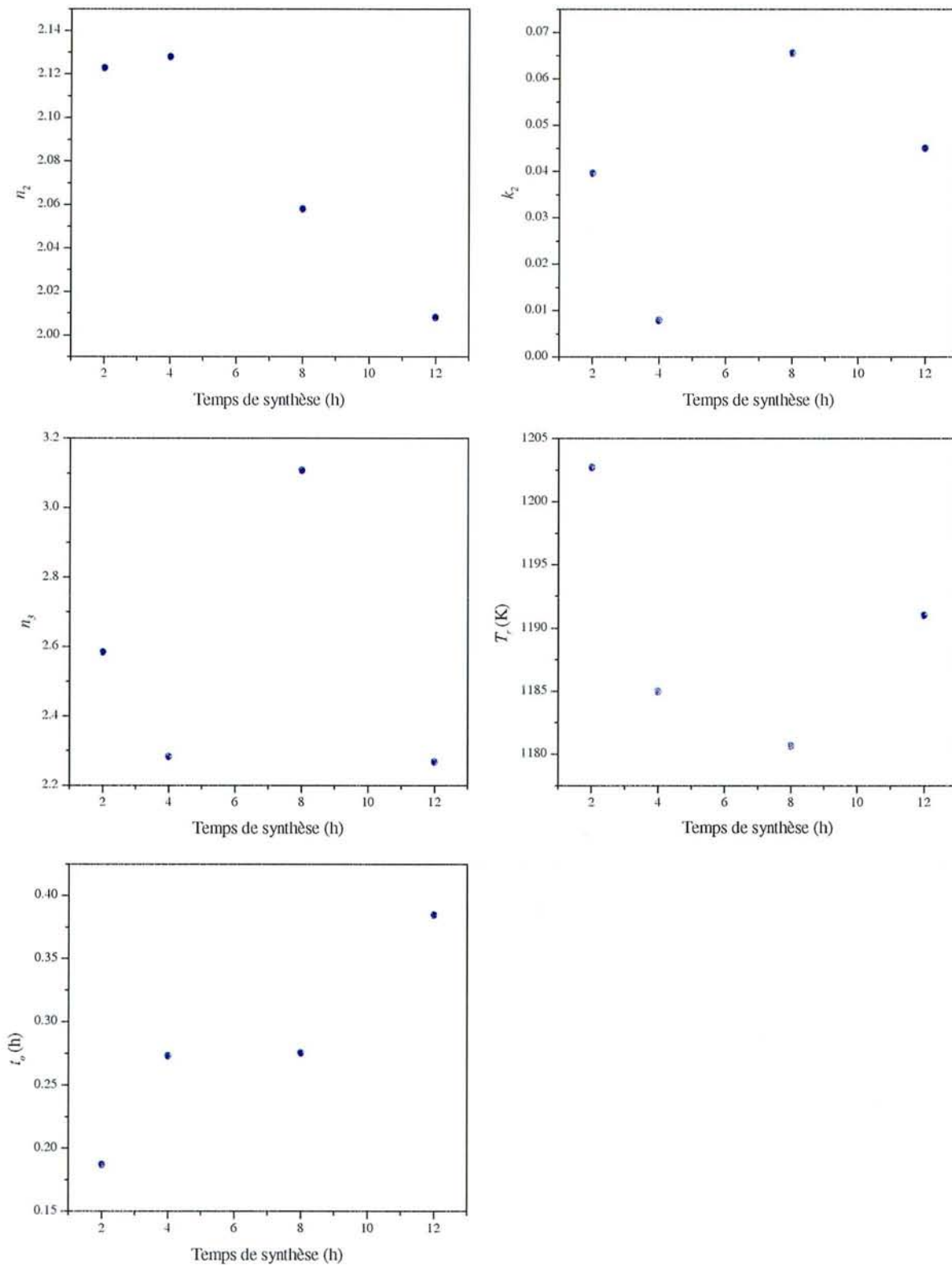


Figure V.11 : Variation des paramètres n_2 , k_2 , n_3 , T_r et t_o déterminés par le traitement de la courbe de température apparente mesurée pour les échantillons Dia23 à Dia26, en fonction du temps de synthèse.

diamant est sensiblement le même pour tous les temps de dépôt compte tenu des erreurs liées à sa détermination. Cette faible dispersion des valeurs de n_2 suggère à priori que les films possèdent globalement les mêmes caractéristiques morphologique, chimique et structurale quelle que soit l'épaisseur. Nous remarquons cependant que l'indice de réfraction décroît très légèrement avec le temps de croissance.

Les valeurs obtenues sont néanmoins assez éloignées de la valeur communément attribuée au diamant pour le proche infrarouge ($n_2=2.4$). Les raisons de cet écart peuvent être nombreuses. D'une part, il convient de garder à l'esprit que les valeurs de n_2 déduites par pyrométrie interférentielle correspondent à une mesure réalisée pour une température proche de 900°C, alors que les valeurs données dans la littérature ont été déterminées à température ambiante. D'autre part, si l'on raisonne en termes de valeur absolue, les valeurs de n_2 obtenues ici sont caractéristiques des propriétés des films de diamant CVD synthétisés, c'est-à-dire de leur pureté et de leur morphologie globale, dans les conditions de dépôt données dans le tableau V.1. En effet, Z. Yin et al. ont montré [Yin 1997] à l'aide de l'approximation des milieux effectifs développés par Bruggeman, que l'indice effectif des films de diamant CVD constitués de composantes diamant, non-diamant et de vide, est susceptible de varier fortement en fonction de la fraction volumique de ces trois contributions. L'écart entre la valeur estimée par pyrométrie et celle du diamant naturel est donc typique d'un agencement volumique particulier dans le film de ces trois phases. Il semble par ailleurs qu'une erreur systématique et reproductible sur la détermination de n_2 , induisant des valeurs éloignées de la réalité, soit improbable. En effet, ce paramètre est accessible directement à partir de la mesure de l'épaisseur du film et de la période courte de la température apparente à l'aide des expressions (III.21) et (III.43) sans passer par une procédure de lissage.

En résumé, les valeurs de l'indice de réfraction des films de diamant obtenues par pyrométrie interférentielle nous semblent caractéristiques de leurs propriétés (morphologie, pureté, texture, topographie) et typiques des conditions de dépôt imposées. Des valeurs quasi-constantes indiquent ainsi la reproductibilité des conditions opératoires et de la qualité des couches élaborées.

Les valeurs du coefficient d'extinction k_2 déterminées pour chaque épaisseur sont dispersées de 0.0079 à 0.065 et ne semblent pas présenter d'évolution particulière avec le temps de croissance. Elles sont toutefois de l'ordre de grandeur de celles déterminées pour des films de diamant CVD dans d'autres travaux expérimentaux [Barrat 1995, Yin 1997] ou théoriques [Yin 1996a, Yin 1996b].

Le modèle développé dans le chapitre III stipule que la valeur du paramètre k_2 doit être une image des impuretés absorbantes codéposées durant la croissance de diamant. Ainsi, en considérant la constance du facteur de qualité R avec le temps de dépôt qui est une image de la qualité chimique,

nous aurions pu nous attendre à observer un coefficient d'extinction quasiment constant avec l'épaisseur déposée, ce qui n'est pas le cas ici. De plus nous avons émis l'hypothèse que le paramètre k_2 pouvait être lié à la topographie des films de diamant, or nous n'observons pas d'augmentation de k_2 avec l'épaisseur des films bien que nous ayons mis précédemment en évidence un accroissement de la rugosité.

Ces éléments tendent à montrer qu'il est difficile d'obtenir une précision suffisante pour la détermination du coefficient d'extinction à partir du signal pyrométrique, afin d'établir des corrélations éventuelles entre les valeurs obtenues et les propriétés chimiques ou topographiques des films évaluées par ailleurs. Ceci semble résulter principalement de la procédure de détermination de ce paramètre par la minimisation de l'erreur χ^2 ou par la mesure de la décroissance de l'amplitude de l'enveloppe des oscillations, en raison des corrélations qui existent entre les différents paramètres. En particulier, dans le cas d'oscillations de petite amplitude (échantillons Dia24 et Dia26) et pour des temps de synthèse ne permettant pas de déterminer la valeur de k_2 par une lecture graphique (échantillons Dia23 et Dia24), la forte corrélation entre les paramètres k_2 et n_3 rend délicate leur détermination par le programme de lissage. Notons en outre qu'il est possible que l'utilisation d'un pyromètre bichromatique, qui mesure l'énergie rayonnée par le système à deux longueurs d'onde pour estimer sa température apparente, amplifie les erreurs liées au modèle et au calcul du rapport des émissivités.

Les valeurs obtenues pour l'indice réel n_3 attribué au silicium, varient de 2.28 à 3.1 ce qui est considérable et très éloigné de la valeur 3.65 communément assignée dans la littérature pour les longueurs d'onde utilisées. Nous ne reviendrons pas sur les explications invoquées dans le chapitre III qui permettent d'interpréter ces écarts. En revanche, nous rappelons que ce paramètre influe de manière importante sur l'amplitude des oscillations de la température apparente du système mesurée durant la croissance, qui dépend alors fortement de la nature de l'interface diamant/silicium. Or, nous remarquons que l'amplitude maximale des oscillations mesurées pour les échantillons Dia23 à Dia26 varie dans un intervalle de 60 à 170K, ce qui laisse présager les variations de n_3 observées. Il semble donc que l'interface diamant/silicium possède des propriétés différentes selon les échantillons. L'élément le moins reproductible de la procédure expérimentale paraissant être l'abrasion du substrat dans la poudre de diamant, il se peut que la rugosité de surface et l'implantation des fragments de poudre de diamant sur le substrat diffèrent selon les échantillons ce qui peut provoquer des variations importantes de n_3 . Des explications similaires à celles données pour la dispersion des valeurs de k_2 peuvent également expliquer les variations des valeurs de n_3 obtenues.

En ce qui concerne la valeur de la température T_r déterminée pour chaque échantillon, peu de

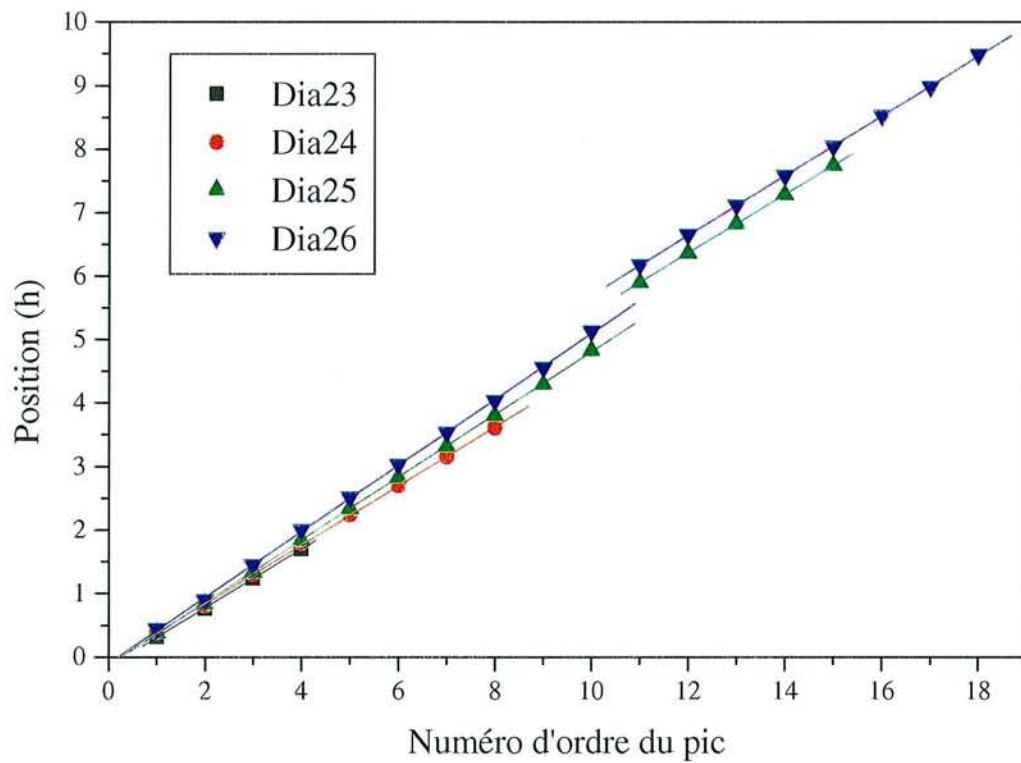


Figure V.12 : Position des pics de l'enveloppe supérieure en fonction de leur numéro d'ordre pour les échantillons Dia23 à Dia26.

commentaires s'imposent attendu qu'elle est imposée par les conditions opératoires. Nous remarquons toutefois que la procédure de dépôt est très reproductible puisque l'écart maximal obtenu pour la température réelle du système est de 23K.

Le temps d'incubation t_o augmente de 0.19h pour l'échantillon le moins épais (échantillon Dia23) à 0.38h pour l'échantillon le plus épais (échantillon Dia26). Cette variation s'explique par l'évolution sensible de la période des oscillations T_c en cours de synthèse, qui sera décrite de manière plus approfondie au paragraphe suivant. Ainsi, plus le temps de synthèse augmente, plus les variations de la période T_c sont franches et induisent une augmentation de t_o lorsque sa détermination se fait en utilisant la courbe de température apparente dans sa globalité. Ce paramètre perd alors peu à peu la signification physique que nous lui avons attribuée. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre III, une estimation plus précise du temps d'incubation pourrait se faire en ne considérant que la première période d'oscillations.

V.1.7.2 Etude de la période des oscillations

La figure V.12 présente les temps auxquels apparaissent les pics de l'enveloppe supérieure des différents signaux pyrométriques en fonction de leur numéro d'ordre.

En première approximation, la position des pics est linéaire avec leur numéro d'ordre. Le premier pic apparaît sensiblement au même instant pour chaque courbe, autour de 0.4h, ce qui montre, les conditions expérimentales de dépôt étant les mêmes, que la densité de nucléation issue de l'abrasion du substrat dans la poudre de diamant est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons. La densité de germes obtenue par le procédé d'abrasion ultrasonique des substrats de silicium paraît donc assez reproductible d'un échantillon à l'autre. Un comportement linéaire similaire a par ailleurs été mis en évidence pour les minima du signal de réflectivité mesuré en cours de croissance pour des films de diamant élaborés par un procédé CVD assisté par filament chaud (HFCVD) [Mathis 1993a].

Les droites obtenues pour les différents échantillons présentent des pentes très proches les unes des autres ce qui est caractéristique d'une vitesse de dépôt et d'un indice optique du diamant qui varient très peu lorsque les conditions de synthèse sont identiques, comme nous l'avons mis en évidence auparavant. Le coefficient directeur de chaque droite correspond à la valeur moyenne de la période courte $\langle T_c \rangle$. Cette valeur moyenne varie faiblement de 0.46 pour l'échantillon Dia23 à 0.51 pour l'échantillon Dia26.

Une légère discontinuité est toutefois visible pour les temps de synthèse de 8.0 et 12.0h, entre le 10^{ème} et le 11^{ème} pic, et correspond au voisinage de la période de battement T_b . L'influence de la position des multiples entiers de la période de battement a été discutée dans le chapitre III.

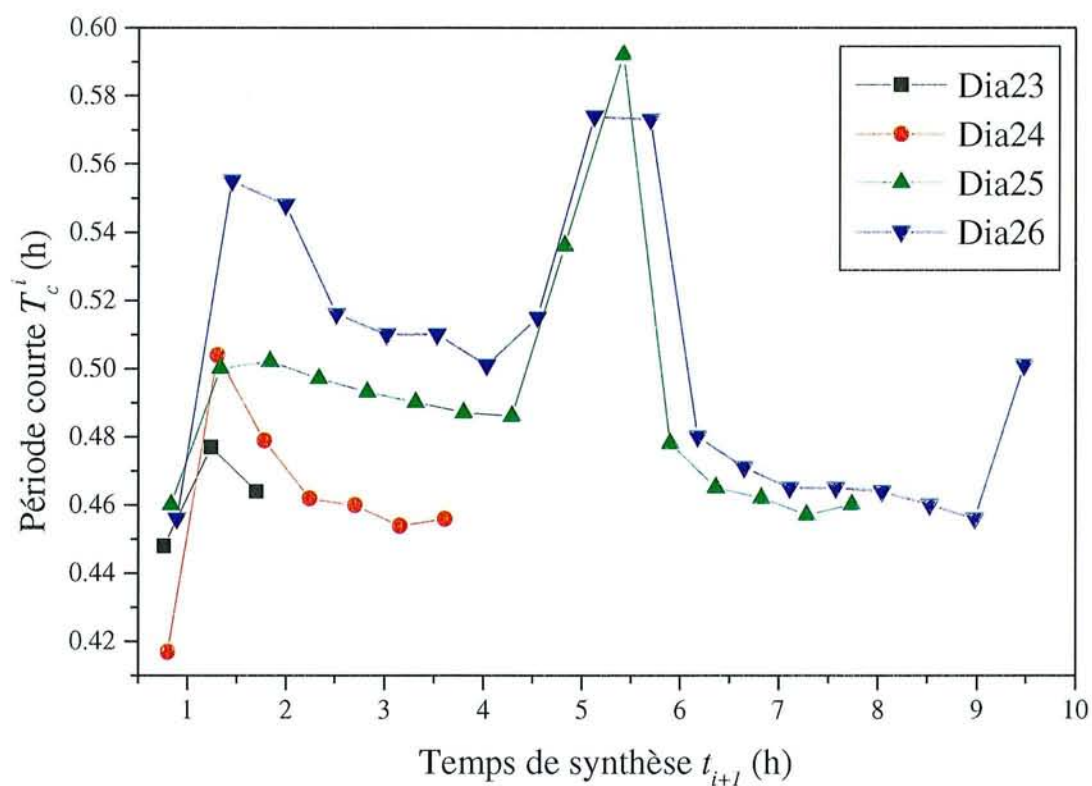


Figure V.13 : Evolution de la période courte T_c^i en fonction du temps de synthèse t_{i+1} pour les échantillons Dia23 à Dia26.

A première vue nous constatons donc que l'allure des courbes présentées sur la figure V.12 est conforme au modèle et aux considérations théoriques présentées dans ce mémoire en ce qui concerne la température apparente mesurée par le pyromètre bichromatique.

L'évolution de la période des oscillations T_c en fonction du temps est donnée pour chaque échantillon sur la figure V.13. Cette figure présente en ordonnée le temps $T_c^i = t_{i+1} - t_i$ mesuré entre deux maxima consécutifs définissant l'enveloppe supérieure de la température apparente, avec en abscisse la position t_{i+1} du second maximum, i étant l'indice correspondant au numéro d'ordre des différentes périodes et maxima de la courbe de température apparente.

La période T_c^i ainsi mesurée pour les différents échantillons présente à première vue la même allure que celle simulée au chapitre III pour un coefficient d'extinction de 0.072, avec de brusques variations au voisinage des multiples entiers de la période de battement T_b . Cependant, la décroissance de T_c^i avec le temps de synthèse t_{i+1} , observée en particulier pour les échantillons Dia24 à Dia26, n'est pas prédite par le modèle de température apparente et n'a pas été mise en évidence lors des simulations effectuées précédemment. Certaines études portant sur la mesure de la réflectivité du système diamant/silicium en cours de croissance ont mis en évidence une décroissance similaire de la période des oscillations avec le temps de synthèse [Mathis 1993a, Mathis 1993b]. La période des oscillations T_c est liée aux constantes optiques du diamant et à la vitesse de croissance v par la relation (III.50) que nous rappelons ici :

$$T_c = \frac{1}{u_2 v} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 + \lambda_1)} \quad (\text{V.1})$$

avec u_2 tel que

$$2u_2^2 = n_2^2(1 - \kappa_2^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 + \left((n_2^2(1 - \kappa_2^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^2 + 4n_2^4 \kappa_2^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{V.2})$$

d'après la relation (III.21).

D'après l'équation (V.1), une variation de T_c en cours de croissance pourrait être la conséquence d'une variation de v ou de u_2 , c'est-à-dire de n_2 ou de k_2 (relation (V.2)). Or, nous avons montré que l'épaisseur des films varie linéairement avec le temps de synthèse et que la vitesse de croissance peut être considérée constante quelles que soient les épaisseurs, pour les temps de dépôt et les conditions opératoires étudiés. Les variations de la période ne semblent donc pas être le fait d'une variation de la cinétique de croissance avec le temps de synthèse. De même, des variations importantes de k_2 sont improbables car elles seraient apparues significativement sur les courbes expérimentales de température apparente.

En revanche, en faisant l'hypothèse que le coefficient d'extinction k_2 du diamant reste très faible devant son indice réel n_2 , les variations de la période T_c peuvent résulter du changement de l'indice du film en cours de croissance. L'expression de u_2 se simplifie alors pour $k_2 \ll n_2$:

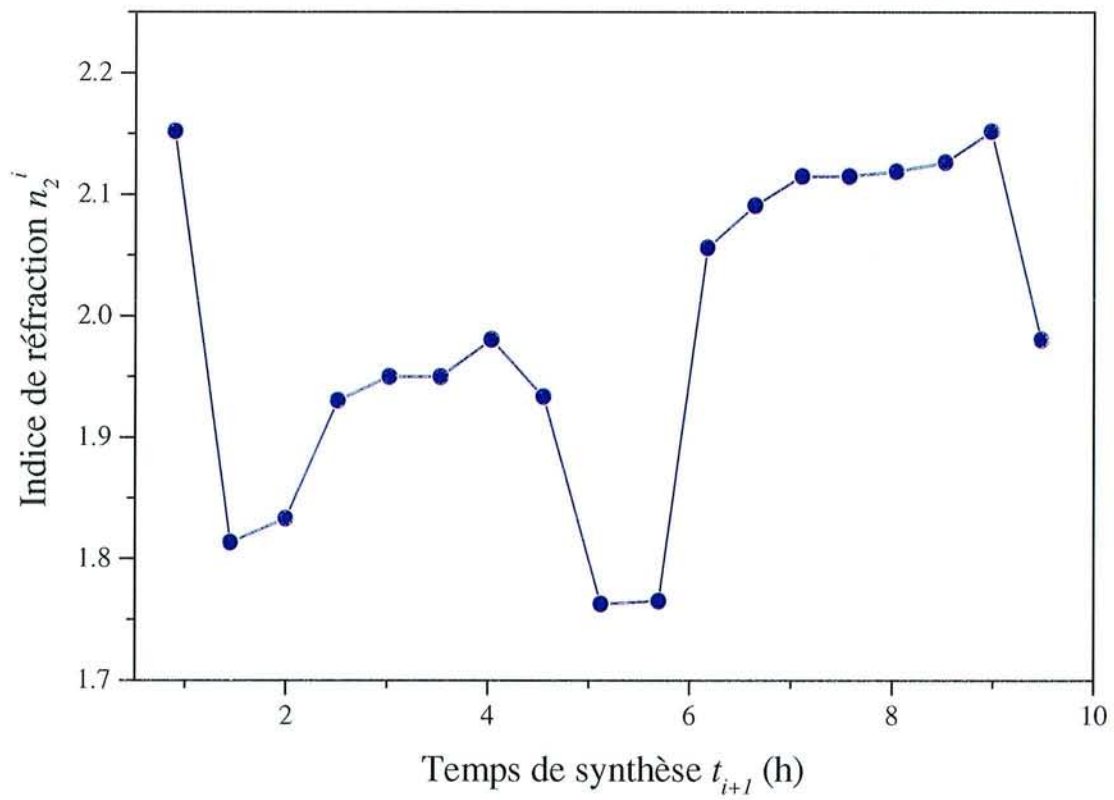


Figure V.14 : Evolution de l'indice de réfraction n_2^i en fonction du temps de synthèse t_{i+1} pour l'échantillon Dia26.

$$u_2 \approx \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{V.3})$$

Ainsi, les équations (V.1) et (V.3) permettent de calculer les variations de n_2 en cours de croissance en mesurant la période T_c^i séparant deux maxima consécutifs définissant l'enveloppe supérieure de la température apparente. L'expression correspondant à n_2^i pour la période T_c^i est alors donnée par :

$$n_2^i \approx \sqrt{(u_2^i)^2 + n_1^2 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{V.4})$$

avec

$$u_2^i = \frac{1}{T_c^i v} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 + \lambda_1)} \quad (\text{V.5})$$

La figure V.14 présente l'évolution de n_2^i avec le temps t_{i+1} pour l'échantillon ayant subi un temps de synthèse de 12.0h (échantillon Dia26), évaluée pour une vitesse de croissance de $0.46 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Les valeurs calculées au voisinage des multiples entiers de la période de modulation ont été représentées mais ne résultent pas de phénomènes physiques. Dans la suite, nous les supprimerons des courbes étudiées. Nous constatons que l'indice de réfraction du film de diamant ainsi calculé varie de 1.8 à 2.15 en cours de croissance. Ceci pourrait être significatif d'une croissance produisant une légère modification de la qualité chimique, ainsi que des propriétés morphologique, topographique ou structurale du dépôt, durant le développement des cristaux isolés puis l'épaississement du film. Nous dénommerons par la suite « croissance hétérogène » un tel mode de croissance. Il convient alors de considérer que l'indice de réfraction calculé à partir de la période moyenne des oscillations de la température apparente correspond en fait à l'indice effectif de la couche élaborée et dépend des propriétés sus citées. Notons toutefois que cette évolution reste faible en regard du temps de croissance de 16.0h et de l'épaisseur proche de $8\mu\text{m}$. Les variations de la période T_c^i en cours de dépôt qui induisent les variations de n_2^i observées avec le temps, expliquent ainsi en partie la légère disparité des valeurs moyennes de n_2 calculées au paragraphe V.1.7.1 pour les différents temps de synthèse.

Précisons également qu'une diminution similaire, observée pour la période du signal de réflectivité avec le temps de croissance, a été attribuée dans les travaux concernés [Mathis 1993a, Mathis 1993b], à l'apparition d'une interface gaz/diamant rugueuse et dont la hauteur évoluerait avec l'épaisseur, provoquant ainsi une modification de la différence de marche entre deux rayons lumineux consécutifs en interférence. Cette hypothèse est en accord avec des études menées par ailleurs [Wild 1991, Locher 1993], qui ont illustré le fait que la topographie de la surface du film influe fortement sur la réflexion de la lumière au niveau de cette interface, par notamment des phénomènes de diffusion en surface. L'augmentation de la rugosité observée dans notre étude avec

l'épaisseur, pourrait donc influencer considérablement sur le déphasage entre deux rayons lumineux consécutifs et provoquer une modification de la période T_c . Aussi, cette évolution topographique est tout à fait compatible avec la notion de croissance hétérogène mentionnée plus haut et peut être traduite en termes de variations de l'indice effectif du film en cours d'élaboration.

Cette discussion autour de la nature du phénomène provoquant les modifications de la période courte de la température apparente montre que la technique d'investigation par pyrométrie interférentielle pourrait être améliorée à l'aide d'un modèle optique considérant que le film en croissance est constitué de plusieurs couches de propriétés différentes.

V.1.8 Conclusion

Dans cette partie, l'influence du temps de croissance sur les propriétés des films de diamant a été étudiée.

Nous avons mis en évidence une dépendance linéaire de l'épaisseur des films avec le temps de croissance pour des temps de synthèse inférieurs à 16.0h et pour les conditions opératoires imposées, ces dernières semblant favoriser l'apparition d'un axe de fibre selon une direction proche de $\langle 110 \rangle$. L'augmentation du temps de synthèse et donc de l'épaisseur, provoque ainsi un accroissement de la taille des structures émergentes en surface et de ce fait une augmentation de la rugosité des films, en raison de leur morphologie globale de type $\{111\}\{100\}\langle 110 \rangle$. Cette évolution de la topographie de la surface est préjudiciable pour les applications visées qui requièrent une surface lisse. En outre, nous avons mis en évidence la quasi-constance de la qualité chimique avec l'épaisseur pour l'intervalle de temps de synthèse exploré.

Aussi, la résistance de surface des films augmente considérablement avec le temps de dépôt sans atteindre toutefois une valeur optimale de saturation, en raison de l'inhibition progressive de l'influence du substrat de silicium, plus conducteur que le diamant, sur les caractéristiques électriques mesurées, résultant de l'augmentation d'épaisseur. Pour les applications envisagées, la résistance pourrait être encore améliorée en augmentant la durée de dépôt et/ou la pureté des films. Néanmoins, une augmentation supplémentaire de l'épaisseur provoquerait un nouvel accroissement de la rugosité de surface ce qui compromettrait davantage l'utilisation des films dans des filtres SAW.

Ainsi, si l'augmentation du temps de synthèse (de l'épaisseur) pour les conditions de dépôt imposées ici permet d'améliorer les propriétés électriques des films, leurs caractéristiques

topographique, morphologique, structurale et chimique demeurent insuffisantes pour leur utilisation dans des filtres à ondes acoustiques de surface. Si nous nous référons à l'étude présentée dans le chapitre IV qui montre l'influence bénéfique de l'addition d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur la qualité des films, il semble que la réalisation de dépôts en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ puisse nous permettre d'atteindre les objectifs recherchés. La deuxième partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude des effets de l'azote sur la croissance de diamant.

En ce qui concerne les investigations menées par pyrométrie interférentielle, nous avons fait état des difficultés rencontrées pour la détermination précise de certains paramètres, notamment k_2 et n_3 , essentiellement en raison des corrélations existant entre ces paramètres et de la méthode de détermination à partir de la courbe expérimentale de température apparente. Il semble également que l'utilisation d'un pyromètre **bichromatique** rende plus complexe l'estimation des grandeurs physiques intervenant dans le modèle et amplifie les erreurs. Il est possible également que le modèle de température apparente soit incomplet du fait qu'il ne tient pas compte des différentes étapes de croissance et de la topographie des interfaces. Néanmoins, la détermination de l'indice réel de réfraction du diamant paraît fiable à partir de la période des oscillations et permet d'évaluer facilement la reproductibilité du procédé pour des conditions de croissance identiques. De plus, la valeur moyenne de n_2 , calculée à partir des différentes périodes du signal enregistré durant la croissance, est indicative des propriétés intrinsèques du film de diamant, ce qui justifie l'intérêt de sa détermination par pyrométrie interférentielle.

Il est évident que la courbe de température apparente mesurée à l'aide du pyromètre contient une information importante sur l'historique de la croissance du film de diamant et que des études complémentaires seront nécessaires afin d'en extraire rigoureusement un maximum d'indications.

Enfin, l'observation de la période des oscillations a permis de mettre en évidence le processus de croissance hétérogène du diamant CVD, qui peut résulter à la fois du changement au cours du temps de la morphologie, de la texture, de la pureté et de la topographie de la couche synthétisée. D'après le formalisme présenté dans ce mémoire, nous avons vu qu'il est possible de lier cette modification à celle de l'indice effectif de réfraction du film et que les variations d'indice en cours d'élaboration seront indicatives des changements produits au niveau du dépôt.

Dans la suite de notre étude nous ne considérerons que les valeurs moyennes de l'indice de réfraction obtenues par pyrométrie interférentielle pour les différentes conditions expérimentales qui seront employées, ainsi que les variations de périodes en relation avec l'évolution de l'indice de réfraction effectif du dépôt en cours de synthèse.

V.2 ETUDE DE LA CROISSANCE EN PLASMA DE MELANGE

CH₄-N₂-H₂

V.2.1 Introduction

La deuxième partie du chapitre IV, consacrée à l'étude de l'influence du vide résiduel sur la qualité des films, nous a permis de mettre en évidence certains effets sur la croissance du diamant, que nous avons imputés à la présence d'azote dans le mélange gazeux. Nous avons vu en effet que nos observations concordaient avec les résultats de travaux portant sur la croissance de diamant en mélange CH₄-H₂-N₂ et publiés durant la dernière décennie. En particulier, ces études ont montré que l'addition d'azote dans le mélange conventionnel CH₄-H₂ a pour conséquences dans certaines conditions, une augmentation de la vitesse de croissance [Jin 1994, Cao 1996], l'apparition des faces {100} et d'une texture <100> [Cao 1996, Asmussen 1999], une incorporation d'azote dans la couche synthétisée [Bergmaier 1996, Zhang 1999], ainsi que l'augmentation de la qualité chimique des films [Locher 1994].

En maintenant comme finalité l'amélioration des propriétés des films afin de rendre possible leur utilisation dans des filtres à ondes acoustiques de surface, nous allons étudier les effets de l'addition d'azote dans le mélange CH₄-H₂ pour des conditions expérimentales similaires à celles présentées dans le chapitre IV. Nos résultats seront discutés et comparés à ceux de la littérature et montreront que l'ajout d'azote durant la synthèse peut apporter des éléments satisfaisant en partie les exigences des applications visées. En outre, l'étude du plasma par spectroscopie optique d'émission globale et résolue dans l'espace nous permettra d'approcher les effets de l'addition d'azote sur la phase gazeuse.

V.2.2 Etude des films élaborés en plasma de mélange CH₄-H₂-N₂

V.2.2.1 Effet de la composition gazeuse

V.2.2.1.1 Conditions expérimentales

Différents échantillons ont été synthétisés en faisant varier la teneur en azote, pour des pourcentages de méthane de 0.5, 1 et 3%. La teneur en N₂ est indiquée en parties par million (ppm) plutôt qu'en pourcentage, par souci de précision. Notons que la contribution dans le mélange gazeux des impuretés provenant des gaz utilisés et de l'atmosphère est d'au maximum 5ppm, quelles que

Echantillon	Teneur en N ₂ (ppm)	Teneur en CH ₄ (%)	Temps de synthèse (h)	P _μ (W)	P _l (Torr)	T _s * (K)	D _l (sccm)
Dia28	0	1	4	1300	60	1173	500
Dia29	140						
Dia30	530						
Dia31	1030						
Dia32	1430						
Dia33	2000						
Dia34	2500						
Dia35	0	0.5					
Dia36	140						
Dia37	530						
Dia38	1030						
Dia39	1430						
Dia40	0	3					
Dia41	2000						
Dia42	3000						

* mesurée avec le pyromètre bichromatique Williamson

Tableau V.2 : Conditions d'élaboration des échantillons Dia28 à Dia42.

soient les conditions opératoires (cf. chapitre II). Ainsi, la consigne de 0ppm d'azote imposée par l'opérateur correspond en fait à une teneur réelle inférieure à 5ppm. Le flux d'hydrogène est ajusté de manière à maintenir le débit total constant (500sccm) pour les différentes concentrations en N₂ et CH₄ étudiées. Les autres conditions de dépôt sont semblables à celles décrites dans le paragraphe V.1.1, à l'exception de la puissance micro-onde maintenue ici à 1300W et du temps de synthèse fixé à 4.0h. La procédure expérimentale de croissance est également identique pour le temps de traitement et la puissance choisis, et pour une composition gazeuse donnée.

Le tableau V.2 résume les conditions expérimentales pour lesquelles les différents films de diamant ont été synthétisés.

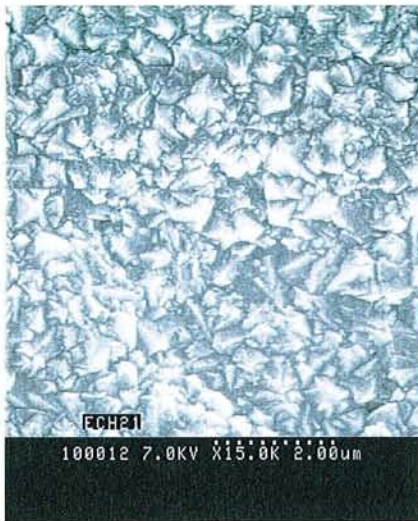
V.2.2.1.2 Morphologie globale

La figure V.15 présente la morphologie de la surface des films observée par MEB pour les échantillons Dia28 à Dia34, synthétisés à 1% de CH₄ et pour différentes teneurs en N₂ variant de 0 à 2500ppm.

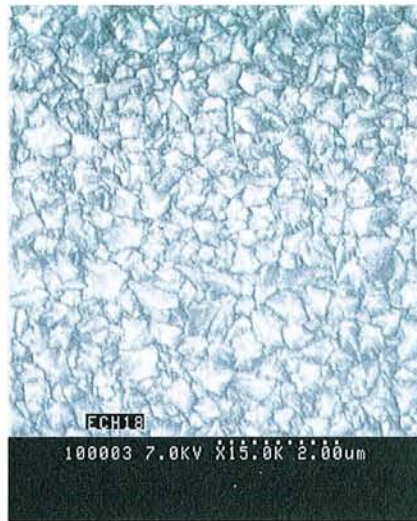
Sans addition d'azote (Ech. Dia28), la surface du film présente des microstructures émergentes semblables à celles rencontrées au cours de l'étude précédente et correspondant à des sommets de cuboctaèdres bordés de faces {100} et {111} (morphologie globale de type {111}{100}<110>). Leur dimension est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Une augmentation de la teneur en N₂ jusqu'à 140ppm (Ech. Dia29) ne semble pas modifier la morphologie globale, mais une légère diminution de la taille des cristallites peut être observée.

Un accroissement de la concentration en N₂ jusqu'à 530ppm (Ech. Dia30) provoque l'apparition prédominante des faces {100}, sensiblement désorientées par rapport au plan du film. Les faces {111} sont quant à elles peu développées et émergent peu du film. Pour des concentrations de 1030 et 1430ppm (Ech. Dia31 et Dia32), la formation de faces {100} bien définies et quasiment coplanaires peut être constatée. Ces faces, d'une dimension de l'ordre du micromètre, sont bordées par les faces {111} apparaissant au niveau des joints de grains, peu visibles et incorporant une forte germination secondaire mise significativement en évidence par le cliché de l'échantillon Dia31. La morphologie globale correspond alors à une structure {100}{111}<100>.

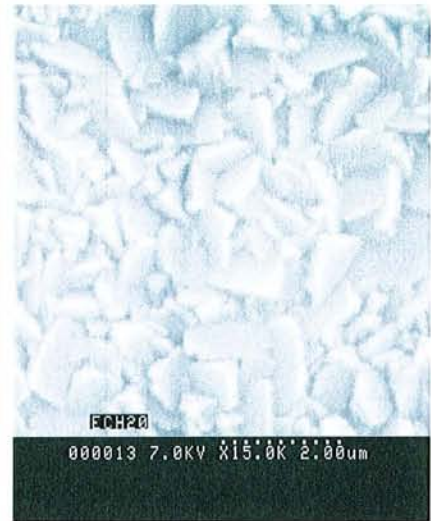
Une augmentation supplémentaire de la teneur en azote jusqu'à 2000 et 2500ppm provoque alors la dégradation et la disparition progressive des faces {100} au profit de la germination secondaire (Ech. Dia33 et Dia34). Ceci correspond à une diminution importante de la qualité cristalline des films. Ainsi, pour une teneur en N₂ de 2500ppm (échantillon Dia34), quelques faces {100} de taille très réduite surmontent une structure de type choux-fleurs caractéristique de carbone amorphe et d'une forte incorporation de phase en hybridation sp². Les faces {111} sont alors inexistantes en surface du film.



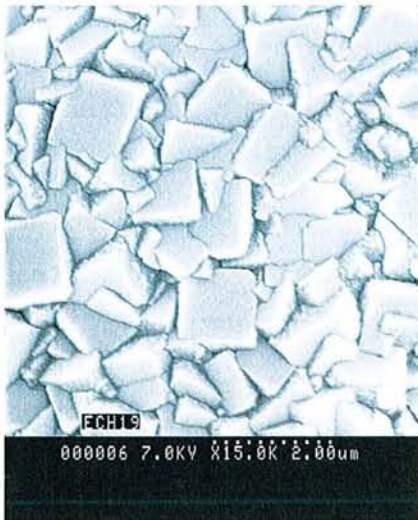
Ech. Dia28 : 0ppmN₂



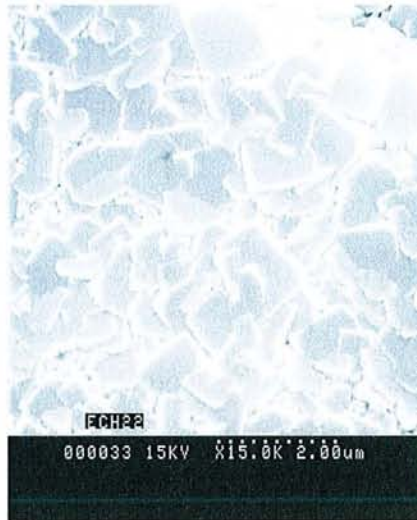
Ech. Dia29 : 140ppmN₂



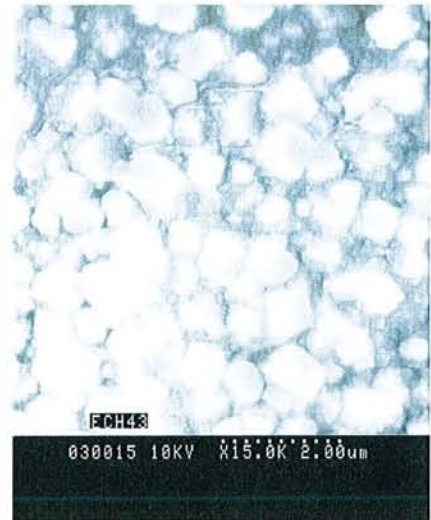
Ech. Dia30 : 530ppmN₂



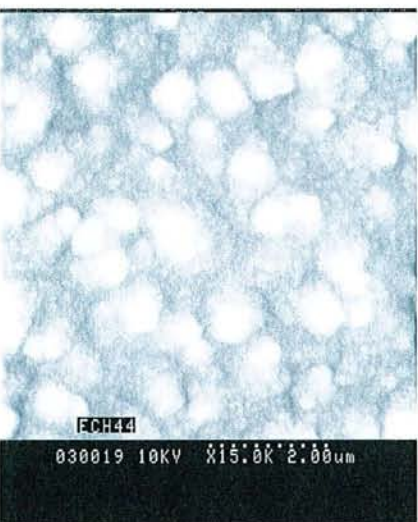
Ech. Dia31 : 1030ppm N₂



Ech. Dia32 : 1430ppm N₂

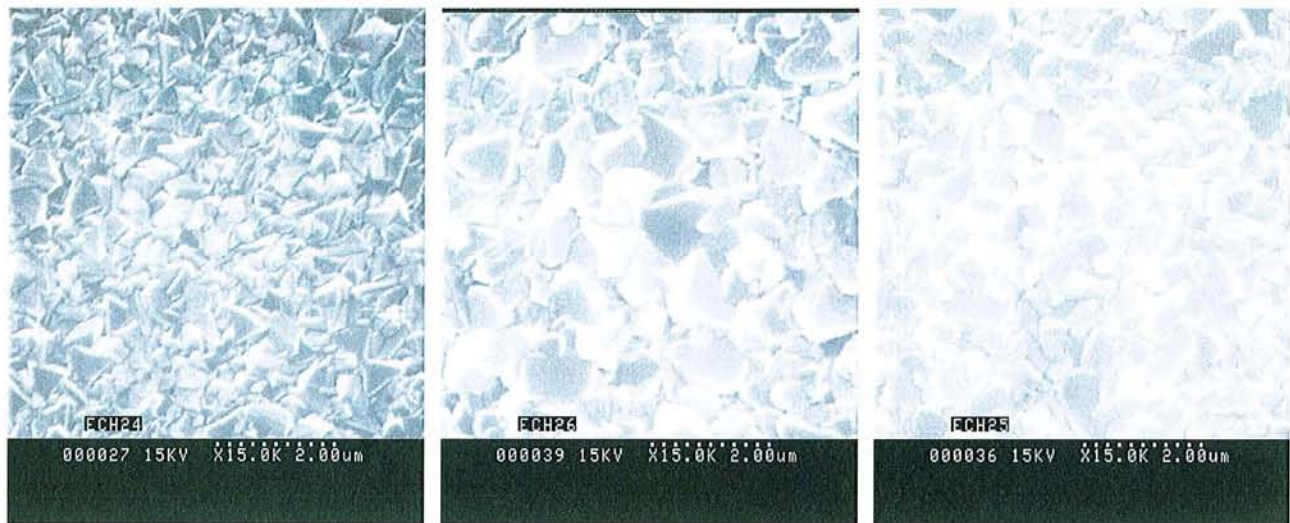


Ech. Dia33 : 2000ppm N₂



Ech. Dia34 : 2500ppm N₂

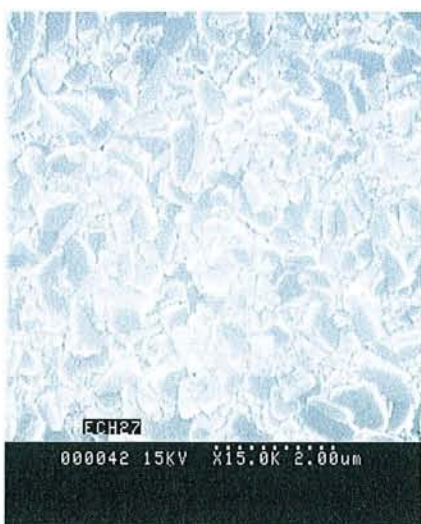
Figure V.15 : Morphologie de la surface des films Dia28 à Dia34 élaborés pour 1% de CH₄ et différentes teneurs en N₂, observée par MEB.



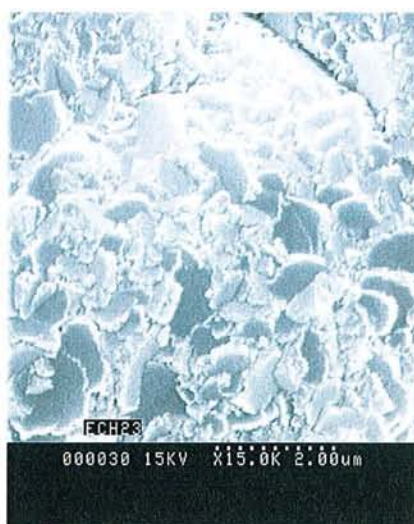
Ech. Dia35 : 0ppm N₂

Ech. Dia36 : 140ppm N₂

Ech. Dia37 : 530ppm N₂

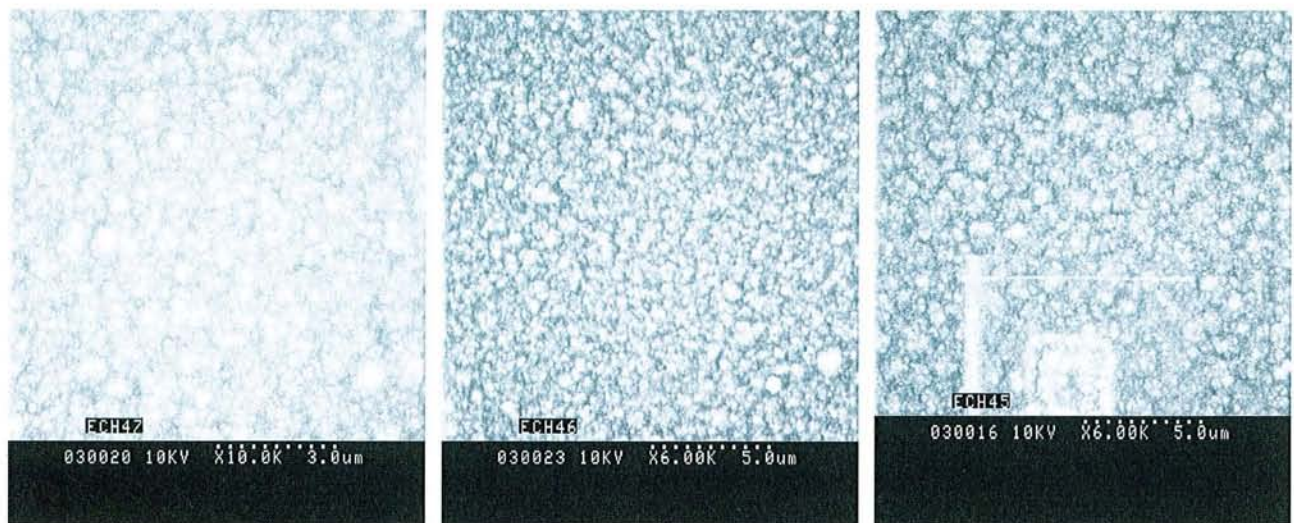


Ech. Dia38 : 1030ppm N₂



Ech. Dia39 : 1430ppm N₂

Figure V.16 : Morphologie de la surface des films Dia35 à Dia39 élaborés pour 0.5% de CH₄ et différentes teneurs en N₂, observée par MEB.



Ech. Dia40 : 0ppm N₂

Ech. Dia41 : 2000ppm N₂

Ech. Dia42 : 3000ppm N₂

Figure V.17 : Morphologie de la surface des films Dia40 à Dia42, élaborés pour 3% de CH₄ et différentes teneurs en N₂, observée par MEB.

La morphologie observée par MEB des films synthétisés pour une concentration en CH₄ de 0.5% et pour les différents teneurs en N₂ est donnée sur la figure V.16. Nous constatons une évolution radicalement différente de la surface des films avec l'addition d'azote dans le mélange gazeux.

En effet, sans addition d'azote (Ech. Dia35), le film présente une surface couverte de faces {100} et {111}, ces dernières étant prédominantes. La taille des structures visibles en surface est alors de quelques centaines de nanomètres. L'ajout de 140ppm de N₂ au mélange gazeux (Ech. Dia36) provoque un changement radical de la morphologie du film qui présente alors de larges faces {100} et {111} (d'une dimension proche de 1µm), orientées plus ou moins aléatoirement par rapport au substrat. De plus, la germination secondaire commence à apparaître au niveau des faces {111} du diamant. Des teneurs plus élevées en azote (de 530 à 1430ppm) induisent une dégradation progressive de la qualité cristalline des films, mise en évidence par l'augmentation de la germination secondaire et l'élimination des faces {111} de la surface des films sur laquelle seules des faces {100} lisses, désorientées et mal définies, sont encore visibles (Ech. Dia37 à Dia39).

Les échantillons élaborés à 3% de CH₄ pour des teneurs en N₂ variant de 0 à 3000ppm sont présentés sur la figure V.17. Nous constatons que quelle que soit la teneur en azote, les films déposés ne montrent pas de structures facettées en surface. Les nanostructures observées sont caractéristiques de la germination secondaire et typiques de phases amorphes incluant des agrégats de carbone en hybridation sp² et sp³.

Ainsi, les effets sur la croissance cristalline de l'addition d'azote dans le mélange gazeux CH₄-H₂ dépendent fortement de la concentration en méthane.

Pour 1% de CH₄, l'adjonction d'azote en faible quantité (530 à 1430ppm) favorise l'apparition d'une morphologie globale {100}{111}<100> avec des faces {100} de grande dimension. En revanche, l'introduction de teneurs plus élevées (2000 à 2500ppm) provoque une dégradation de cette structure cristalline par l'apparition de germination secondaire localisée au niveau des joints de grains, sur les faces {111}, et qui affecte les faces {100}. Il existe donc une concentration optimale en azote permettant d'augmenter la qualité cristalline des films de diamant par l'apparition d'une morphologie du type {100}{111}<100>, même pour des temps de synthèse limités. Dans ces conditions, l'addition d'azote permet donc de favoriser la formation d'une texture <100>.

Pour 0.5% de CH₄, l'addition d'azote provoque la dégradation de la qualité cristalline des films, même pour des teneurs très faibles (140ppm). L'émergence des faces {100} est observée et semble résulter de la forte germination secondaire qui apparaît sur les faces {111} et qui inhibe le développement de ces dernières durant la croissance.

Aucun effet de l'azote n'est en revanche observé pour 3% de CH₄ et pour la gamme de concentrations utilisée.

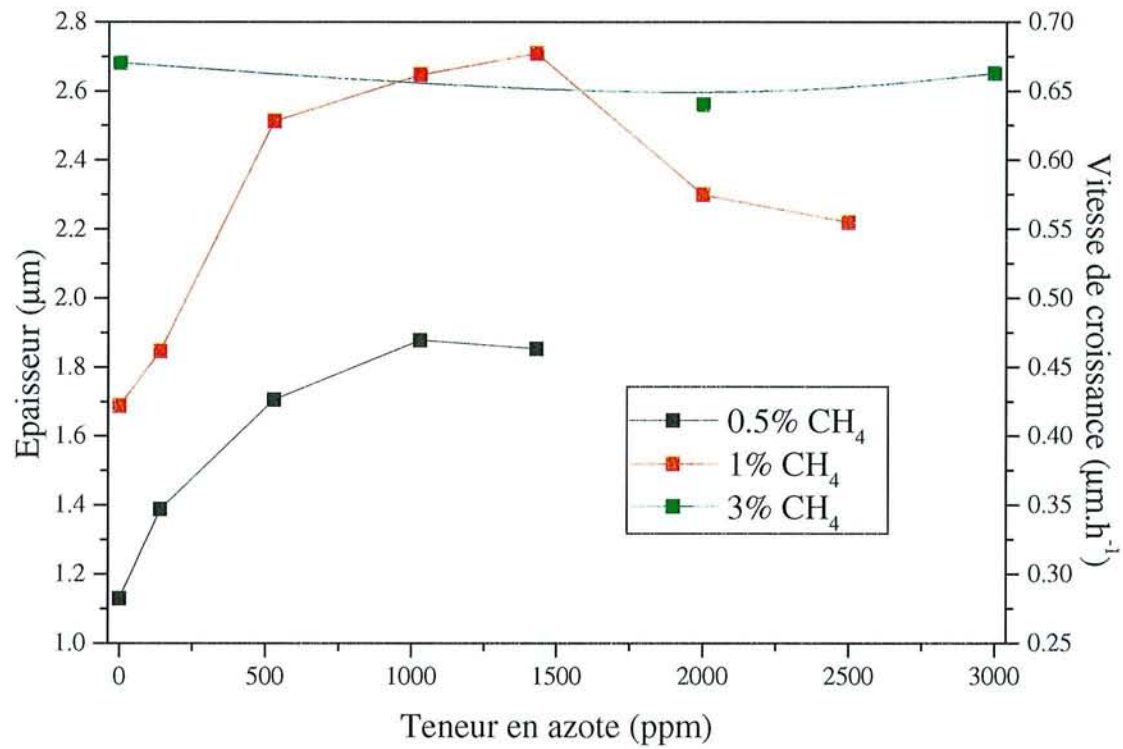


Figure V.18 : Evolution de l'épaisseur et de la vitesse de croissance des films de diamant avec la teneur en azote pour 0.5, 1 et 3% de CH₄.

Nos observations sont ainsi similaires à celles reportées dans la littérature quant aux effets de l'azote sur la morphologie des films et à leur dépendance vis-à-vis de la teneur en CH₄ [Locher 1994, Asmussen 1999, Chatei 1997a, Silva 1998].

De plus, nous remarquons d'ores et déjà une forte propension de l'azote à promouvoir la germination secondaire en particulier sur les faces {111} du diamant et à inhiber ainsi leur croissance.

La formation d'une morphologie globale {100}<100>, supposée limiter la rugosité de surface et réalisable dans les conditions de croissance étudiées ici en présence d'azote, est une perspective intéressante pour le dépôt des électrodes des IDTs par lithographie.

V.2.2.1.3 Epaisseur et vitesse de croissance

L'évolution de l'épaisseur des films mesurée par MEB à partir de la section droite des échantillons, en fonction de la teneur en N₂ et pour les trois concentrations en CH₄, est donnée sur la figure V.18. Les vitesses de croissance correspondantes sont également indiquées.

Pour 1% de CH₄, nous constatons que l'addition d'azote dans le mélange gazeux provoque dans un premier temps une augmentation de la vitesse de croissance qui passe par une valeur maximale à 0.68μm·h⁻¹, pour une concentration en N₂ située autour de 1030ppm. Une augmentation de la vitesse de dépôt d'un facteur proche de 1.6 est ainsi obtenue par rapport à celle calculée sans addition d'azote dans la phase gazeuse. Des teneurs plus élevées en azote entraînent ensuite une décroissance de la vitesse de dépôt.

Pour 0.5% de CH₄, le comportement de l'épaisseur des films et consécutivement de la vitesse de croissance est identique avec l'incorporation d'azote à celle commentée pour une teneur de 1%. En effet, la vitesse de croissance évolue de 0.28 à 0.47μm·h⁻¹ lorsque la concentration en N₂ varie de 0 à 1030ppm. Cette dernière valeur, semble correspondre également à un maximum puisque pour une teneur de 1430ppm une légère décroissance s'amorce et il est probable que des teneurs supérieures entraînent une décroissance de la vitesse de croissance, comme pour les films synthétisés à 1% de CH₄.

En revanche, la vitesse de croissance des films élaborés à 3% de CH₄ n'est pas affectée par l'addition de N₂ même pour des concentrations élevées (3000ppm) et reste de l'ordre de 0.67μm·h⁻¹.

L'effet de la concentration en azote sur la vitesse de croissance des films de diamant semble donc intimement lié à l'apparition des faces {100}. En effet, pour 1% de CH₄, l'apparition progressive et préférentielle des faces {100} à la surface des films s'accompagne d'une

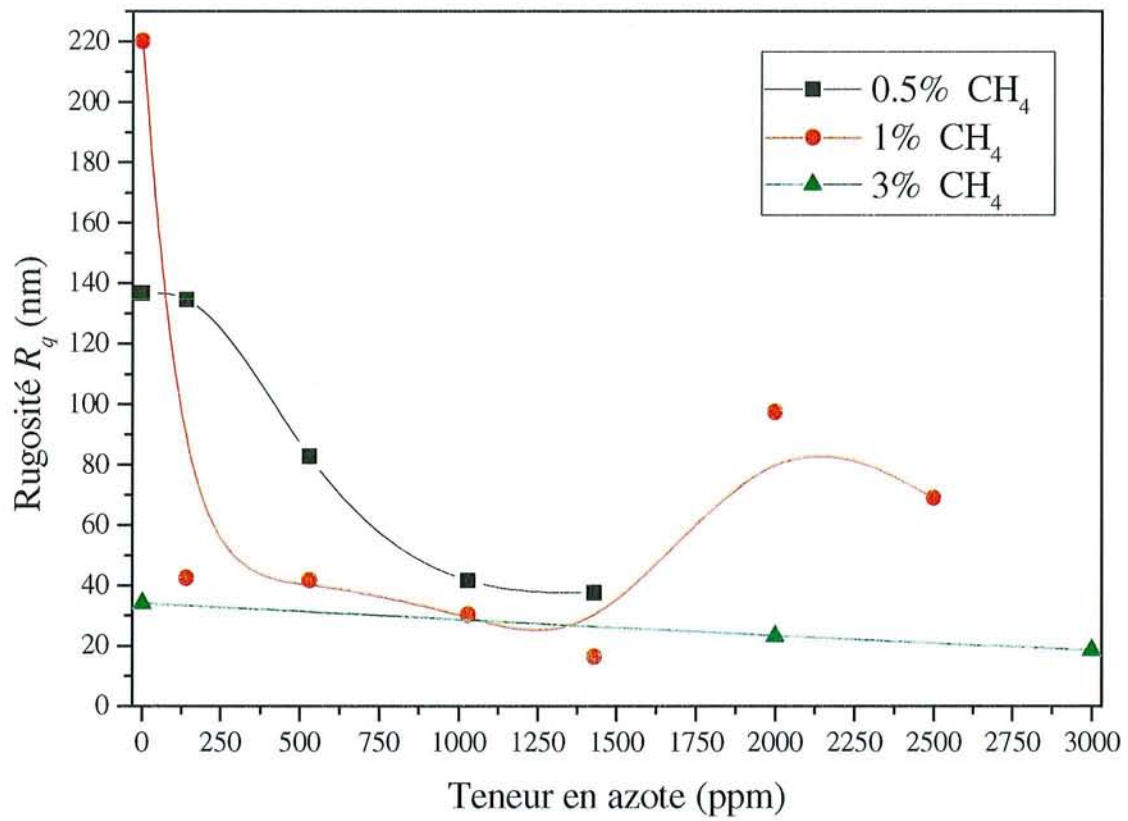


Figure V.19 : Evolution de la rugosité R_q mesurée à la surface des films élaborés à 0.5, 1 et 3% de CH_4 , en fonction de la teneur en azote.

augmentation de la vitesse de dépôt, qui diminue ensuite lorsqu'une dégradation trop importante de la qualité cristalline est observée pour des concentrations plus élevées en azote. De même, l'émergence des faces {100} avec la teneur en azote observée pour les échantillons élaborés à 0.5% de CH₄ est corrélée avec l'augmentation de la vitesse de croissance malgré la forte germination secondaire qui apparaît simultanément. Le fait que les échantillons réalisés à 3% de CH₄, ne présentant pas d'évolution morphologique, ont une vitesse de croissance qui n'évolue pas avec la teneur en azote, vient corroborer cette interprétation.

Ainsi, lorsque l'introduction d'azote dans le mélange gazeux provoque une augmentation de la germination secondaire sur les faces {111}, les faces {100} se développent de manière importante et la vitesse de croissance augmente (échantillons à 0.5 et à 1% de CH₄, jusqu'à 1430ppm de N₂). En revanche lorsque la concentration en azote devient trop grande pour un taux de méthane donné, la germination secondaire commence à apparaître sur les faces {100} et une dégradation de la qualité cristalline ainsi qu'une diminution de la vitesse de croissance s'ensuivent (échantillon à 1% de CH₄, pour 2000 et 2500ppm de N₂).

Une évolution comparable de la vitesse de croissance a été mise en évidence dans des études antérieures [Jin 1994, Cao 1996, Afzal 1998, Stiegler 1999]. En particulier, G.Z. Cao et al. ont proposé des mécanismes permettant d'expliquer l'augmentation de la vitesse de croissance des films par l'augmentation de la vitesse de croissance des faces {100}.

En ce qui concerne les films élaborés à 3% de CH₄, il est probable que les teneurs employées sont insuffisantes pour mettre en évidence une éventuelle influence de l'azote. Certains auteurs [Silva 1998] ont en effet montré que des concentrations plus élevées en N₂ provoquent des effets sur la qualité des films déposés pour des concentrations en CH₄ importantes.

Finalement, l'augmentation de la vitesse de croissance jusqu'à un certain seuil avec la teneur en azote est un point crucial en ce qui concerne les facteurs économiques liés à la croissance de diamant en vue d'applications spécifiques.

V.2.2.1.4 Rugosité

La figure V.19 présente la rugosité R_q mesurée sur la surface des films élaborés pour les trois teneurs en méthane étudiées et les différentes concentrations en azote introduites.

Nous constatons que la rugosité diminue fortement avec la teneur en azote pour les films synthétisés à 0.5 et 1% de CH₄, et plus faiblement pour ceux élaborés à 3% de CH₄. Dans ce dernier cas, les faibles valeurs mesurées pour R_q (autour de 25nm) coïncident avec la morphologie présentée

par les échantillons, ces derniers possédant une surface couverte de germination secondaire et dépourvue de cristaux. La légère diminution observée semble montrer que l'addition d'azote participe sensiblement à la diminution de la topographie par une dégradation supplémentaire des structures nanocristallines caractérisant cette germination secondaire.

Pour une concentration de 1% de méthane, les variations de la rugosité semblent suivre l'évolution morphologique des films avec la teneur en azote. Seule la brusque diminution de 220 à 40nm observée lorsque la teneur en azote varie de 0 à 140ppm, semble délicate à interpréter compte tenu de la similitude de la morphologie présentée par les deux échantillons. De plus la valeur de 220nm est très élevée par rapport aux valeurs de la rugosité mesurée dans la première partie de ce chapitre pour un temps de croissance identique. Par contre, la légère diminution de 40 à 20nm pour une teneur en azote variant de 140 à 1430ppm semble correspondre à l'apparition des faces {100} et consécutivement de la texture <100>. Les faces {100} ainsi développées, orientées peu à peu parallèlement au plan du film, induisent alors une diminution du nombre de joints de grains et corrélativement de la topographie de surface.

La rugosité augmente ensuite jusqu'à une centaine de nanomètres pour 2000ppm d'azote et décroît à nouveau jusqu'à 70nm pour 2500ppm. L'augmentation paraît être le fait de la dégradation de la qualité cristalline des faces {100} observée pour 2000ppm de N₂. En effet, nous notons alors une augmentation du nombre de joints de grains et de l'espace séparant les cristallites, qui entraînent une nouvelle topographie de surface. La sensible diminution du paramètre R_q survenant ensuite à 2500ppm, résulte de la disparition quasiment effective des faces {100} au profit de la germination secondaire.

La forte diminution de la rugosité des échantillons élaborés à 0.5% de méthane avec la teneur en azote, semble provenir essentiellement de la germination secondaire qui se forme dès l'ajout d'azote et limite la topographie au niveau des joints de grains séparant les faces {100} émergentes en surface. Nous remarquons les valeurs élevées du paramètre R_q mesurées pour 0 et 140ppm d'azote qui paraissent éloignées des valeurs obtenues jusqu'alors sur des films d'une épaisseur de quelques micromètres.

L'addition d'azote dans le mélange gazeux, même s'il produit une augmentation de l'épaisseur pour un temps de dépôt constant, semble donc permettre une réduction de la topographie des films par des effets qui dépendent de la teneur en CH₄ et en N₂, ceux-ci étant d'une part l'apparition de la germination secondaire et d'autre part l'émergence d'une morphologie globale {100}{111}<100>.

Nous verrons par la suite que l'effet bénéfique de l'addition d'azote sur la rugosité des films élaborés à 1% de méthane constitue un élément déterminant qui pourra être mis à profit pour les

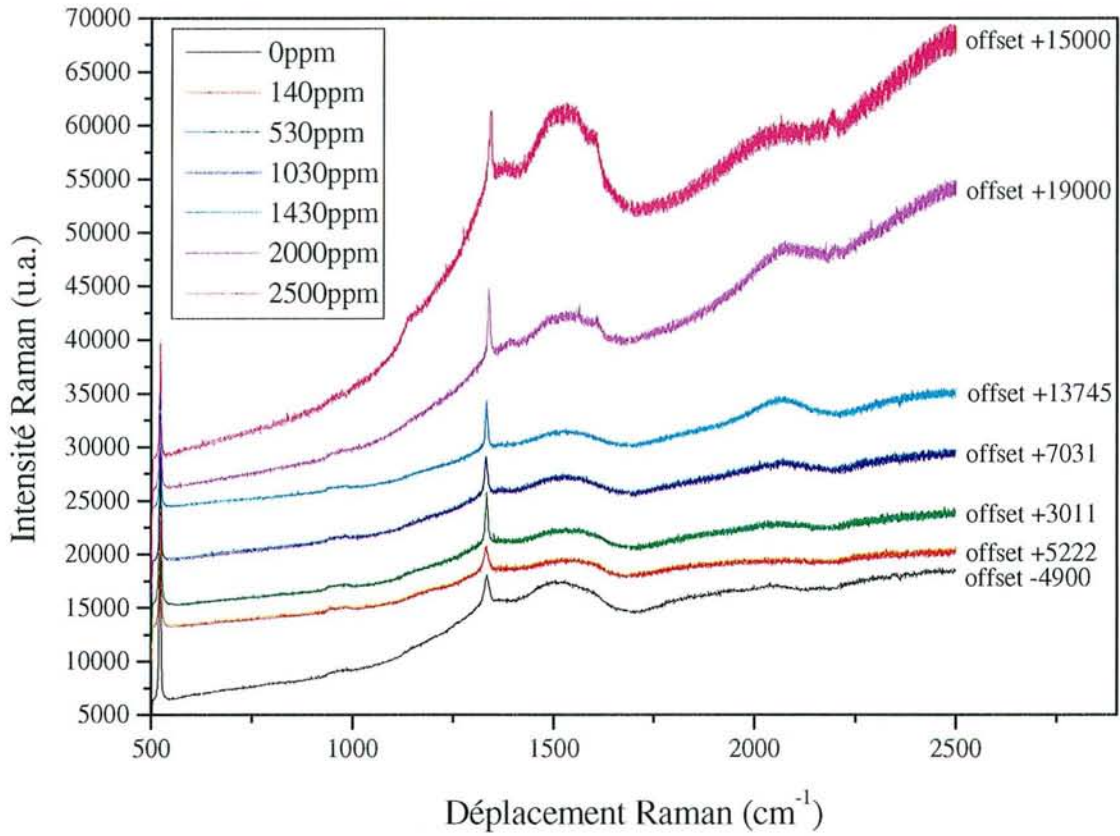


Figure V.20.(a) : Evolution des spectres Raman avec la teneur en azote pour 1% de CH₄.

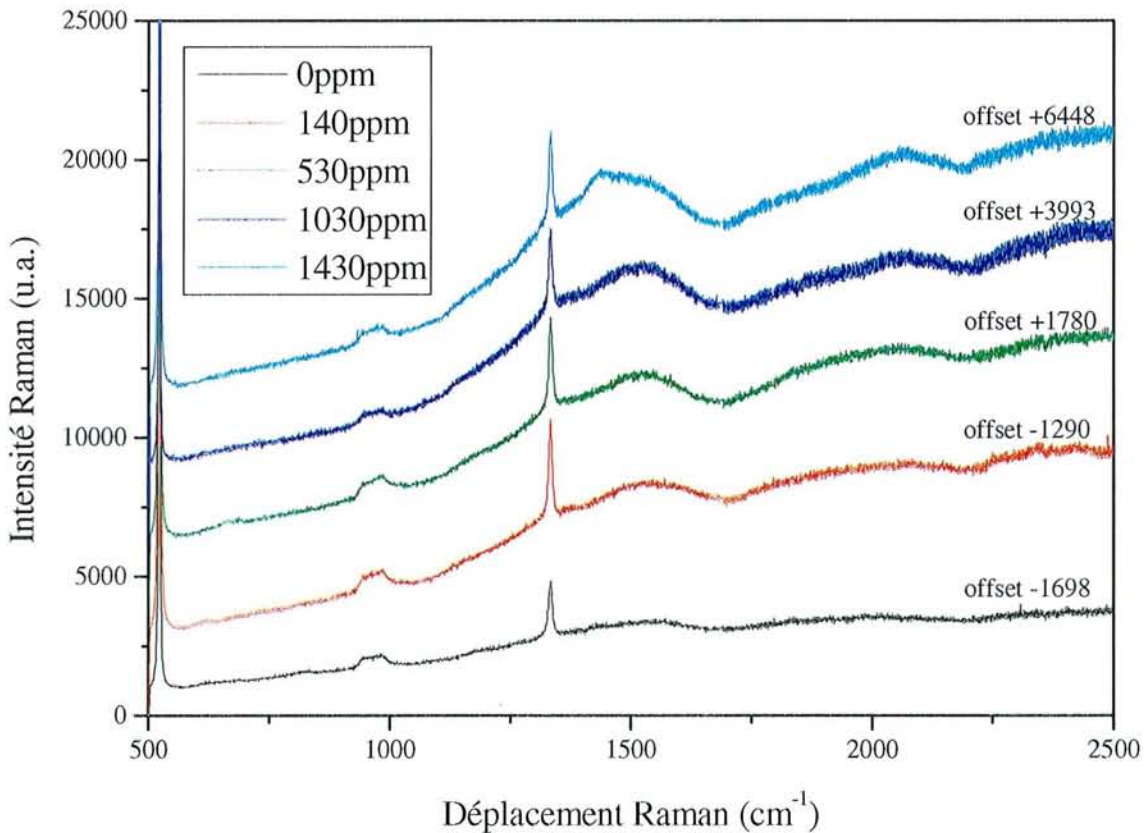


Figure V.20.(b) : Evolution des spectres Raman avec la teneur en azote pour 0.5% de CH₄.

applications nous concernant dans cette étude [Assouar 2001].

V.2.2.1.5 Qualité chimique

La figure V.20.(a) présente l'évolution des spectres Raman avec la teneur en azote, pour les échantillons synthétisés à 1% de CH₄.

Nous constatons que l'accroissement de la teneur en azote de 0 à 2500ppm provoque l'augmentation de l'intensité du pic diamant apparaissant autour de 1332cm⁻¹. Une teneur comprise entre 140 et 1430ppm entraîne dans le même temps une réduction importante des composantes graphitiques identifiées par les bandes D et G du graphite, comparativement au spectre de l'échantillon élaboré pour 0ppm d'azote. Une augmentation supplémentaire de la teneur en azote à 2000 et 2500ppm entraîne alors une augmentation de l'intensité de ces contributions non-diamant. Nous remarquons d'ailleurs que le spectre réalisé pour 2500ppm montre l'apparition d'une bande autour de 1140cm⁻¹, imputée à la présence de diamant nanocristallin. Par ailleurs, nous constatons qu'à partir de 530ppm apparaît la bande de fluorescence à 2050cm⁻¹, caractéristique de l'incorporation d'azote en position interstitielle. Son intensité semble alors augmenter avec la concentration en azote dans le mélange gazeux.

Ces résultats sont cohérents avec les observations formulées au cours de l'analyse des échantillons par MEB. En effet, nous avons vu que l'addition d'azote, pour une gamme de concentrations allant jusqu'à 1430ppm, favorise la formation d'un axe de fibre <100> avec en surface de larges faces {100} connues pour incorporer peu de défauts et d'impuretés. La contribution du diamant augmente donc aux dépens de celle des phases non-diamant ce qui est mis en évidence par spectroscopie Raman. Par contre, une augmentation supplémentaire de la teneur en azote provoque la prédominance de la germination secondaire qui se traduit par l'augmentation de l'intensité des bandes D et G du graphite sur les spectres Raman, ainsi que par l'apparition d'une composante attribuée à des nanocristallites de diamant, preuves d'une diminution de la qualité cristalline et chimique.

La figure V.20.(b) présente l'évolution des spectres Raman avec la teneur en azote, pour les échantillons synthétisés à 0.5% de CH₄.

Nous remarquons que l'augmentation de la teneur en azote produit un accroissement simultané de l'intensité du pic de diamant et des contributions graphitiques (bandes D et G du graphite). De plus, l'intensité de la bande de fluorescence caractéristique de la présence d'azote apparaît sur les spectres à partir de 1030ppm et augmente ensuite avec la teneur en N₂.

Ces observations coïncident également avec celles issues de l'analyse des échantillons par MEB. En effet, l'émergence des faces {100} est responsable de l'augmentation de l'intensité du pic de

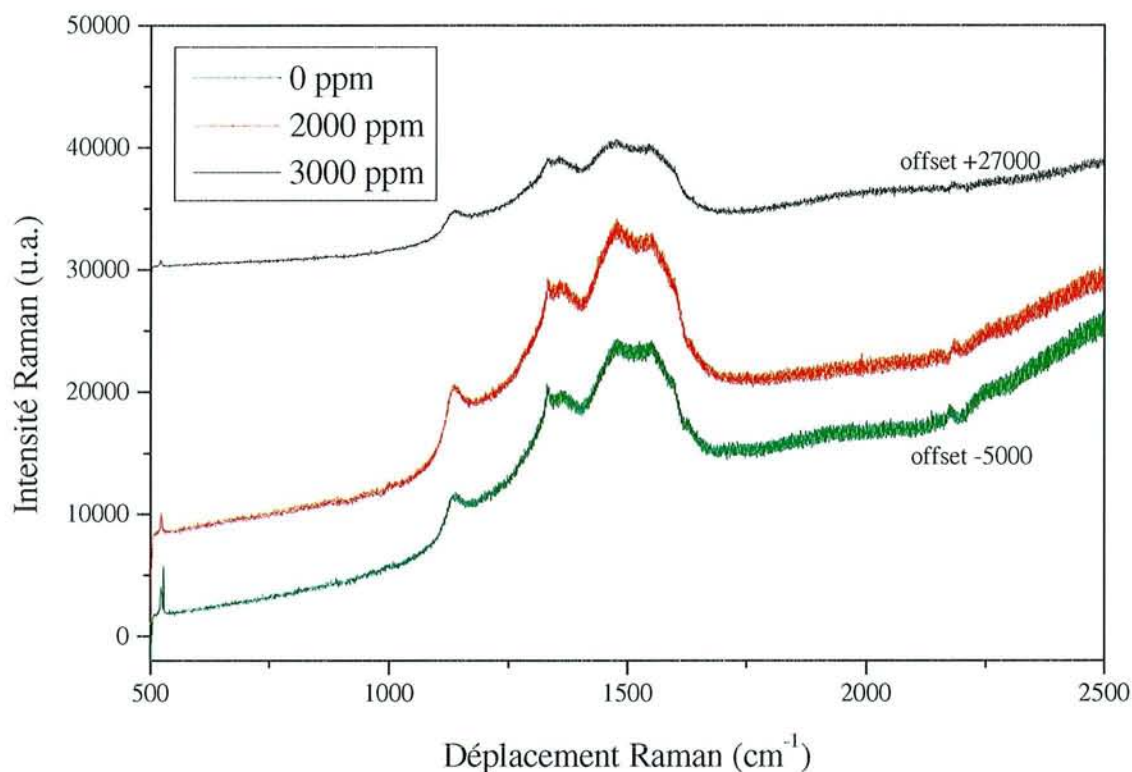


Figure V.20.(c) : Evolution des spectres Raman avec la teneur en azote pour 3% de CH₄.

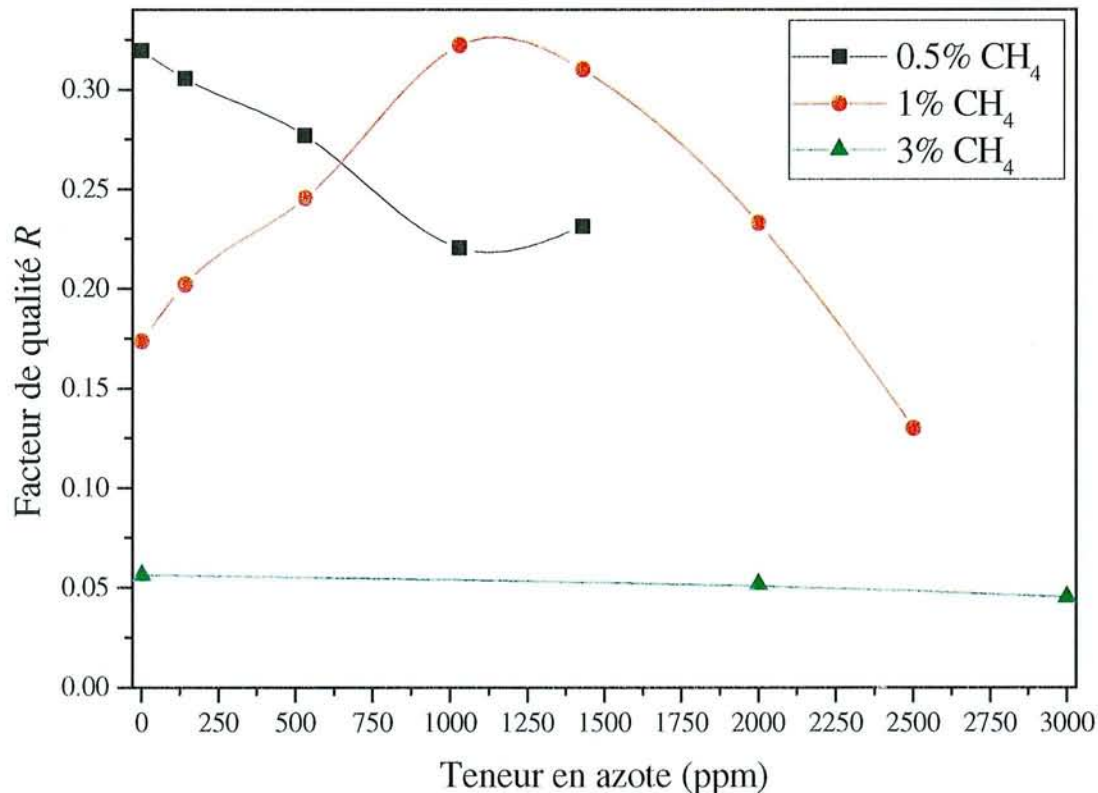


Figure V.21 : Evolution du facteur de qualité R en fonction de la concentration en azote pour les différentes teneurs en méthane étudiées.

diamant, de même que la formation de la germination secondaire se traduit par une augmentation des contributions des phases non-diamant sur le signal de diffusion Raman.

Enfin, les spectres Raman obtenus à partir des échantillons synthétisés à 3% de CH₄ sont présentés sur la figure V.20.(c). Nous remarquons la très faible intensité du pic de diamant, ainsi que l'importante réponse des autres phases telles que les nanocristallites de diamant (1140cm⁻¹), le graphite (bandes D et G), et les précurseurs diamant ou le carbone amorphe en hybridation sp² (1500cm⁻¹). Ces spectres sont donc caractéristiques des structures choux-fleurs observées par MEB sur les trois échantillons. Il convient toutefois de nuancer la très faible contribution du diamant à 1332cm⁻¹. En effet, compte tenu de la différence entre les sections efficaces de diffusion du graphite et du diamant, des études ont montré qu'un spectre ne comportant que des bandes associées au graphite peut être caractéristique de films contenant jusqu'à 50% de diamant [Mc Namara 1992].

Afin de visualiser l'évolution de la qualité chimique globale des films élaborés en fonction de la concentration en azote pour les différents teneurs en méthane, les variations du facteur de qualité *R* sont présentées sur la figure V.21.

Pour les films synthétisés à 1% de méthane, le facteur *R* augmente de 0.17 à 0.32 pour une teneur en azote variant de 0 à 1030ppm, puis diminue jusqu'à 0.14 pour des concentrations supérieures. Cette variation correspond bien à l'évolution morphologique des films décrite précédemment. En effet, l'apparition des faces {100} pour les faibles teneurs en azote induit une augmentation de la qualité chimique globale des échantillons, alors que la prédominance de la germination secondaire pour des concentrations élevées entraîne une diminution de la pureté des films.

Les films réalisés pour 0.5% de CH₄ présentent une pureté qui décroît fortement avec la concentration en azote, ce qui est traduit par une diminution du facteur *R* de 0.32 à 0.23. L'émergence des faces {100} de bonne qualité chimique est donc insuffisante pour compenser l'apparition de la germination secondaire, ce qui conduit alors à la dégradation de la qualité chimique des films dès que de faibles quantités d'azote sont introduites.

Les échantillons élaborés pour un taux de méthane de 3% présentent comme nous l'avons supposé, une piètre qualité chimique mise en relief par un facteur de qualité proche de 0.05 et qui ne varie pas significativement malgré l'incorporation d'azote dans la phase gazeuse.

Cette étude de la qualité chimique des films nous a permis de mettre en évidence que l'introduction d'azote provoque une compétition entre l'apparition des faces {100} et la formation de la germination secondaire localisée principalement au niveau des faces {111}. Quand cette compétition est favorable au développement des faces {100}, la qualité globale des films évaluée par

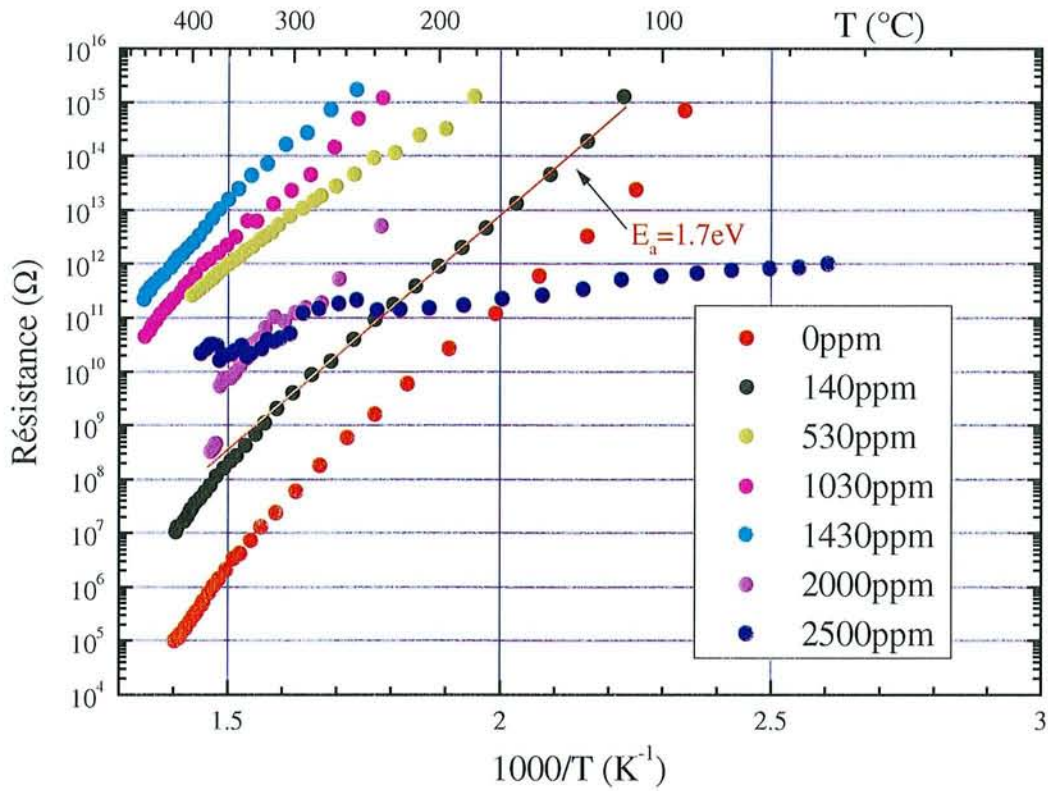


Figure V.22 : Evolution de la résistance de surface des films de diamant élaborés à 1% de CH_4 , en fonction de la teneur en azote.

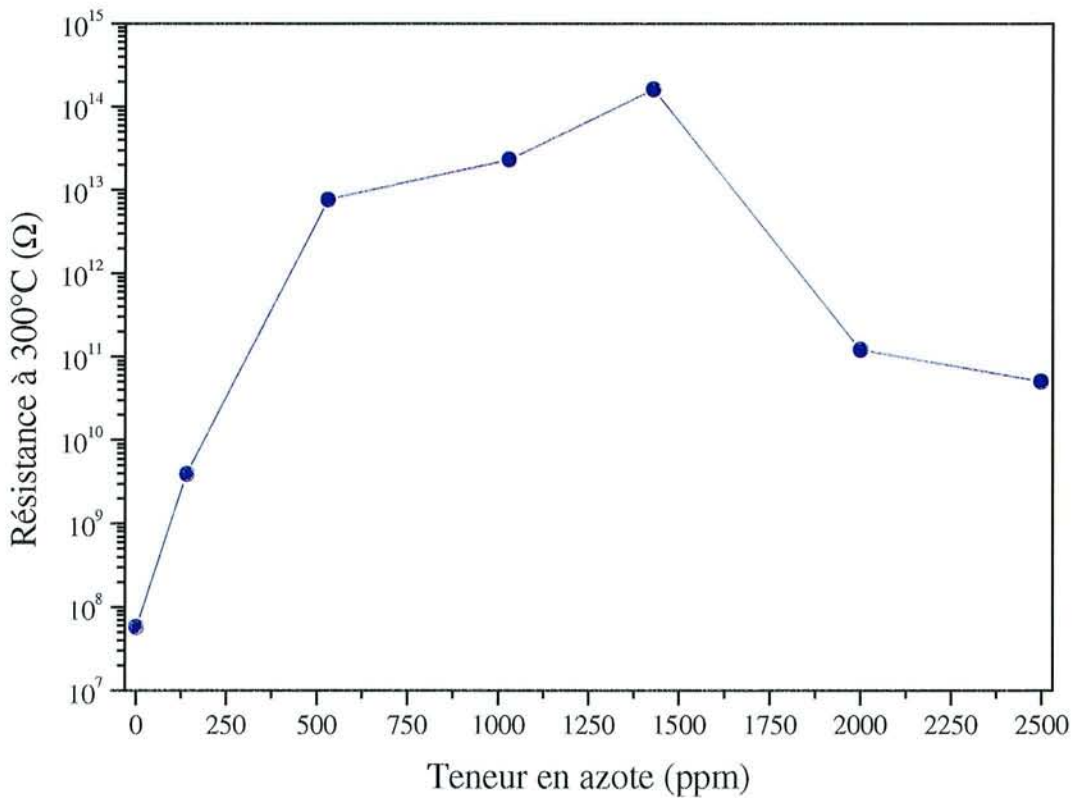


Figure V.23 : Evolution de la résistance de surface mesurée à $300^{\circ}C$ pour les films de diamant élaborés à 1% de CH_4 , en fonction de la teneur en azote.

spectroscopie Raman augmente. Lorsqu'elle est favorable à la germination secondaire, la pureté diminue.

V.2.2.1.6 Caractérisation électrique pour 1% de méthane

Compte tenu des résultats présentés jusqu'alors dans cette étude, les films les plus intéressants en vue d'une utilisation dans des filtres à ondes acoustiques de surface sont ceux synthétisés avec une teneur en CH₄ de 1%, car l'addition d'azote permet d'augmenter la vitesse de croissance et la qualité chimique des films et favorise la texture <100> avec des faces {100} en surface. Le diagramme d'Arrhenius de la résistance de surface de ces films, mesurée pour les différents teneurs en azote, est présenté sur la figure V.22. Nous constatons que les courbes présentent toutes une seule énergie d'activation proche de 1.7eV, attribuée à la présence d'azote dans le diamant [Boettger 1995, Borst 1995], à l'exception de la courbe obtenue pour une concentration en azote de 2500ppm. Cette énergie confirme l'incorporation d'azote dans nos échantillons comme nous l'avions supposé par l'analyse des spectres réalisés par analyse Raman.

En raison des limitations dues aux appareils de mesure, la résistance maximale qui peut être mesurée par la méthode deux pointes est limitée à 10¹⁵Ω. Ceci rend impossible toute comparaison des échantillons à température ambiante. Cependant une comparaison des résistances obtenues pour les différents teneurs en azote peut être effectuée à 300°C. La figure V.23 présente l'évolution de la résistance de surface à cette température, en fonction de la concentration en azote. Nous constatons que l'augmentation de la concentration en azote de 0 à 1430ppm provoque une augmentation de la résistance de 10⁸ à 10¹⁴Ω. Une augmentation supplémentaire du taux d'azote entraîne alors une diminution de la résistance jusqu'à 10¹¹Ω pour 2500ppm.

Cette évolution de la résistance en fonction de la concentration d'azote a été mise en évidence au laboratoire dans des travaux récents [Elmazria 2000]. En effet, l'incorporation d'azote en faible quantité dans les films provoque une compensation du dopage du diamant qui est naturellement dopé p, ce qui induit une augmentation de la résistance. Lorsque l'incorporation d'azote devient suffisante la compensation est définitivement atteinte et une teneur supplémentaire en azote mène au dopage n du diamant, ce qui entraîne ainsi une diminution de la résistance. Cette interprétation a été confirmée par la caractérisation électrique transversale d'hétérojonctions constituées d'un film de diamant sur un substrat de silicium de type p. Lorsque le film est élaboré sans addition d'azote, la caractéristique $I(V)$ de la jonction présente un comportement ohmique, ce qui montre que le film de diamant est de type p. En revanche lorsque de l'azote est introduit en quantité suffisante dans le mélange gazeux, la jonction présente un comportement redresseur qui est caractéristique d'une jonction p-n et de ce fait

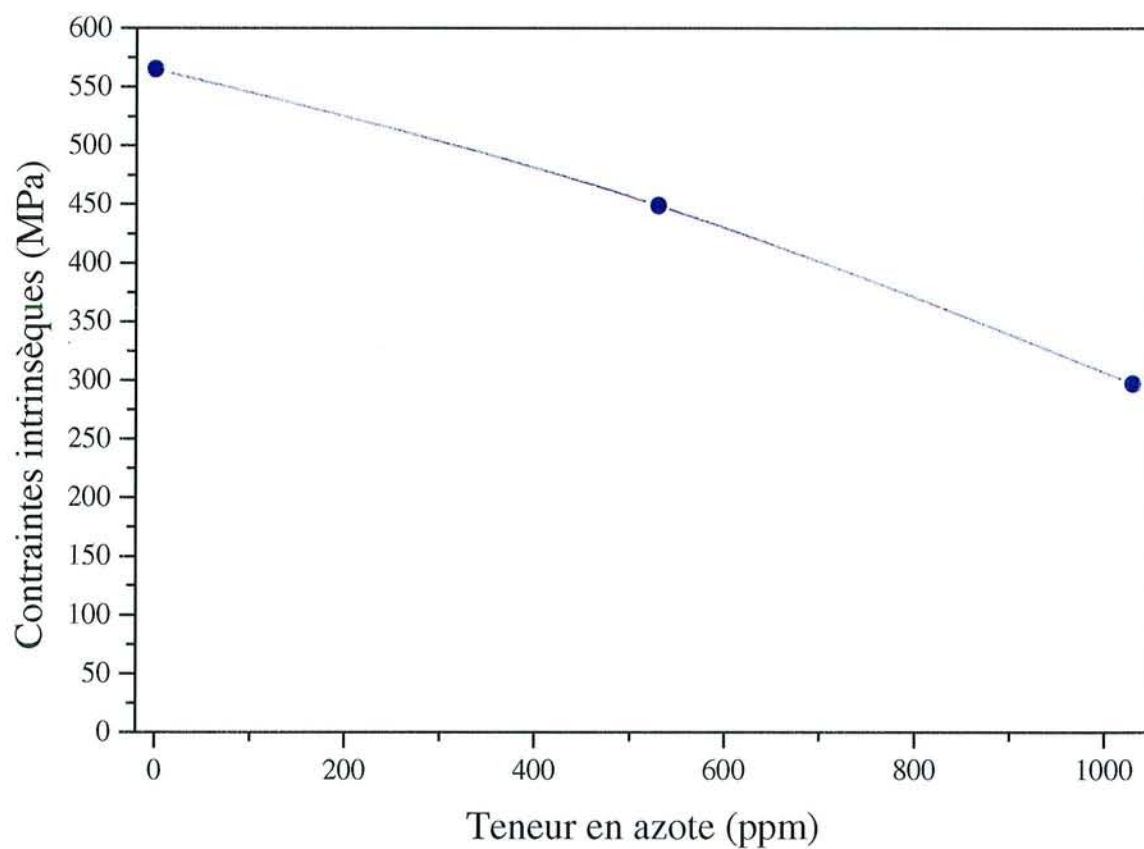


Figure V.24 : Evolution des contraintes intrinsèques des films de diamant élaborés à 1% de CH_4 , en fonction de la concentration en azote.

du dopage n du film de diamant dans lequel de l'azote a été incorporé.

L'addition d'azote en faible pourcentage dans le mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$ permet donc pour 1% de méthane, d'augmenter la résistance (et donc la résistivité) des films de diamant par la compensation du dopage p. Cet effet, apparaissant pour les teneurs en N_2 qui favorisent l'augmentation de la vitesse de croissance et l'apparition d'une morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$, permettra ainsi de s'affranchir de l'influence du substrat sur les propriétés électriques des films déposés, même pour des épaisseurs peu élevées. Ceci se révèle d'un intérêt fondamental pour les applications envisagées.

V.2.2.1.7 Contraintes intrinsèques pour 1% de méthane

Afin d'évaluer l'effet de l'addition d'azote sur les contraintes intrinsèques des films élaborés, nous avons mesuré à l'aide du profilomètre, le rayon de courbure des dépôts réalisés à 1% de CH_4 pour 0, 530 et 1030ppm d'azote. Les contraintes résiduelles et les contraintes intrinsèques des couches sont ensuite déterminées par la méthode décrite dans le chapitre II.

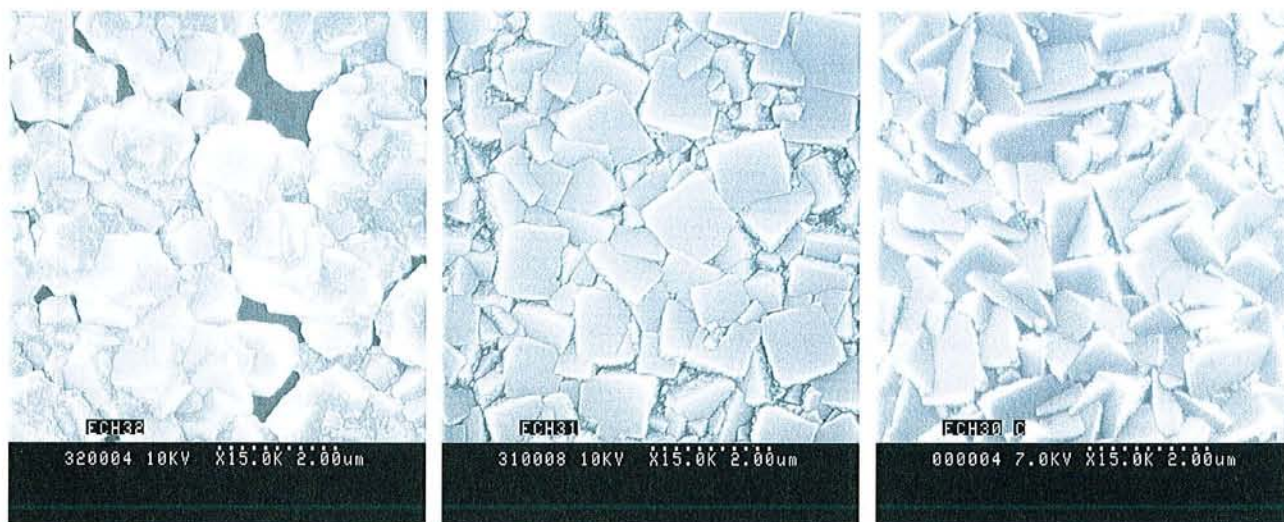
Les contraintes intrinsèques en fonction du taux d'azote sont représentées sur la figure V.24. Nous constatons que les films de diamant synthétisés dans ces conditions opératoires présentent des contraintes en tension puisque les valeurs calculées sont positives. Ces valeurs décroissent de 565 à 295Mpa quand la concentration en azote varie de 0 à 1030ppm. Des études montrent que les contraintes intrinsèques des films de diamant polycristallins augmentent avec l'épaisseur, d'un état de compression à un état de tension, pour des épaisseurs inférieures à $10\mu\text{m}$ [Kim 1998, Shang 2000]. Par conséquent, la diminution des contraintes observée ici ne peut pas être attribuée à l'augmentation de l'épaisseur résultant de l'accroissement de la vitesse de croissance et issue de l'augmentation de la concentration en azote. Par ailleurs, d'autres travaux montrent que la diminution de la qualité du diamant se traduit par une décroissance des contraintes de croissance, en raison du développement des impuretés interstitielles ou des impuretés localisées au niveau des joints de grains [Windischmann 1991]. A première vue, ceci apparaît en contradiction avec nos résultats puisque nous observons simultanément pour des concentrations en azote de 0 à 1030ppm, une diminution des contraintes et une augmentation de la qualité des films évaluée par spectroscopie Raman (facteur de qualité R , figure V.21).

En réalité, la diminution des contraintes intrinsèques est liée à l'apparition de la germination secondaire sur les faces $\{111\}$, corrélative à l'introduction d'azote dans le mélange gazeux. Cette pollution apparaît effectivement comme nous l'avons vu, au niveau des joints de grains lorsque la

Echantillon	Temps de synthèse (h)	Teneur en N ₂ (ppm)	P _μ (W)	Teneur en CH ₄ (%)	P _t (Torr)	T _s [*] (K)	D _t (sccm)
Dia43	2.0	1030	1500	1	60	1173	500
Dia44	4.0						
Dia45	8.0						
Dia46	2.0	1430	1300				
Dia47	4.0						
Dia48	8.0						

* mesurée avec le pyromètre bichromatique Williamson

Tableau V.3 : Conditions d'élaboration des échantillons Dia43 à Dia48.



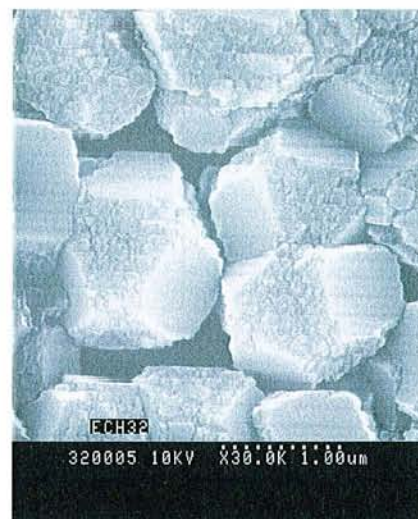
Ech. Dia43 : 2.0h

Ech. Dia44 : 4.0h

Ech. Dia45 : 8.0h

Figure V.25 : Images de la surface des échantillons Dia43 à Dia45 réalisées par MEB.

Figure V.26 : Détail de la morphologie des cristallites de diamant présentes à la surface de l'échantillon Dia43.



surface du film est composée de faces {100} parallèles au plan du film.

Ceci met une fois de plus en évidence les deux effets antagonistes de l'azote sur la qualité des films, qui sont d'une part l'apparition de la germination secondaire et d'autre part le développement des faces {100} (nous verrons au paragraphe suivant que ces manifestations sont liées). Ainsi, un film ayant subi une croissance de 4.0h présente une surface couverte de faces {100} de bonne qualité cristalline, mais séparées les unes des autres par des joints de grains présentant une forte germination secondaire. Lorsque l'analyse des échantillons est effectuée par spectroscopie Raman, les faces {100} ont un effet prépondérant sur le signal de diffusion par rapport aux joints de grains, en raison de leur taille importante et de leur orientation préférentielle. La qualité des films semble alors augmenter avec les faibles concentrations en azote, alors qu'il existe cependant une forte incorporation des phases non-diamant au niveau des joints de grains (germination secondaire sur les faces {111}). La décroissance des contraintes intrinsèques avec le taux d'azote s'explique donc par l'augmentation de la germination secondaire qui est en partie masquée par le développement des faces {100} quand l'estimation de la qualité chimique des films se fait à travers le facteur R .

V.2.2.2 Effet du temps de synthèse

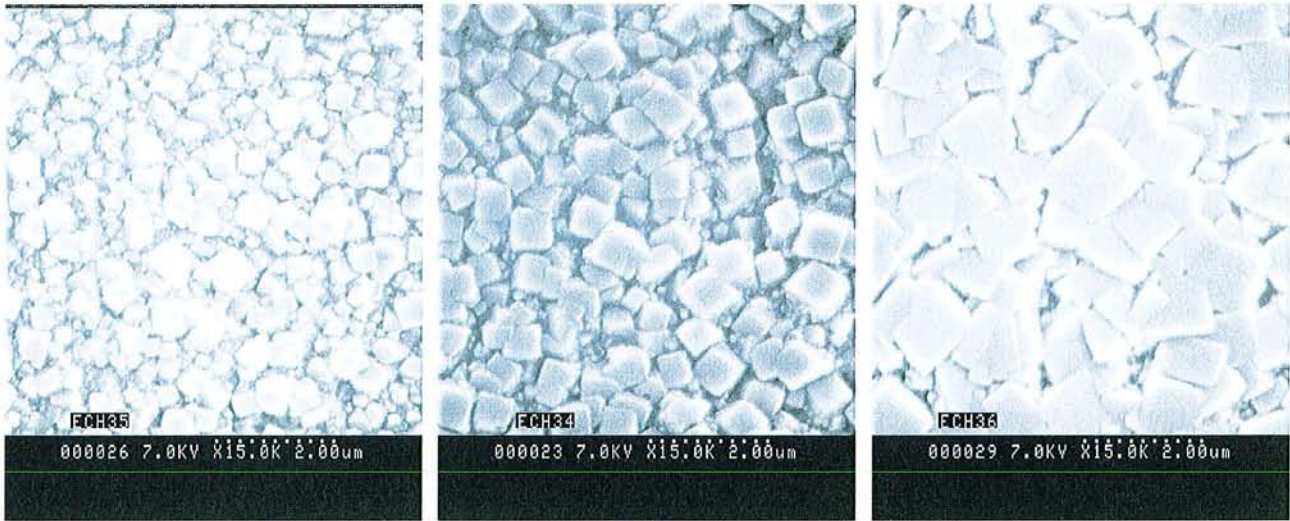
V.2.2.2.1 Conditions expérimentales

Afin d'étudier l'influence du temps de synthèse sur la qualité des films élaborés en présence d'azote, deux séries d'échantillons ont été réalisées à 1% de CH_4 : la première pour une teneur en azote de 1030ppm et pour une puissance de 1500W, afin de se situer dans les conditions de croissance de l'étude menée dans la section V.1 ; la seconde pour une puissance de 1300W et une teneur en azote de 1430ppm. Le tableau V.3 présente les différentes conditions d'élaboration.

V.2.2.2.2 Morphologie globale

La figure V.25 présente la surface des échantillons Dia43 à Dia45 élaborés à 1500W et à 1030ppm de N_2 pour des temps de synthèse de 2.0 à 8.0h.

L'observation de l'échantillon Dia43 révèle que les cristaux visibles sur la surface présentent des faces {100} lisses et bien définies, alors que les faces {111} sont à première vue inexistantes en raison de la forte germination secondaire présente à ce stade de la croissance. Le détail de la surface de cet échantillon montre que les cristaux sont en fait des cuboctaèdres contenant des faces {100} distinctes et des faces {111} entièrement couvertes par la germination secondaire (figure V.26). Si on se réfère aux échantillons étudiés dans la première partie de ce chapitre (§ V.1) et élaborés dans les



Ech. Dia46 : 2.0h

Ech. Dia47 : 4.0h

Ech. Dia48 : 8.0h

Figure V.27 : Images de la surface des échantillons Dia46 à Dia48 réalisées par MEB.

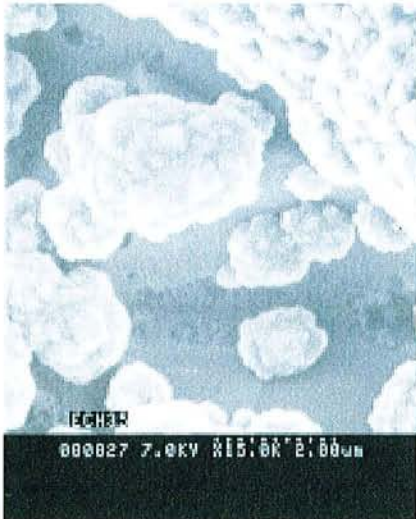


Figure V.28 : Détail de la morphologie des particules présentes à la surface de l'échantillon Dia46.

mêmes conditions opératoires sans addition d'azote, la morphologie des cristaux typique de ces conditions est la forme cuboctaédrique, avec des faces {100} et {111} parfaitement définies (échantillon Dia22, figure V.3). Ainsi, l'effet de l'addition d'azote se traduit significativement par le dépôt de germination secondaire sur les faces {111}.

La réalisation de dépôts plus épais (échantillons Dia44 et Dia45, figure V.25) montre que ces cristaux initiaux conduisent à la formation d'un film de morphologie globale {100}{111}<100>, caractéristiques comme nous l'avons décrit précédemment, d'une bonne qualité cristalline et chimique. Or l'apparition de cette morphologie, caractérisée par un paramètre de croissance α proche de 3, n'est pas prédite par le modèle de croissance de Wild présenté dans le chapitre I, à partir de cristaux cuboctaédriques tels que ceux que nous observons sur l'échantillon Dia43 (figure V.26) et dont le paramètre de croissance est proche de 1.5. Il semble donc que les limites de ce modèle, qui tient compte du rapport de vitesse de croissance des plans (100) sur les plans (111), soient atteintes quand la présence de la germination secondaire devient trop importante en raison de la présence d'azote dans la phase gazeuse.

Les mécanismes de croissance paraissent dans le cas présent gouvernés principalement par le rapport de stabilité des secteurs de croissance (100) et (111) [Silva 1998]. En particulier, la germination secondaire qui apparaît sur les faces {111} inhibe leur développement et favorise la croissance des faces {100}, ce qui dans ce cas de figure mène à la formation d'un axe de fibre <100> avec des faces {100} coplanaires émergeant en surface.

Ces observations qui apportent des éléments de réponse quant aux effets de l'azote sur la croissance du diamant et quant aux mécanismes de formation d'une texture <100> avec des faces {100} en surface, vont dans le sens de travaux antérieurs [Silva 1998, Cao 1996, Sato 1990] menés sur les effets de l'azote et sur l'origine de la morphologie limite {100}<100>.

La figure V.27, qui présente la surface des échantillons Dia46 à Dia48 ayant subi une croissance de 2.0 à 8.0h pour 1430ppm d'azote et pour une puissance micro-onde de 1300W, illustre parfaitement ce mécanisme de croissance lié au rapport de stabilité des secteurs de croissance. En effet, nous constatons que les particules à l'origine de la croissance d'un film de morphologie globale {100}{111}<100> sont en fait initialement des agrégats proches d'une structure de type choux-fleurs (figure V.28) présentant de petites faces {100}. Sous l'effet de la germination secondaire qui inhibe la croissance des plans (111) et de la forte vitesse de croissance des plans (100), liées à la présence d'azote dans le milieu gazeux, la croissance des faces {100} a lieu préférentiellement suivant la direction <100>, ce qui au bout du compte conduit à une texture <100> avec des faces {100} en surface.

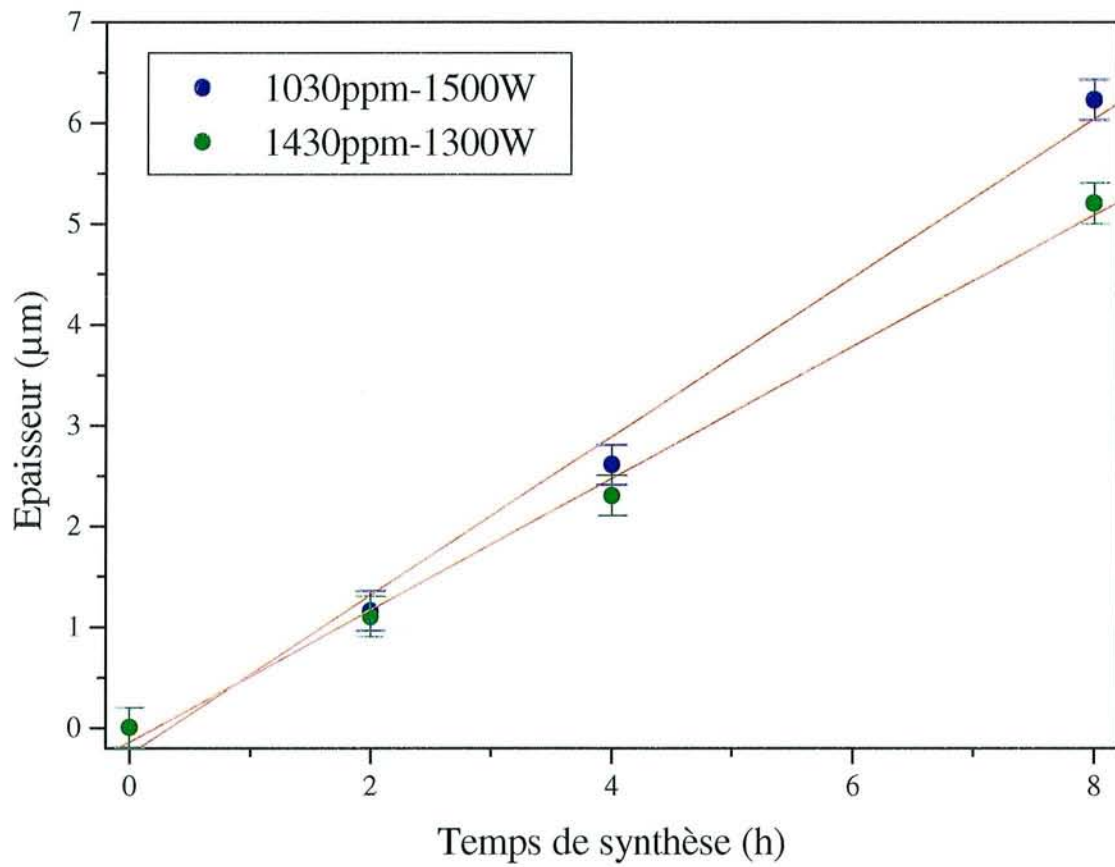


Figure V.29 : Epaisseur des films correspondant aux deux séries d'échantillons étudiées, en fonction du temps de synthèse.

A la lumière de cette discussion, nous prévoyons d'ores et déjà que la croissance de diamant en présence d'azote dans les conditions favorisant l'avènement d'une morphologie $\{100\}\langle 100\rangle$, donne lieu à la formation d'un film présentant un important gradient de qualités chimique, morphologique et structurale, entre les premières couches déposées et la surface du dépôt, pour des épaisseurs de quelques micromètres. En effet, à proximité du substrat le dépôt présente des faces $\{100\}$ noyées plus ou moins dans la germination secondaire résultant de la dégradation des faces $\{111\}$. Puis les faces $\{100\}$ croissent et s'orientent parallèlement à la surface du film qui présente encore de nombreux joints de grains incluant des phases non-diamant. Enfin, l'augmentation de la taille des faces $\{100\}$, ainsi que leur orientation préférentielle conduisent peu à peu à la formation d'un film $\{100\}\langle 100\rangle$ de très bonne qualité.

V.2.2.3 Epaisseur et vitesse de croissance

La figure V.29 présente l'épaisseur des films de diamant mesurée par MEB pour les deux séries d'échantillons étudiées.

Nous constatons que malgré les mécanismes de croissance observés en présence d'azote et conduisant à la croissance de films dont les propriétés varient de manière importante en cours de synthèse, l'épaisseur des films croît linéairement avec le temps de traitement. Ceci montre que la vitesse de croissance varie très peu avec le temps de dépôt malgré la transition progressive d'une morphologie incluant une forte germination secondaire à une morphologie de type $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$. La mise en évidence de la constance de la vitesse de croissance en présence d'azote aura des conséquences importantes par la suite lors de l'étude de la croissance des films en présence d'azote par la technique de pyrométrie interférentielle.

A titre indicatif, le calcul de la pente de chaque droite donne une vitesse de croissance moyenne de $0.79\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour la série à 1500W et 1030ppm de N_2 et de $0.65\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ pour la série à 1300W et 1430ppm de N_2 .

V.2.2.3 Pyrométrie interférentielle

Afin de mener des investigations supplémentaires sur la croissance de diamant en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$, le signal de température apparente a été analysé pour les échantillons Dia28 à Dia42, synthétisés pour 0.5, 1 et 3% de méthane avec différents teneurs en azote. Dans un premier temps, la valeur moyenne de l'indice de réfraction réel n_2 du diamant a été déterminée pour chaque condition de croissance par la mesure de la période moyenne des oscillations $\langle T_c \rangle$, connaissant la vitesse de croissance v calculée au paragraphe V.2.2.1.3, à partir des équations (V.1) et (V.3).

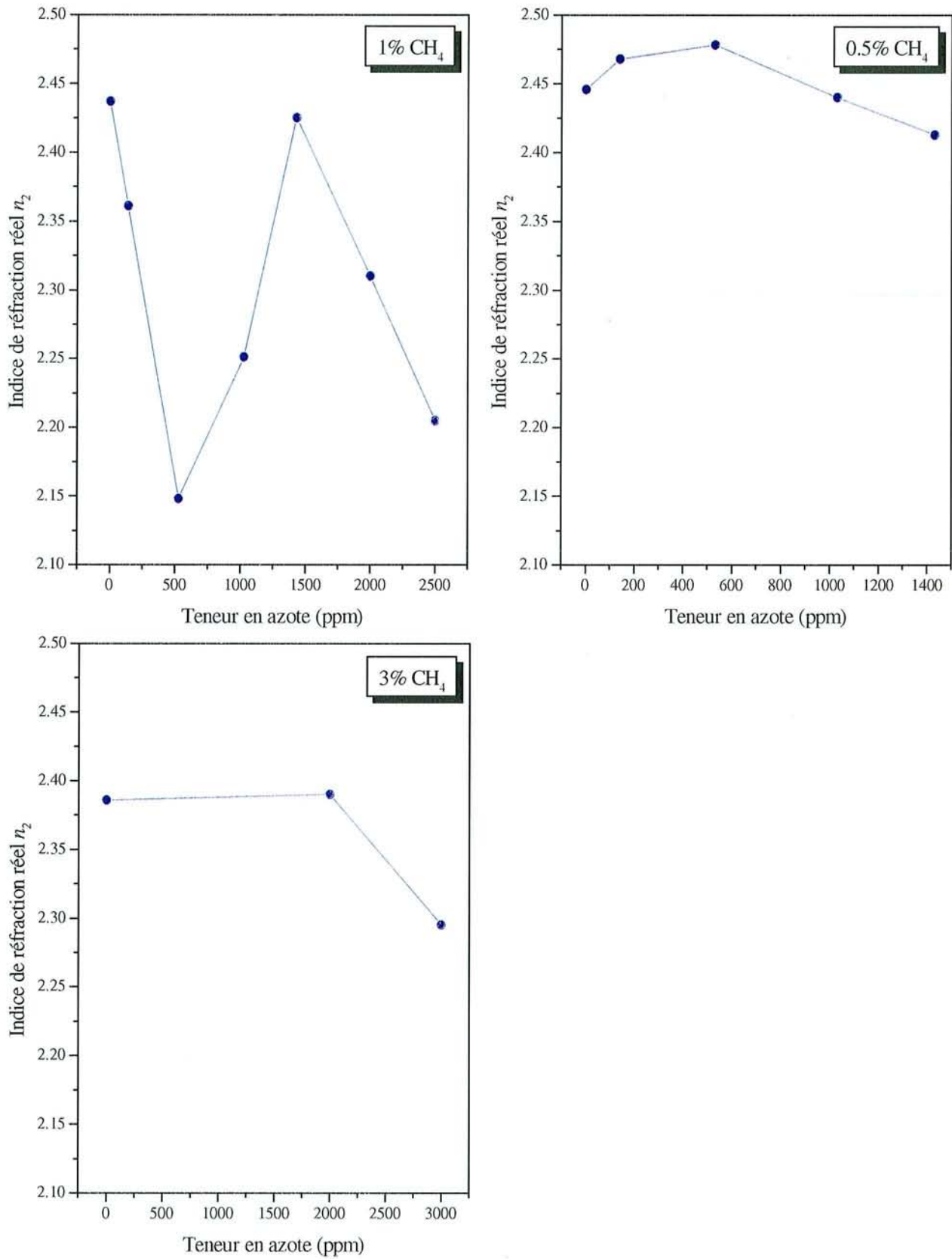


Figure V.30 : Evolution de l'indice de réfraction réel n_2 des films élaborés à 0.5, 1 et 3% de méthane, en fonction de la teneur en azote.

La figure V.30 présente l'évolution de l'indice de réfraction des films pour les trois teneurs en méthane, en fonction de la concentration en azote. Nous constatons que ce paramètre varie de manière importante pour 1 et 3% de méthane avec la teneur en azote, alors qu'il s'écarte peu de sa position de départ correspondant à 0ppm de N_2 pour 0.5% de méthane. Ces évolutions de la valeur moyenne de n_2 semblant délicates à interpréter directement, l'allure de la période T_c^i définie précédemment a été tracée en fonction du temps de synthèse t_{i+1} et est présentée sur la figure V.31. Les valeurs n'ayant pas de réalité physique, apparaissant au voisinage des multiples entiers de la période de battement, ont été supprimées pour plus de clarté. Pour les trois pourcentages de méthane, nous voyons que la période des oscillations varie fortement en cours de croissance, et que l'importance de ces variations semble dépendre de la teneur en azote. Pour s'assurer de cette variation avec le temps, les périodes T_c^i ont été normalisées par rapport à la valeur de la période d'ordre 2, et tracées en fonction de leur numéro d'ordre pour les différentes compositions gazeuses. Les évolutions relatives de la période T_c^i peuvent ainsi être comparées pour un même pourcentage de méthane et différentes teneurs en azote.

Ces évolutions pour les conditions de croissance étudiées ici sont présentées sur la figure V.32. Nous constatons effectivement que pour les différentes teneurs en méthane, les variations relatives de la période courte T_c^i en fonction du temps (numéro d'ordre) sont importantes et correspondent généralement à une décroissance. En particulier cette période varie de plus de 30% pour l'échantillon synthétisé à 1% de CH_4 et 1430ppm de N_2 , pour un temps de synthèse de 4.0h. Or, nous avons montré au paragraphe précédent que la vitesse de croissance dans ces conditions de dépôt est approximativement constante en fonction du temps, quelle que soit l'épaisseur du film élaboré. Ainsi, si nous faisons cette hypothèse raisonnable pour l'ensemble des conditions de synthèse étudiées ici, les variations de la période ne peuvent être le fait d'une modification de la vitesse de dépôt au cours du temps.

L'analyse des variations de la période présentée à 1% de CH_4 et pour les différentes teneurs en azote montre que les décroissances sont faibles pour des taux de 0 à 140ppm. En revanche, une augmentation de la concentration en azote de 530 à 1430ppm provoque une diminution importante de la période normalisée, jusqu'à 30% pour la période d'ordre 13. Puis une augmentation supplémentaire de 2000 à 2500ppm entraîne une remontée progressive du signal qui devient approximativement constant pour 2500ppm d'azote.

Pour les échantillons synthétisés à 0.5%, nous remarquons qu'en l'absence d'azote, le signal présente une très faible décroissance. L'introduction d'une teneur de 140ppm dans le mélange induit alors une forte décroissance de la période normalisée jusqu'à 20% obtenue pour la période d'ordre 6.

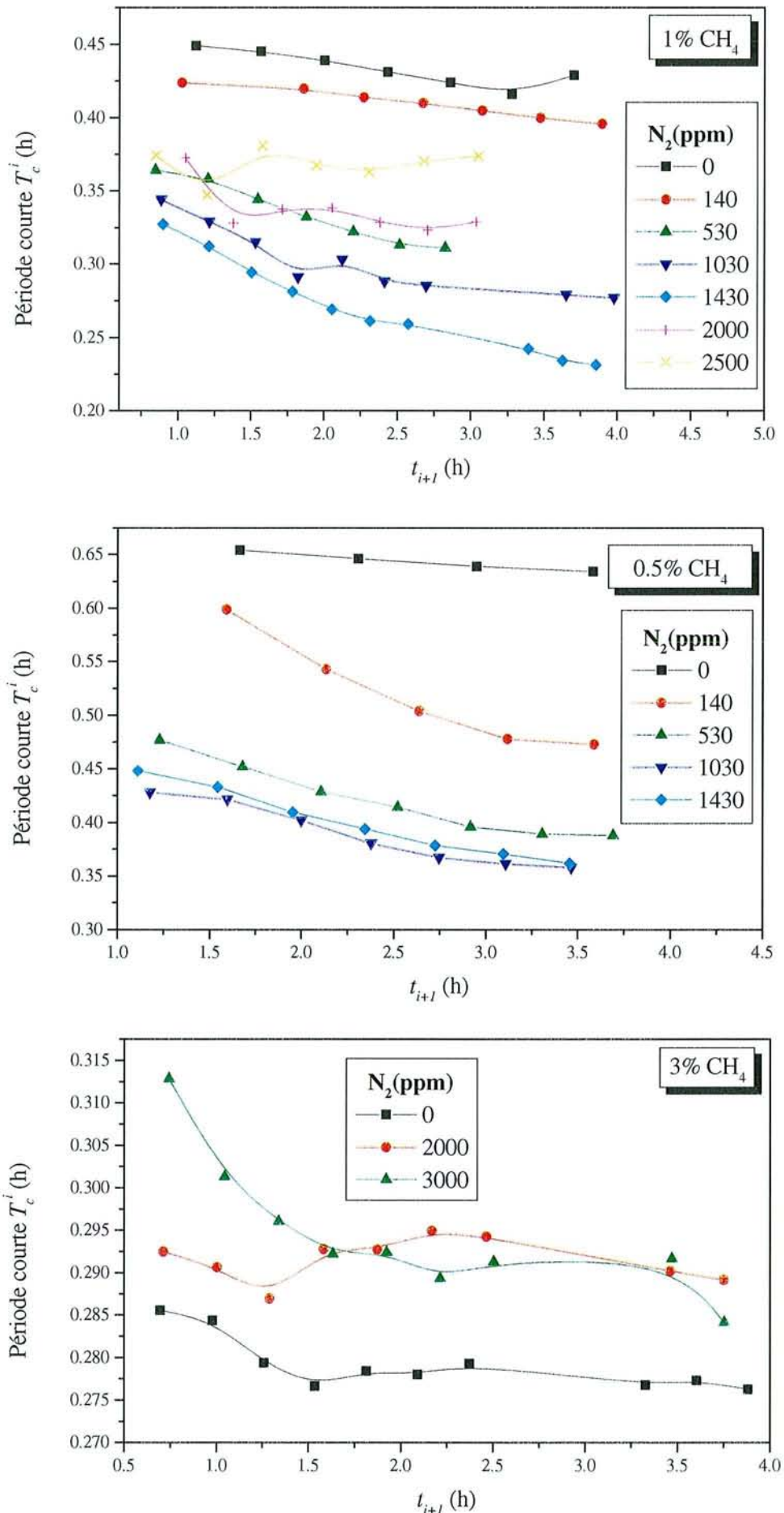


Figure V.31 : Evolution de la période courte T_c^i en fonction du temps de synthèse t_{i+1} pour les trois concentrations en méthane et les différents teneurs en azote.

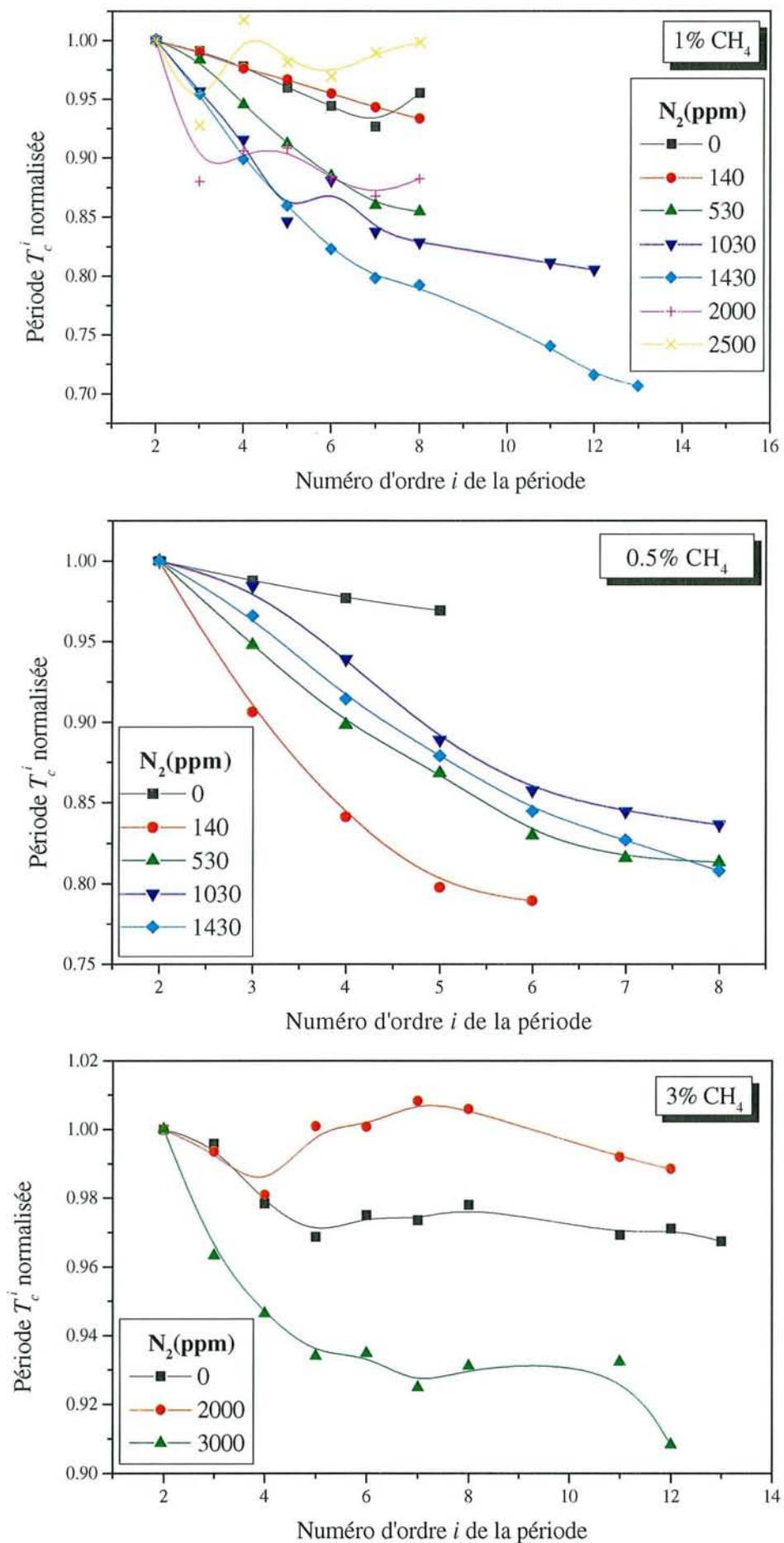


Figure V.32 : Evolution de la période courte T_c^i normalisée, en fonction du numéro d'ordre i , pour les trois concentrations en méthane et les différentes teneurs en azote.

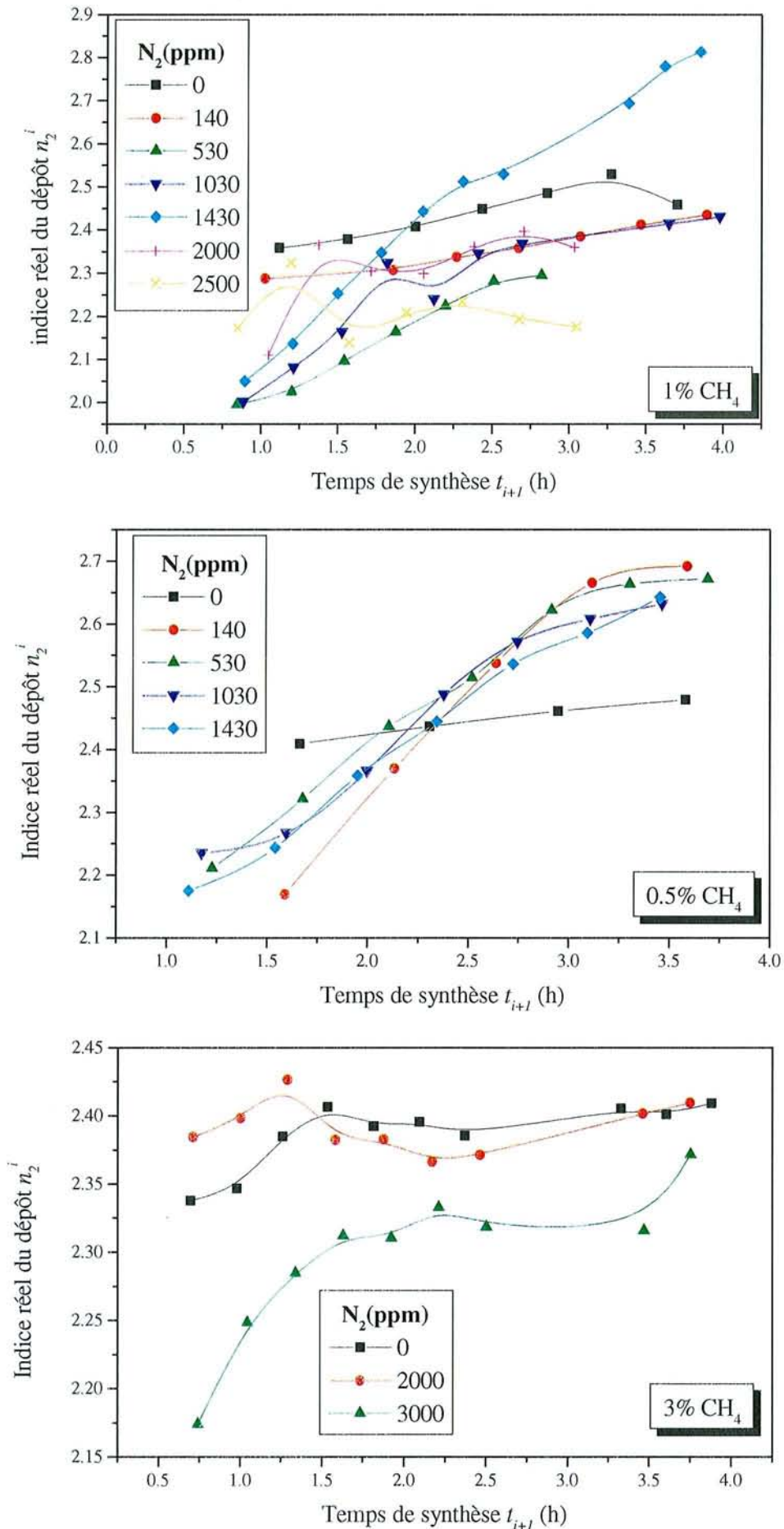


Figure V.33 : Evolution de l'indice n_2^i en fonction du temps de dépôt t_{i+1} , pour les trois concentrations en méthane et les différentes teneurs en azote.

Des teneurs de 530 à 1430ppm entraînent une stabilisation de la décroissance autour de 15% pour la période d'ordre 8.

Finalement, les échantillons élaborés à 3% de CH₄ ne montrent pas de changement significatif de la période pour 0 et 2000ppm et une augmentation de la teneur jusqu'à 3000ppm induit un changement d'au maximum 10% pour la période d'ordre 12.

Ainsi, nous voyons qu'en l'absence d'azote, les variations de la période courte des oscillations du signal de température apparente en fonction du temps sont faibles, et restent comparables à celles observées au cours de l'étude présentée dans la première partie de ce chapitre (§ V.1) pour des temps de croissance identiques. Par contre, l'addition d'azote dans le mélange gazeux peut provoquer une variation de T_c^i importante, qui dépend grandement des quantités introduites. L'évolution générale de T_c^i correspond dans un premier temps à une décroissance de la pente de la courbe avec la teneur en azote, puis à une augmentation pour des teneurs plus élevées et enfin à une stabilisation (observée pour 0.5% et 1% de CH₄).

L'interprétation de la dépendance des variations de la période courte en fonction du temps de synthèse vis-à-vis de la teneur en azote pourrait sembler difficile en raison de la forte influence de l'azote sur les propriétés des films (morphologie, pureté, incorporation d'impuretés, texture). Néanmoins nous avons mis en évidence (§ V.2.2.2) que la croissance en présence d'azote est fortement hétérogène, de telle sorte que les propriétés de la surface du film peuvent être très différentes de celles des couches inférieures. Cette remarque est particulièrement bien illustrée lorsqu'on compare la morphologie de la couche déposée sur la surface du substrat pour un temps de synthèse court, à celle présentée par la surface du film qui a subi une croissance plus longue dans les mêmes conditions pour 1% de CH₄, 1430ppm de N₂ et 1300W (Ech. Dia46 à Dia48).

En fait, nous pensons que les variations de la période des oscillations, observées pour les différentes conditions de dépôt, sont la manifestation de l'évolution des propriétés chimique, morphologique, structurale et topographique du dépôt avec le temps de croissance en présence d'azote. Cette variation est d'autant plus grande quand l'azote favorise une germination secondaire importante. En effet, celle-ci apparaît au niveau des premières couches déposées et est peu à peu éliminée par le développement des faces {100} et la croissance d'un film {100}{111}<100>, puis {100}<100> pour des épaisseurs importantes.

Ainsi, pour 0.5 et 1%, sans azote dans le mélange gazeux, c'est-à-dire sans germination secondaire conséquente, le développement des cristaux puis du film se font selon le modèle de Wild.

Les structures en croissance présentent globalement la même morphologie et la même qualité chimique quelle que soit l'épaisseur. Les variations de périodes sont faibles et sont dues à l'apparition très lente d'un axe de fibre et à la variation de la topographie de surface.

En revanche, l'addition d'azote dans le mélange gazeux provoque l'apparition de la germination secondaire. Pour 1% de CH₄, quand cette dernière reste assez faible, aucun changement de la morphologie du film n'est observé (Ech. Dia29, 140ppm de N₂). Les propriétés de la surface du film sont peu différentes de celles des couches inférieures et la période ne subit pas de changement significatif. Quand la germination secondaire augmente (augmentation de la teneur en azote) les cristaux initiaux sont de plus en plus dégradés, alors que la surface du film présente une morphologie globale {100}{111}<100>. La morphologie, la texture et la pureté des cristallites évoluent donc en cours de croissance et pour des temps faibles, selon le rapport de stabilité des secteurs de croissance. Des variations de période de plus en plus grandes sont alors observées (Ech. Dia30 à Dia32, 530 à 1430ppm de N₂). Lorsque la teneur en azote augmente encore, la germination secondaire commence à affecter les faces {100}. La surface du film présente des faces {100} de taille réduite avec beaucoup de germination secondaire. Ses propriétés se rapprochent plus de celles des particules sous-jacentes et de ce fait la diminution de période est moins importante (Ech Dia33, 2000ppm de N₂). Finalement une augmentation d'azote supplémentaire (Ech. Dia34, 2500ppm de N₂) provoque la formation d'un film essentiellement constitué de germination secondaire à la surface de laquelle émergent encore quelques faces {100}. Les propriétés du film restent sensiblement constantes durant la croissance et la période ne présente plus d'évolution significative.

Les mêmes raisonnements s'appliquent aux variations de périodes observées pour 0.5 et 3% de CH₄, en relation avec la morphologie finale du film par rapport à la morphologie initiale des cristaux.

Finalement les modifications de la période d'oscillations avec le temps, selon la concentration en azote introduite, peuvent être traduites en termes de variations de l'indice n_2^i (expressions (V.4) et (V.5)). La figure V.33 montre une telle évolution pour les échantillons étudiés. Nous en déduisons que ces variations de n_2^i en fonction du temps peuvent expliquer l'allure des variations de l'indice moyen (indice «effectif» du film dans sa globalité) présenté sur la figure V.30.

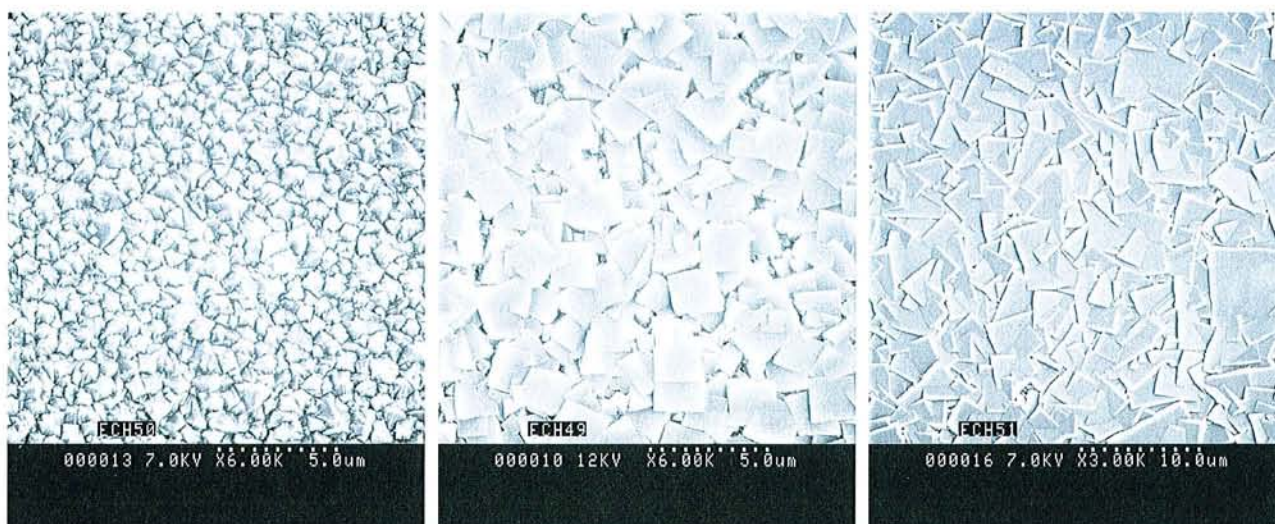
Cette étude a permis de mettre en évidence qualitativement la croissance hétérogène du diamant due à l'ajout d'azote dans le mélange gazeux, par l'observation du signal de température apparente mesurée par le pyromètre bichromatique durant la croissance.

Ceci confirme d'une part la grande influence sur la croissance du diamant de l'azote en faible quantité, qui favorise en particulier la germination secondaire, facteur déterminant qui gouverne les évolutions morphologique, topographique, chimique et structurale des films. D'autre part,

Echantillon	Temps de synthèse (h)	Teneur en N ₂ (ppm)	P _μ (W)	Teneur en CH ₄ (%)	P ₁ (Torr)	T _s * (K)	D _t (sccm)
Dia49	10.0	0	1300	1	60	1173	500
Dia50	10.0	1030					
Dia51	30.0						

* mesurée avec le pyromètre bichromatique Williamson

Tableau V.4 : Conditions d'élaboration des échantillons Dia49 à Dia51.



Ech Dia49 : 10.0h-0ppm N₂ Ech Dia50 : 10.0h-1030ppm N₂ Ech Dia51 : 30.0h-1030ppm N₂

Figure V.34 : Images de la surface des échantillons Dia49 à Dia51 réalisées par MEB.

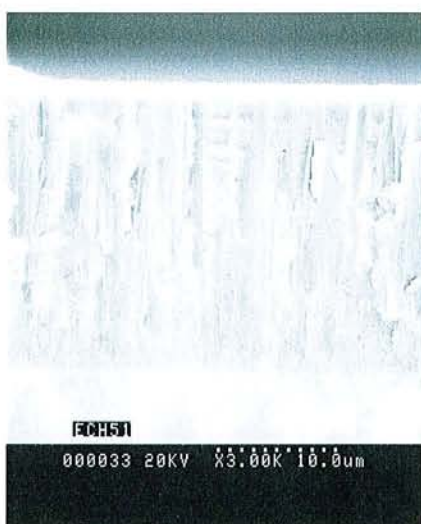


Figure V.35 : Section droite du film de diamant déposé sur l'échantillon Dia51.

l'efficacité de la pyrométrie interférentielle en tant que technique d'investigation optique in situ à part entière, capable de rendre compte de la dynamique de croissance d'un film sur un substrat, a été montrée. Ainsi, nous avons vu que l'analyse du signal pyrométrique enregistré durant la croissance permet moyennant un **certain savoir-faire**, de visualiser et d'interpréter les mécanismes de croissance mis en jeu en cours de synthèse. Ces observations confirment l'intérêt de ce type d'analyse optique in situ pour l'étude et le contrôle d'un procédé de traitement de surface. Des études complémentaires devront cependant être menées pour évaluer plus précisément la portée de ces résultats.

V.2.2.4 Synthèse de films épais

V.2.2.4.1 Conditions expérimentales

Des films épais ont été synthétisés pour différents temps de dépôt, à 1% de CH₄ et pour une concentration en azote de 0 et de 1030ppm, afin de voir leur prédisposition pour les applications qui nous intéressent. Les conditions de croissance sont données dans le tableau V.4.

V.2.2.4.2 Morphologie globale

La figure V.34 présente la surface des échantillons Dia49 à Dia51 analysée par MEB.

Nous constatons que l'échantillon Dia49, élaboré sans azote avec un temps de synthèse de 10.0h, présente en surface des structures émergentes facilement identifiables et qui correspondent à des sommets de cuboctaèdres bordés par des faces {100} et {111}. La morphologie globale de cet échantillon est donc sans ambiguïté $\{100\}\{111\}\langle 110 \rangle$.

Les échantillons Dia50 et Dia51 synthétisés durant respectivement 10.0h et 30.0h avec 1030ppm d'azote présentent tous deux en surface des faces {100} coplanaires. Ces dernières sont caractéristiques d'une morphologie globale de type $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ pour l'échantillon Dia50 et $\{100\}\langle 100 \rangle$ pour l'échantillon Dia51, compte tenu de la limitation du nombre de joints de grains (faces {111}) pour un dépôt de 30.0h.

La figure V.35 présente la section droite de l'échantillon Dia51. Nous distinguons clairement les structures colonnaires prédites, dans le cas de films épais et fortement texturés, par le modèle d'évolution sélective de van der Drift. L'épaisseur du film a été évaluée à 24μm.

V.2.2.4.3 Texture

Afin d'établir de manière quantitative la nature exacte de la texture de l'échantillon Dia51, une

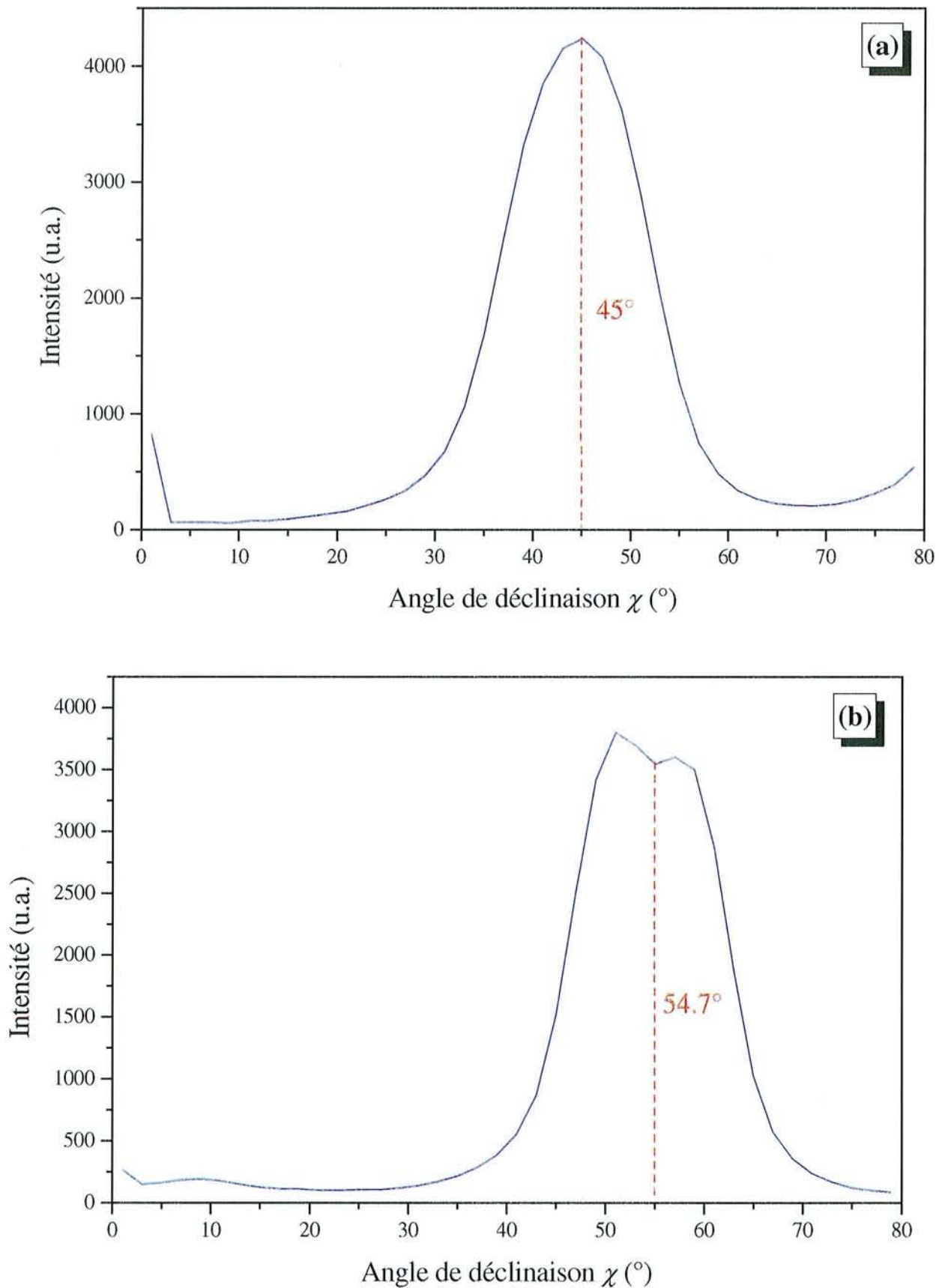


Figure V.36 : Demi-profils radiaux des figures de pôles réalisées sur l'échantillon Dia51 : (a) plans (220), (b) plans (111).

analyse par diffraction des rayons X a été effectuée. Les demi-profil radiaux des figures de pôles des plans (220) et (111) sont présentés sur la figure V.36.

Dans le cas d'une texture $\langle 100 \rangle$ parfaite, les pics des plans (220) et (111) sont supposés être très fins et doivent apparaître à un angle de déclinaison $\chi=45^\circ$ et $\chi=54.7^\circ$ respectivement [Wild 1993]. Les profils présentés ici montrent en fait deux pics très larges apparaissant effectivement à ces valeurs. De plus, le profil établi pour les plans (111) semble se diviser en deux, symétriquement par rapport à la position $\chi=54.7^\circ$ (figure V.36.(b)). Ce comportement est typique d'une désorientation de la direction $\langle 100 \rangle$ des cristaux du film par rapport à la normale à la surface [Wild 1993]. L'angle de désorientation peut être mesuré à partir de la distance séparant un des maximums résultant de la division et la position de l'angle de déclinaison théorique [Silva 1998]. Cet angle a été évalué à 3° à partir de la figure V.36.(b). Ceci montre donc que 1030ppm d'azote dans un mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ contenant 1% de CH_4 permettent d'obtenir un film fortement texturé selon la direction $\langle 100 \rangle$, avec un angle de désorientation très petit de 3° . Les observations qualitatives relatives à la morphologie globale de ce type de films sont ainsi confirmées.

V.2.2.4.4 Rugosité

La figure V.37 présente la rugosité R_q des échantillons Dia49 à Dia51, ainsi que celle mesurée sur les échantillons Dia28 et Dia31 élaborés respectivement pour 0 et 1030ppm d'azote, avec un temps de dépôt de 4.0h.

Nous constatons que la rugosité mesurée sur des films élaborés en présence d'azote (1030ppm) est toujours inférieure à celle mesurée sur des échantillons synthétisés sans azote. De plus, nous voyons que la rugosité liée à l'augmentation de l'épaisseur (jusqu'à $24\mu\text{m}$ pour 30.0h de croissance) est limitée à 80nm grâce à l'apparition de la morphologie $\{100\}\langle 100 \rangle$ pour 1030ppm d'azote (Ech. Dia51). Cette limitation de la topographie est en bon accord avec la discussion présentée dans le chapitre I sur l'intérêt de favoriser l'apparition de cette morphologie, qui pourra être mise à profit pour la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface.

V.2.2.4.5 Qualité chimique

La figure V.38 présente le facteur de qualité R déterminé à partir de la spectroscopie Raman pour les échantillons Dia49 à Dia51 et pour les échantillons Dia28 et Dia31.

Nous constatons que la qualité chimique des films élaborés en présence d'azote est toujours

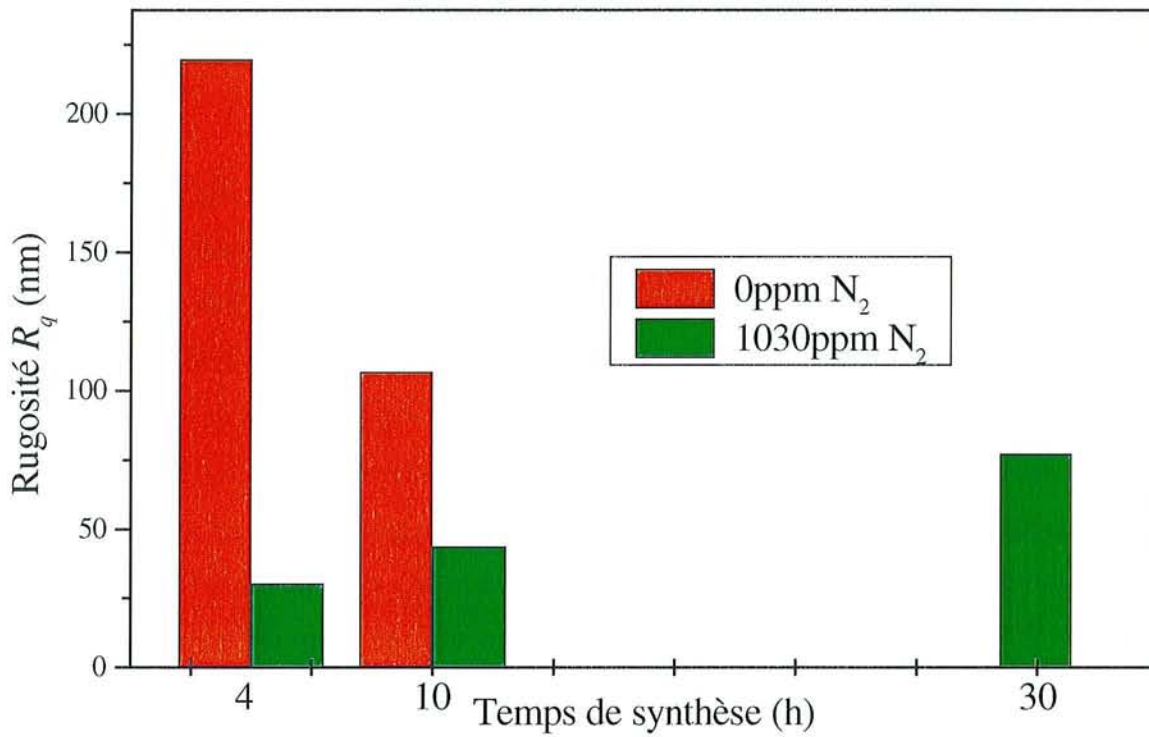


Figure V.37 : Rugosité de surface R_q mesurée sur les échantillons en fonction du temps de synthèse et de la concentration en azote.

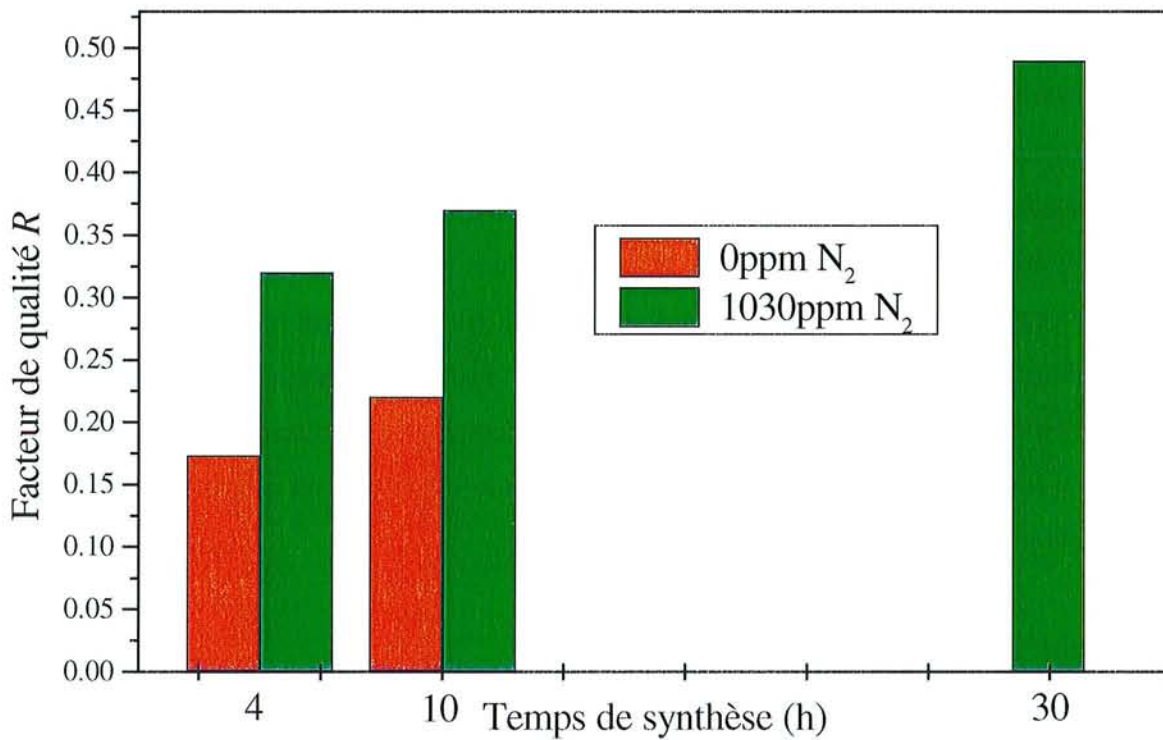


Figure V.38 : Facteur de qualité R déterminé par spectroscopie Raman, en fonction du temps de synthèse et de la concentration en azote.

supérieure à celle des échantillons synthétisés sans azote. De plus, la qualité chimique en présence d'azote augmente significativement avec le temps de croissance de 0.32 à 0.5. Ceci semble caractéristique de la croissance hétérogène relevée pour ces conditions de croissance, qui tend à éliminer de la surface les joints de grains pollués par la germination secondaire. D'autre part, la taille des cristallites augmentant avec l'épaisseur, la contribution des joints de grains devient moins importante quand l'épaisseur du film augmente.

En outre, le facteur de qualité R augmente également sensiblement avec le temps de croissance pour les échantillons élaborés sans azote. Ceci peut être dû à la réduction des joints de grains quand le film s'épaissit.

V.2.2.4.6 Caractérisation électrique

La figure V.39 présente la caractérisation électrique longitudinale des films de diamant en fonction de la concentration en azote et du temps de synthèse (Ech. Dia49 à Dia51, Dia28 et Dia31).

Nous constatons que les échantillons élaborés sans azote possèdent la résistance de surface la plus faible, même pour un temps de croissance de 10.0h. En effet, l'augmentation du temps de croissance de 4.0h à 10.0h permet d'augmenter la résistance d'environ un ordre de grandeur pour le domaine de température considéré.

En revanche, nous constatons qu'aux erreurs expérimentales près, la résistance des films synthétisés pour 1030ppm d'azote est équivalente pour des temps de dépôt variant de 4.0h à 30.0h. Cette observation résulte du phénomène de compensation du dopage p par l'incorporation d'azote dans les films élaborés en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$. En effet, nous avons vu que la compensation du dopage p du diamant est effective pour 1030 à 1430ppm d'azote injectés dans la phase gazeuse. Or les échantillons étudiés ici ont été synthétisés à 1030ppm de N_2 . La compensation du dopage p est donc suffisante pour s'affranchir de l'influence du substrat à partir d'une épaisseur du film très faible de l'ordre de 1 à $2\mu\text{m}$.

L'augmentation de l'épaisseur des films de diamant synthétisés pour 1030ppm d'azote n'est donc pas nécessaire pour améliorer les caractéristiques électriques des échantillons, dans le but de satisfaire les objectifs liés aux dispositifs SAW.

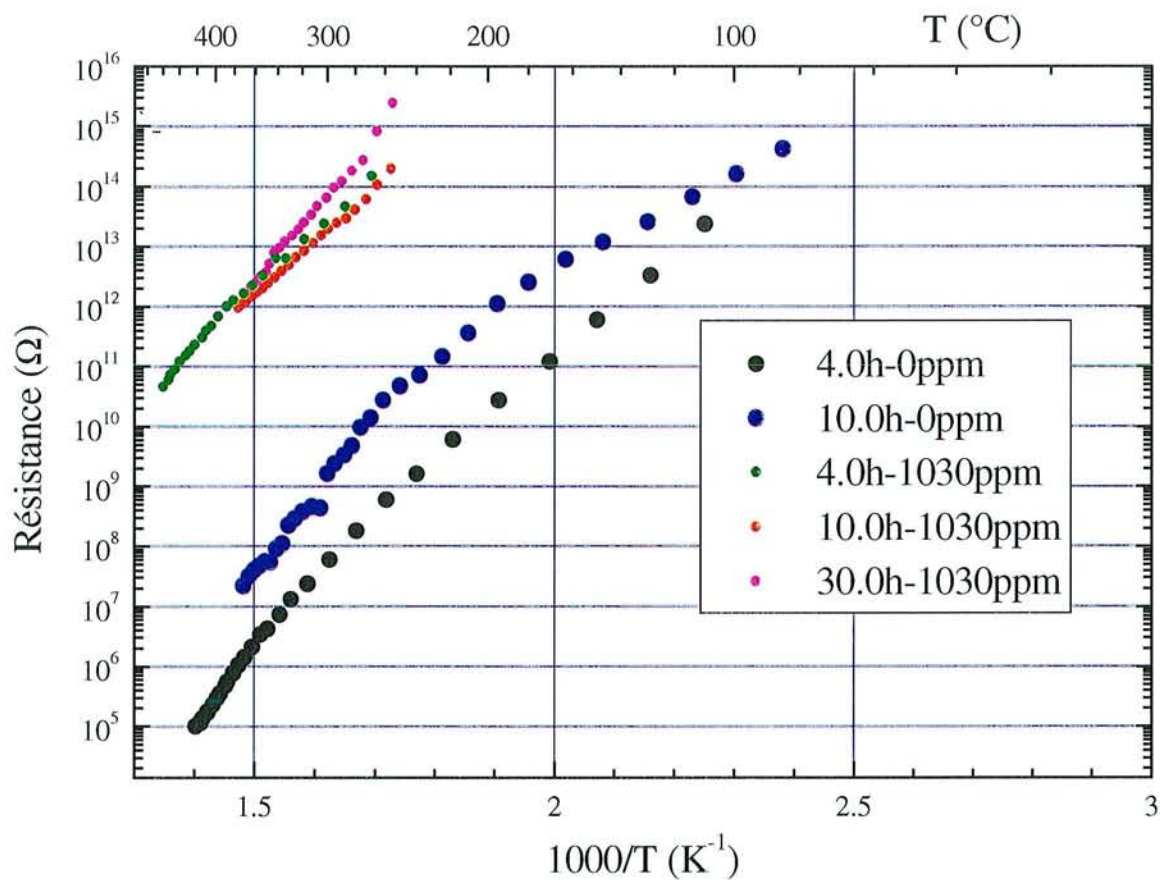


Figure V.39 : Résistance de surface des films de diamant en fonction du temps de croissance et de la teneur en azote.

V.2.3 Spectroscopie optique d'émission

V.2.3.1 Analyse globale

Afin de comparer l'émission du plasma pour des conditions de synthèse favorables à l'amélioration de la qualité du diamant déposé et pour des conditions conduisant à la dégradation du dépôt avec l'ajout d'azote, l'analyse globale du plasma en fonction de la teneur en azote a été réalisée par spectroscopie optique d'émission, dans les conditions de dépôt données dans le tableau V.2, en présence d'un substrat de silicium et pour 1% et 0.5% de méthane. Les variations de l'intensité d'émission des raies caractéristiques du système C-H-N (cf. chapitre III, tableau III.3) sont reportées sur la figure V.40 pour 1% de CH₄ et la figure V.41 pour 0.5% de CH₄.

L'évolution avec N₂ des intensités caractéristiques présente un comportement semblable pour les deux pourcentages de méthane étudiés. En effet, nous observons une augmentation importante de l'émission du radical CN, et dans une moindre mesure de N₂, avec la concentration d'azote. L'émission des espèces contenant des atomes de carbone (C₂ et CH) reste approximativement constante à 1% de CH₄ et présente une légère décroissance à 0.5% de CH₄. Les raies relatives à l'hydrogène moléculaire (H₂) et atomique (H_α, H_β, H_γ) présentent une faible décroissance avec l'introduction d'azote.

Ainsi, il n'existe pas de différences significatives entre les évolutions observées à 0.5% et 1% de CH₄ avec l'addition d'azote. Les faibles variations avec la concentration d'azote de l'émission des espèces ne contenant pas d'azote ont déjà été établies dans d'autres études [Vandeveld 1996, Silva 1998] pour des teneurs comparables aux nôtres. Elles montrent que l'ajout d'azote en si faibles quantités dans le mélange gazeux ne modifie pas la composition du plasma en termes d'espèces supposées intervenir dans la croissance (CH, C₂, H). T. Vandeveld et al. ont par ailleurs montré que la température électronique n'est pas modifiée par l'addition d'azote.

L'émission de l'espèce N₂ est la signature de l'ajout d'azote dans le plasma. Il est donc tout à fait cohérent d'observer l'augmentation de son intensité quand la quantité d'azote introduite augmente.

En revanche, le fort accroissement de l'intensité d'émission du radical CN quand le taux d'azote augmente est plus sujet à discussion. En effet, certaines études [Chatei 1997a, Chatei 1997b] ont montré que l'espèce CN est formée en partie à partir de la phase gazeuse et que pour des teneurs en azote élevées (0 à 18%), cette augmentation peut être mise en relation avec une diminution importante de l'intensité du radical CH. Ces travaux, ainsi que d'autres études [Badzian 1993, Hong

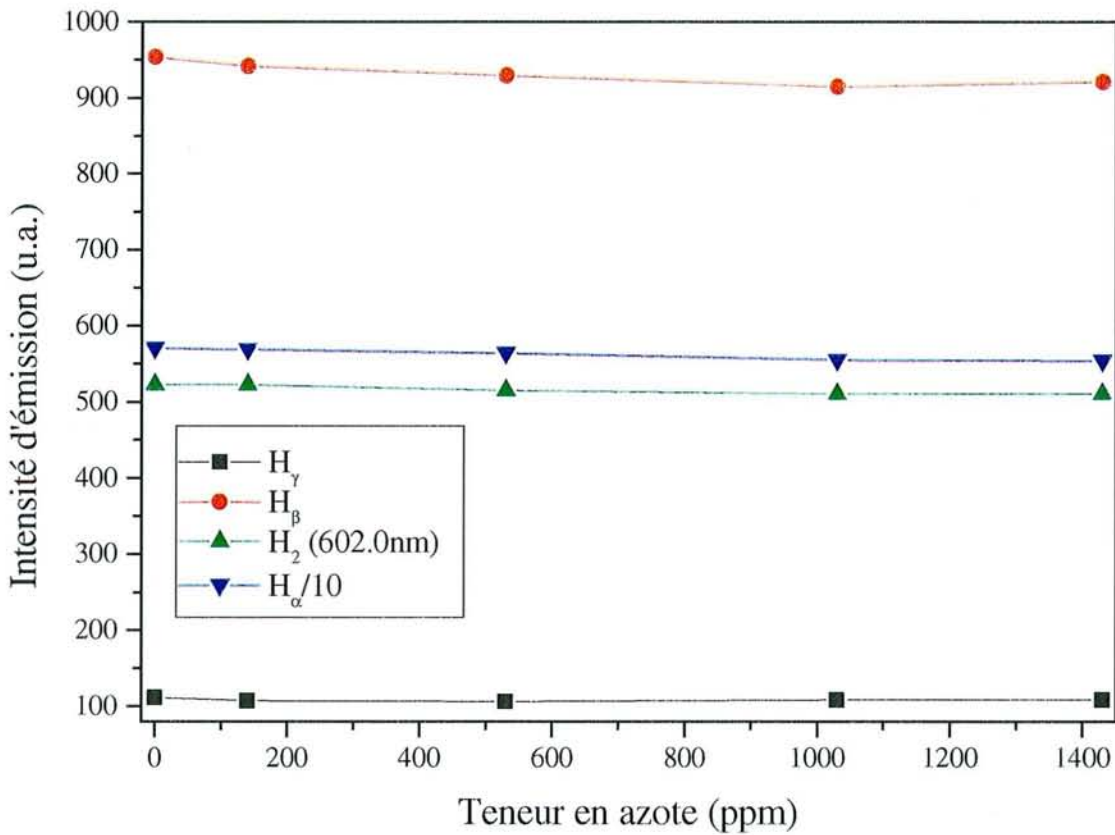
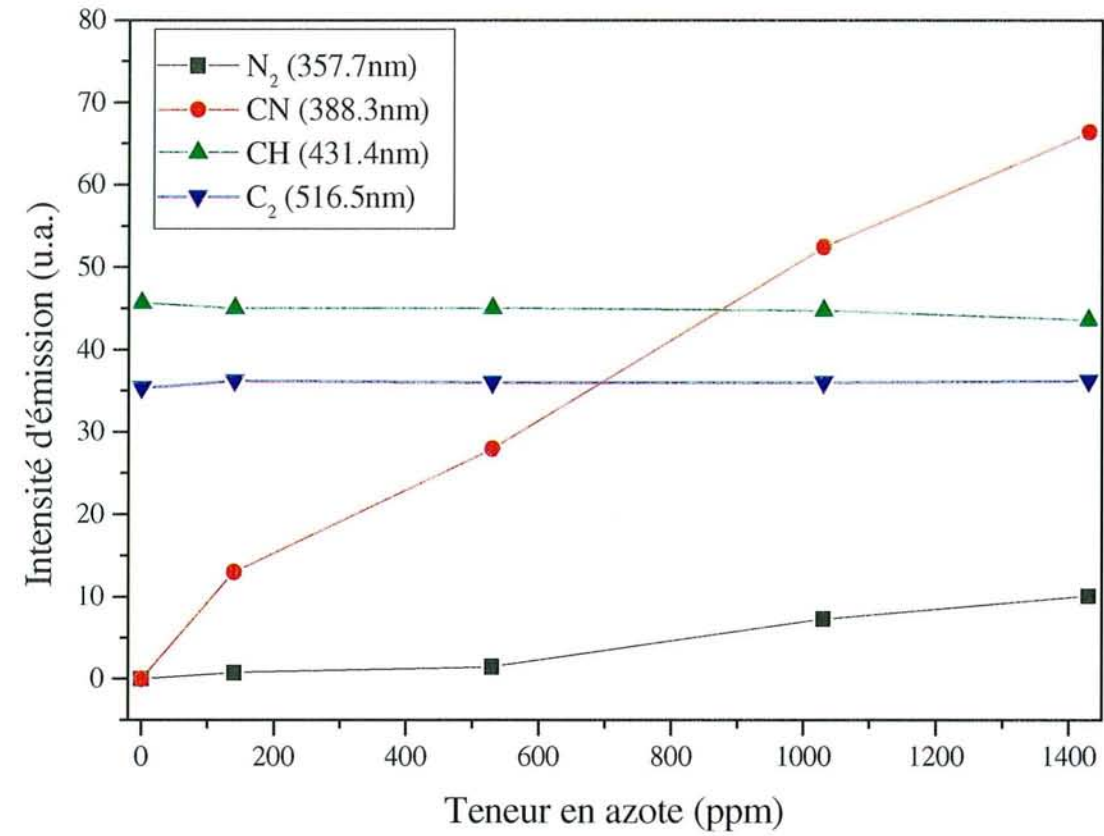


Figure V.40 : Evolution de l'intensité des raies caractéristiques du système C-H-N pour 1% de CH₄, en fonction de la teneur en azote.

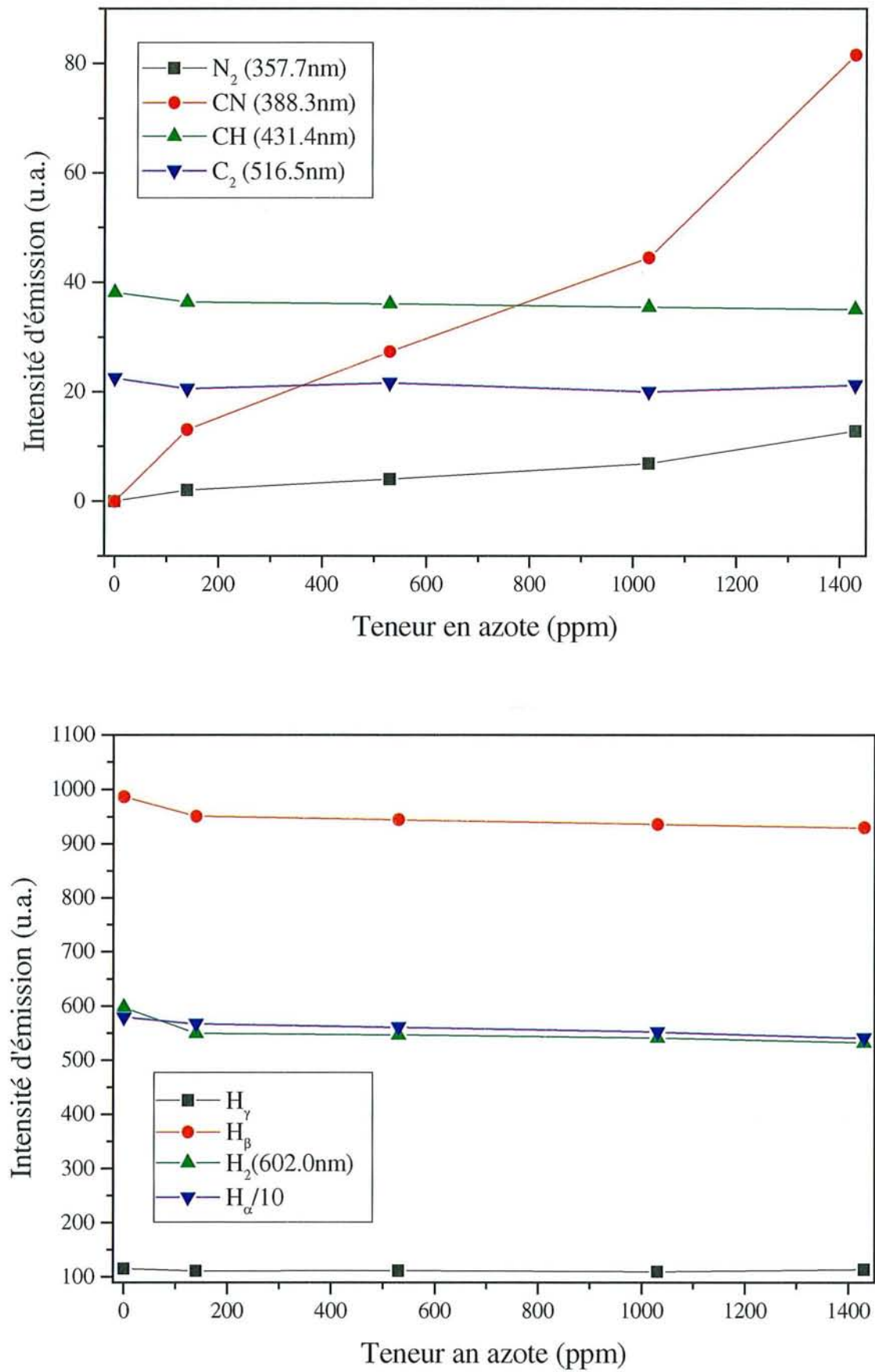


Figure V.41 : Evolution de l'intensité des raies caractéristiques du système C-H-N pour 0.5% de CH₄, en fonction de la teneur en azote.

1995a, Hong 1995b] suggèrent également que la formation de CN puisse être due à l'interaction de l'azote atomique avec la surface. Ainsi, les atomes d'azote joueraient le même rôle que l'hydrogène atomique en gravant les atomes de carbone à la surface du film, et en formant des espèces de type CN. Les radicaux de type CN peuvent donc être formés à la fois en surface du film et dans le volume du plasma.

Le fait que l'évolution de l'émission du plasma soit similaire pour les deux pourcentages de méthane alors que la qualité des films réalisés dans ces conditions évolue de manière opposée, suggère que les effets de l'azote sur la croissance de diamant dépendent fortement des conditions initiales de traitement, c'est-à-dire de la nature (morphologie globale, pureté) du dépôt. De plus, dans les deux cas, l'émission des espèces reconnues pour intervenir dans la croissance du diamant est faiblement modifiée par l'introduction d'azote. Ceci tend à montrer que l'influence de l'azote sur la croissance est moins un effet dans le volume du plasma qu'un effet au niveau de la surface, à moins que le radical CN, dont l'intensité d'émission augmente fortement avec la teneur en azote, ne soit une espèce déterminante dans le processus de croissance. Cependant, l'impossibilité de détecter et de suivre l'évolution des états radiatifs de l'azote atomique, qui est également une espèce susceptible d'intervenir dans la formation du film, limite notre champ d'interprétation.

V.2.3.2 Analyse résolue dans l'espace

Afin d'affiner l'étude de l'émission du plasma, une analyse résolue dans l'espace de l'émission des espèces supposées intervenir dans la croissance a été réalisée pour 1% de CH₄, en fonction de la teneur en azote. Les profils radiaux correspondent à un déplacement de la sonde optique, placée 10mm au-dessus du porte échantillon (position Z=0), selon une direction parallèle à la surface de l'échantillon. Les profils axiaux correspondent à un déplacement de la sonde optique, positionnée le long de l'axe de symétrie du réacteur (position X=0), selon une direction normale à la surface du porte échantillon.

Les profils radiaux des intensités d'émission de CH, C₂, CN et H_α en fonction de la teneur en azote sont présentés sur la figure V.42. La figure V.43 donne les profils axiaux pour les mêmes espèces.

La figure V.42 permet de vérifier que les profils des intensités étudiées présentent globalement une symétrie par rapport à l'axe du réacteur, ce qui confirme a priori la symétrie cylindrique du plasma. Nous voyons également que l'amplitude et la distribution des intensités de CH, C₂ et H_α ne sont pas notablement affectées par l'addition d'azote dans le mélange gazeux, ce qui est en accord

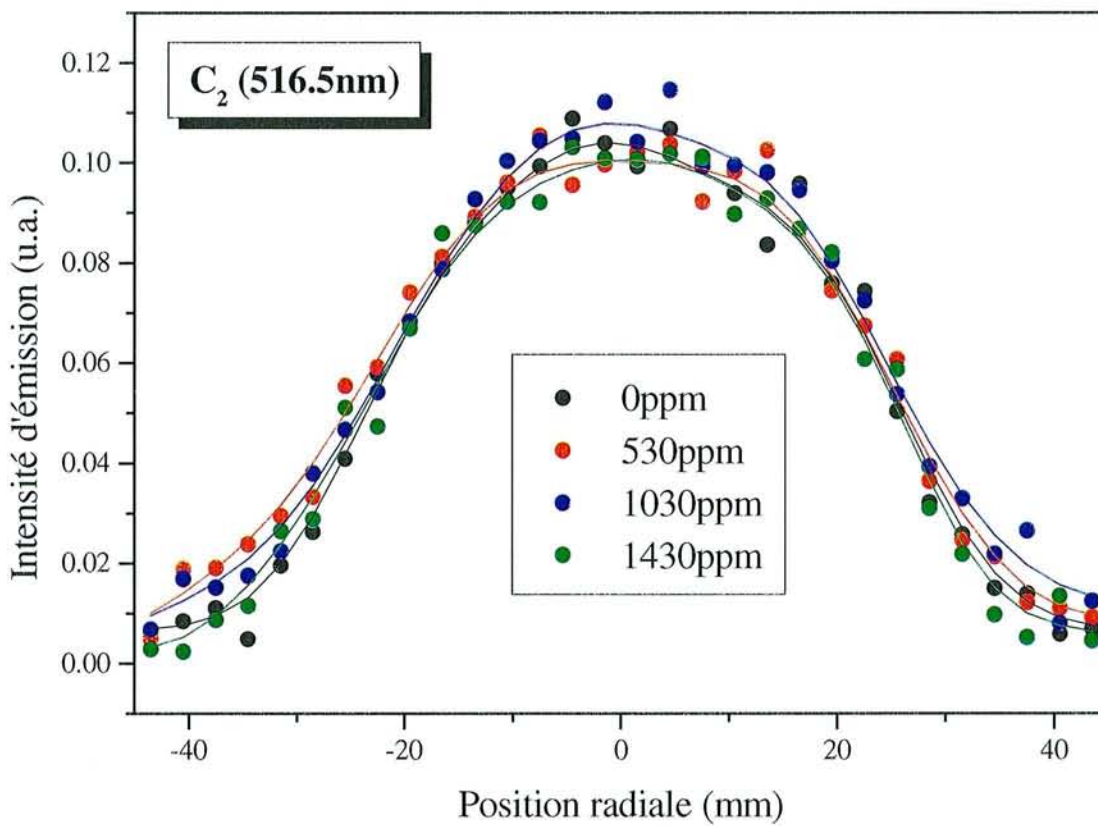
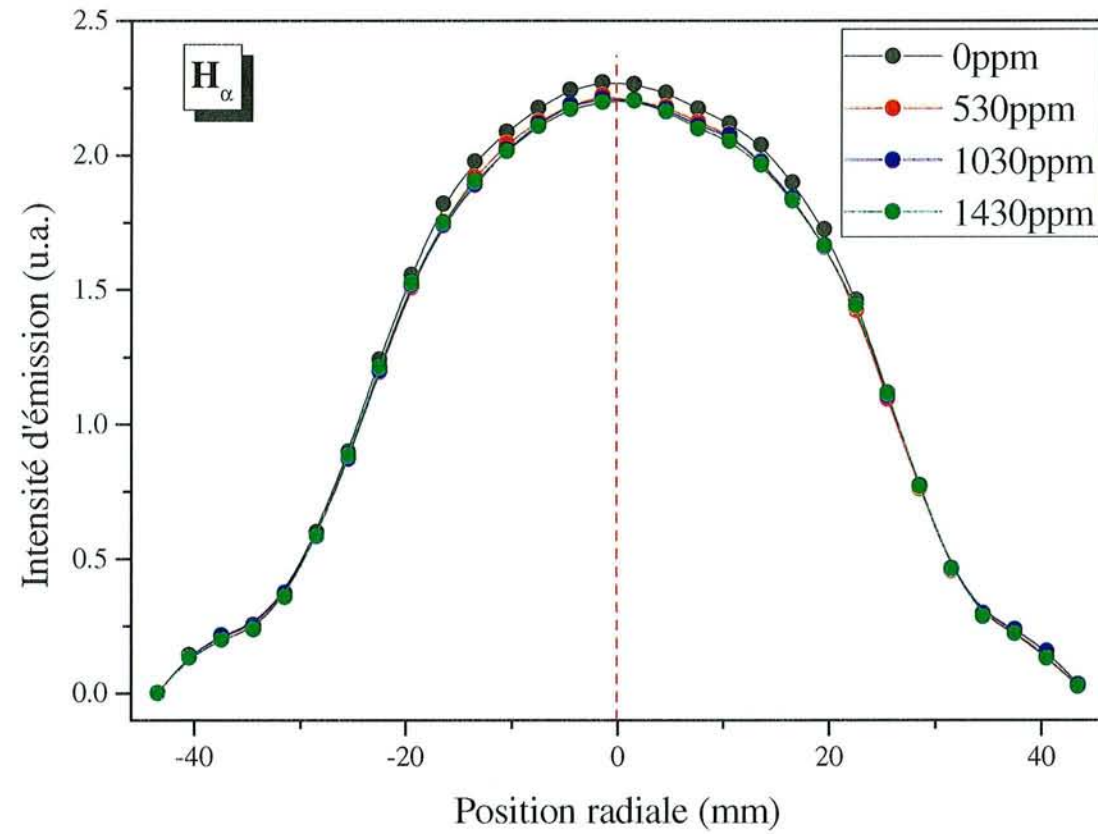


Figure V.42 : Profils radiaux des intensités des espèces CH, C₂, CN et H_α pour 1% de CH₄ et différentes teneurs en azote.

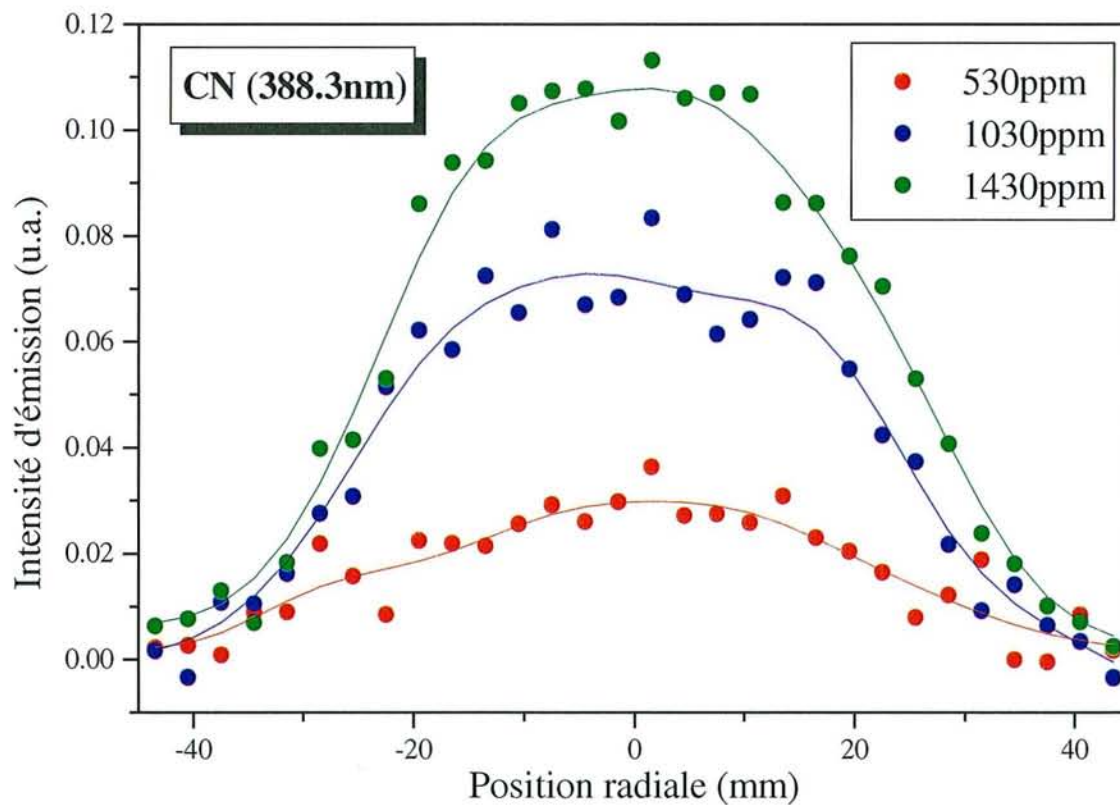
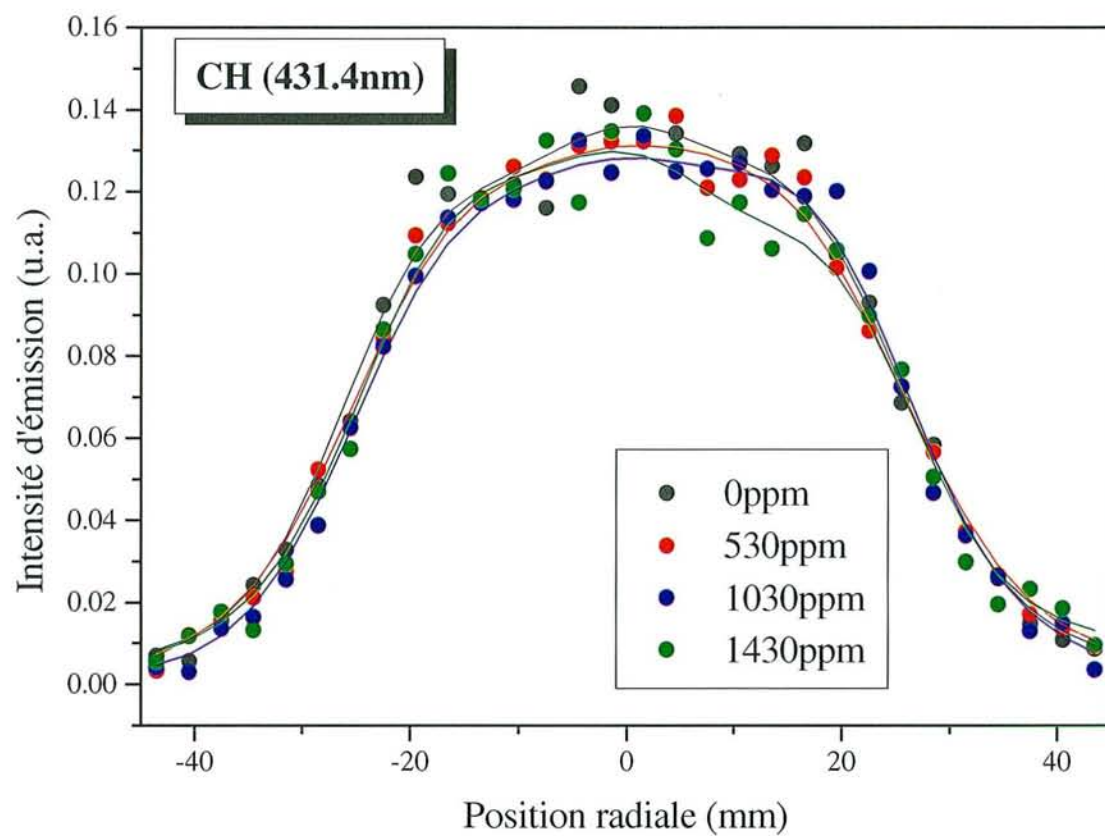


Figure V.42 (suite) : Profils radiaux des intensités des espèces CH, C₂, CN et H_α pour 1% de CH₄ et différentes teneurs en azote.

avec l'analyse globale présentée précédemment. En revanche, l'intensité d'émission du radical CN augmente considérablement avec la teneur en azote, en conservant la même distribution spatiale.

Les profils axiaux de la figure V.43 mettent également en évidence que l'amplitude et la distribution de l'intensité d'émission des espèces autres que CN restent inchangées pour les différentes teneurs en azote injectées. Seul le profil mesuré pour C₂ à 0ppm d'azote présente une distribution différente et des mesures complémentaires devraient permettre de clarifier l'origine de cette singularité. La position du maximum d'intensité est la même pour ces trois espèces et a été mesurée sur les profils de H_α à une distance de 16mm par rapport à la surface du substrat. Nous constatons de plus que les profils réalisés sont presque symétriques par rapport à cette position. Ceci montre que la distribution des intensités ainsi mesurée est peu affectée par la présence du porte échantillon et par la faible résolution de notre système de sondage optique, les espèces se répartissant suivant le profil du champ électrique [de Pouques 2000], et dont le maximum est éloigné de la surface de l'échantillon.

En revanche, les profils obtenus pour le radical CN en fonction de la teneur en azote diffèrent considérablement du comportement discuté ci-dessus. D'une part l'intensité collectée augmente avec la teneur en azote, ce qui va dans le sens des observations précédentes pour cette espèce et d'autre part, le maximum d'intensité est localisé à une distance de la surface comprise entre 11 et 14mm selon les profils. Compte tenu de la faible résolution de notre système optique qui ne permet pas d'analyser rigoureusement l'allure de l'intensité entre le maximum observé et le porte échantillon, cette localisation est significative d'une concentration plus importante de CN au voisinage du substrat. La mise en évidence de la distribution préférentielle de l'intensité d'émission de CN au voisinage du substrat par rapport aux autres espèces étudiées va dans le sens des observations reportées par T. Vandeveld et al. [Vandeveld 1997, Vandeveld 1999] qui ont montré que l'intensité de CN décroît avec la distance à la surface.

Cette localisation préférentielle de l'intensité collectée au niveau de la surface pourrait être due à une formation prédominante du radical CN au niveau de la surface par rapport au volume du plasma, résultant de la gravure des atomes de carbone par l'azote atomique. Cette hypothèse irait dans le sens des nombreux travaux qui attribuent à l'azote atomique un rôle de gravure des phases carbonées sp² et sp³ comparable à celui de l'hydrogène. Pourtant, il semble que cette hypothèse soit en contradiction avec l'importante germination secondaire qui apparaît notamment sur les faces {111} en présence d'azote. Par ailleurs, des études récentes menées au laboratoire [de Pouques 2000] ont montré que la présence d'un porte échantillon dans la décharge produit un gradient de température important, le porte échantillon ayant une température (700 à 1000°C) nettement inférieure à celle du gaz (2000 à 2500°C). Certaines espèces lourdes sont alors fortement sensibles à ce gradient de

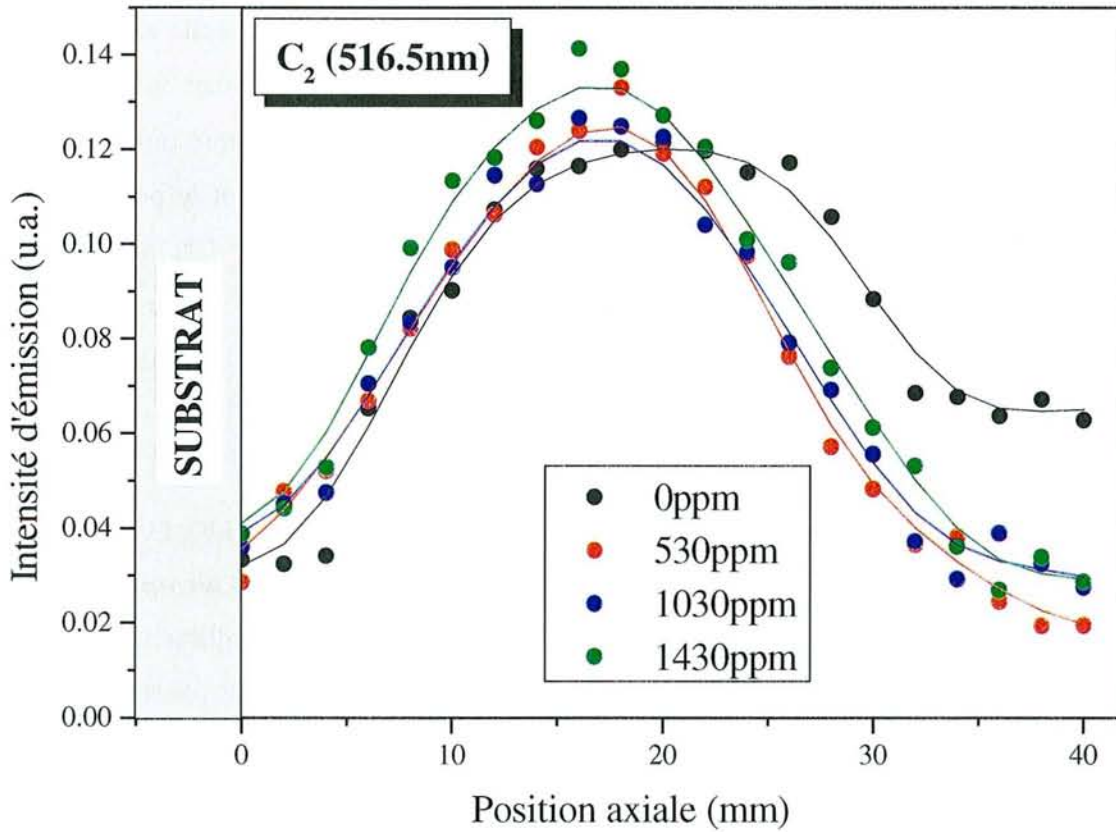
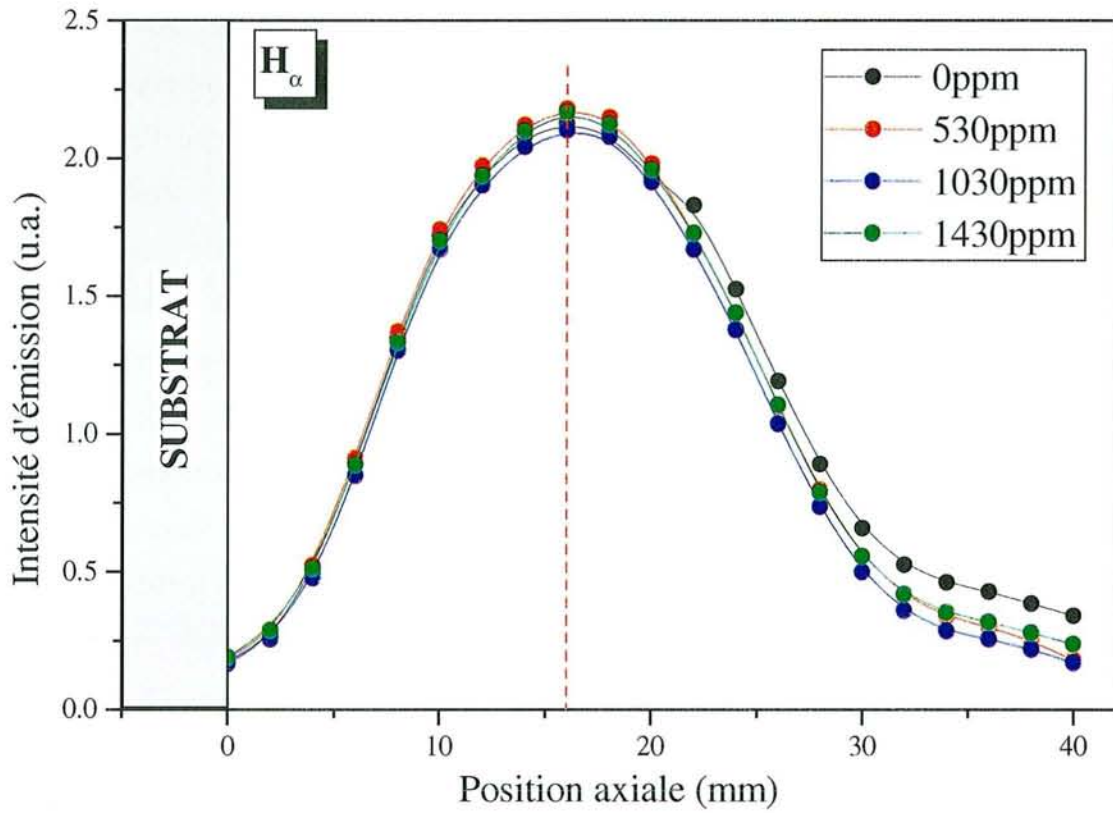


Figure V.43 : Profils axiaux des intensités des espèces CH, C₂, CN et H_α pour 1% de CH₄ et différentes teneurs en azote.

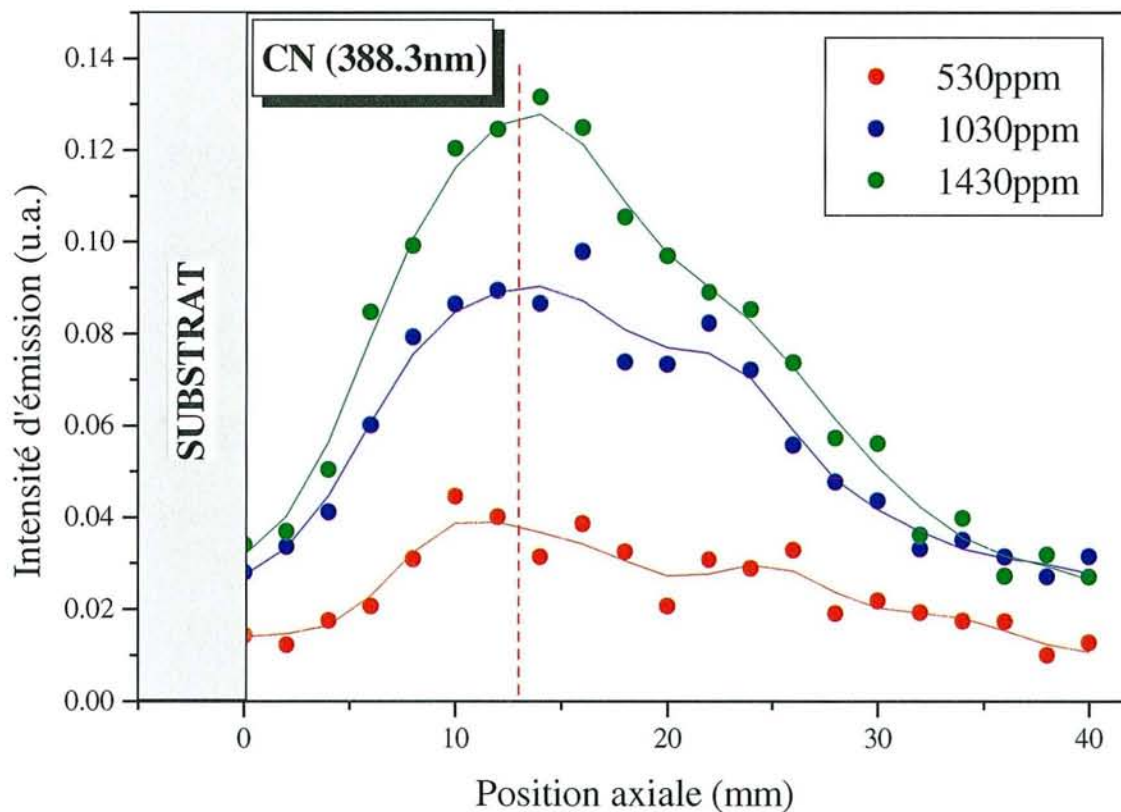
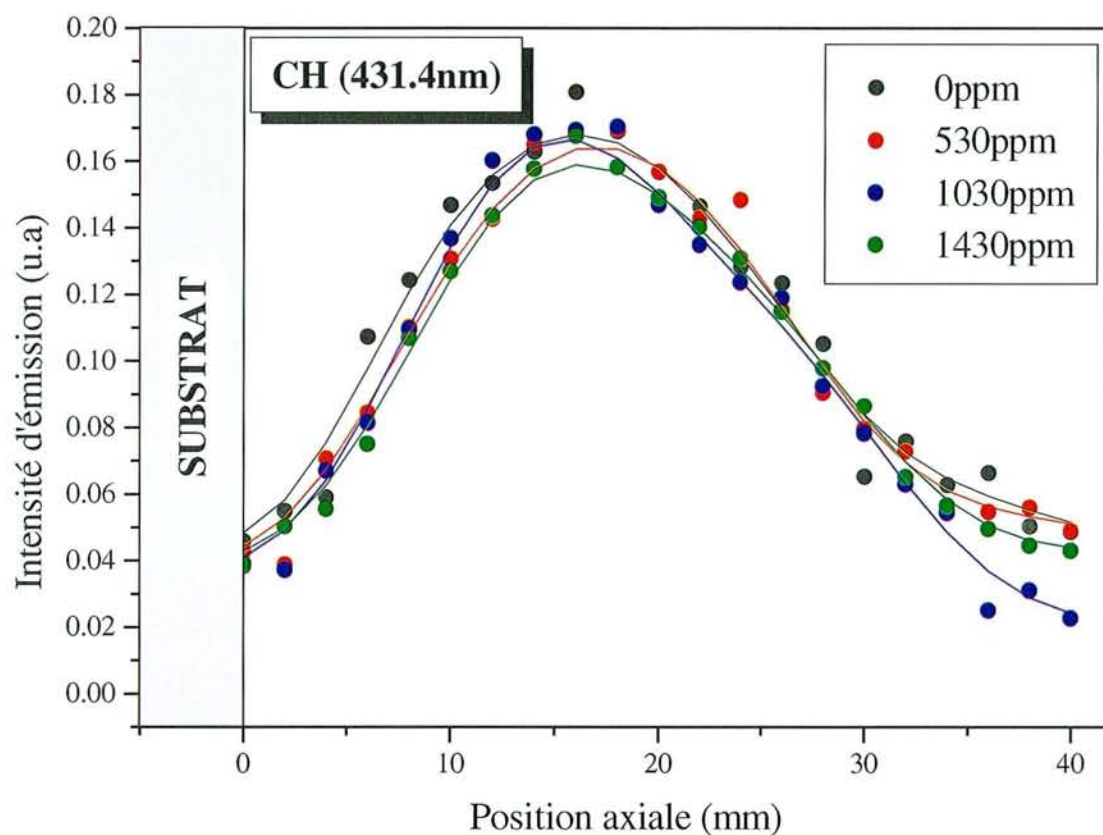


Figure V.43 (suite) : Profils axiaux des intensités des espèces CH, C₂, CN et H_α pour 1% de CH₄ et différentes teneurs en azote.

température et se répartissent de la manière suivante : haute température → faible densité locale, basse température → haute densité locale. Bien qu'étant formées dans le plasma, elles apparaissent donc au voisinage du porte échantillon qui agit comme un point froid en température par rapport au gaz.

Même si la validation de ce dernier mécanisme dans le cas de l'espèce CN nécessite des expériences complémentaires, celui-ci paraît satisfaisant pour expliquer la localisation de CN à proximité de la surface sans faire intervenir un phénomène de gravure qui semble contradictoire avec la piètre qualité cristalline des cristaux observés en début de croissance.

L'effet de l'addition d'azote sur la croissance de diamant pourrait ainsi résulter de l'interaction importante des radicaux de type CN avec la surface. En effet, un processus d'abstraction de l'hydrogène atomique au niveau de la surface, formant des sites vacants pour la croissance et conduisant à la formation de radicaux de type HCN, a par exemple déjà été supposé [Badzian 1993]. L'incorporation d'azote dans les films a de plus été corrélée à la présence des radicaux de type CN dans la phase gazeuse [Silva 1998]. En outre, l'effet du radical CN en tant que catalyseur pour les réactions chimiques se déroulant en surface du film a été supposé [Vandeveldde 1999].

Ainsi, la présence des radicaux de type CN, localisés préférentiellement à proximité de la surface, apparaît comme étant un des facteurs déterminant qui interviennent dans les mécanismes de croissance du diamant en relation avec l'addition d'azote dans le mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Il conviendra en particulier d'étudier son rôle potentiel dans les mécanismes conduisant à l'augmentation de la vitesse de croissance des plans (100), à l'apparition de la germination secondaire et à l'incorporation d'azote dans le film.

V.2.4 Conclusion

L'étude concernant la croissance de diamant en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$, destinée à rechercher les conditions de croissance favorables à la réalisation de films remplissant les conditions nécessaires pour une utilisation dans des filtres SAW, a été menée en parallèle suivant trois axes interdépendants :

- La mise en évidence et la compréhension des effets de l'azote sur la croissance du diamant
- La recherche des conditions optimales de croissance permettant de satisfaire les propriétés requises pour l'utilisation des dépôts dans des filtres SAW
- L'utilisation des techniques d'investigation optique in situ.

En ce qui concerne l'influence de l'azote sur la croissance de diamant, nous avons mis en évidence un certain nombre d'effets et de mécanismes intervenant dans le processus de dépôt pour nos conditions opératoires.

Ainsi, nous avons montré la propension de ce composé à favoriser la germination secondaire en particulier sur les faces {111} ainsi que la croissance des faces {100} dans la direction $\langle 100 \rangle$. Cette compétition mène, en ce qui concerne la qualité du film élaboré, à des résultats très différents selon les teneurs en méthane et en azote introduites dans le mélange gazeux. Ainsi, lorsque la germination secondaire est insuffisante, les effets sur la qualité des films sont peu importants. Lorsqu'elle devient assez importante, elle bloque en priorité la croissance des faces {111} alors que les faces {100} se développent rapidement, ce qui conduit à la formation d'un film de morphologie globale {100}{111} $\langle 100 \rangle$. Lorsqu'elle devient encore plus importante, les faces {111} disparaissent entièrement et les faces {100} sont consommées au profit de la germination secondaire.

En présence de germination secondaire, la croissance du diamant ne paraît plus être régie par le modèle de Wild qui considère le rapport de vitesse de croissance des plans (100) et (111). En effet, il semble que ce soit le rapport de stabilité des secteurs de croissance qui intervient alors dans le processus de croissance. Ces éléments, évoqués dans quelques études, permettent de comprendre le mode de formation d'une texture $\langle 100 \rangle$ avec des faces {100} coplanaires en surface.

Ainsi, la proportion de faces {100} par rapport à la germination secondaire conditionne l'apparition de la morphologie {100} $\langle 100 \rangle$, la qualité chimique évaluée par spectroscopie Raman, la rugosité de surface, la vitesse de croissance et les contraintes intrinsèques.

Finalement, l'introduction d'azote dans la phase gazeuse produit, dans les conditions favorables à l'apparition d'une morphologie {100} $\langle 100 \rangle$, une croissance fortement hétérogène du diamant. Celle-ci résulte de l'élimination progressive de la germination secondaire de la surface du film ainsi que de l'apparition rapide d'un axe de fibre.

En ce qui concerne l'amélioration de la qualité des films de diamant pour la réalisation de dispositifs SAW, nous avons montré que l'introduction d'azote dans le mélange gazeux répond en grande partie aux exigences de ce type d'application. Ainsi, pour des conditions opératoires optimisées, par rapport au mélange conventionnel et pour nos conditions de dépôt, l'addition d'azote

Augmente la vitesse de dépôt (facteur économique et technologique)

Limite la rugosité de surface même pour des films très épais, du fait de la morphologie {100} $\langle 100 \rangle$

Augmente la résistance de surface par un effet de compensation du dopage p du diamant

Les objectifs énoncés au début de notre étude sont donc atteints au moins qualitativement.

Au sujet de la technique d'investigation optique in situ par pyrométrie interférentielle, nous avons montré que si certains paramètres intervenant dans le modèle optique se révèlent difficiles à extraire de la courbe de température apparente, l'observation de l'évolution de la période des oscillations contient des informations relatives au mode de développement des cristaux et du film en cours de croissance. Nous avons ainsi corrélé les variations présentées par la période courte des oscillations, observées durant la croissance en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$, à une modification des propriétés morphologique, chimique, topographique et structurale du dépôt en cours de croissance, en raison de la croissance hétérogène induite par l'azote. Cette interprétation ouvre de nouvelles perspectives pour la pyrométrie interférentielle en tant que méthode d'investigation de la croissance ou de contrôle de procédé.

Finalement, la spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace a permis d'approcher les effets de l'addition d'azote dans la phase gazeuse. L'effet éventuel des radicaux de type CN dans le procédé de synthèse en présence d'azote a été supposé compte tenu de la distribution préférentielle de cette espèce au niveau du porte échantillon, de la forte augmentation de l'intensité d'émission avec la teneur en azote et des informations tirées de la littérature.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Afzal 1998] **A. Afzal, C.A. Rego, W. Ahmed, R.I. Cherry**, *Diam. Relat. Mater.*, 7 (1998) 1033.
- [Akkerman 1998] **Z.L. Akkerman, Y. Song, Z. Yin, F.W. Smith, R. Gat**, *Appl. Phys. Lett.*, 72 (1998) 903.
- [Asmussen 1999] **J. Asmussen, J. Mossbrucker, S. Khatami, W.S. Huang, B. Wright, V. Ayres**, *Diam. Relat. Mater.*, 8 (1999) 220.
- [Assouar 2001] **M.B. Assouar, F. Bénédic, O. Elmazria, M. Belmahi, R. Jiménez Riobóo, P. Alnot**, *Diam. Relat. Mater.*, 10 (2001) 677.
- [Badzian 1987] **A.R. Badzian**, *Adv. in X-ray Anal.*, 31 (1987) 113.
- [Badzian 1993] **A. Badzian, T. Badzian**, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 3432.
- [Barrat 1995] **S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, B. Weber**, *Thin Solid Films*, 263 (1995) 127.
- [Barrat 1999] **S. Barrat, G. Guillemot, L. Patte, E. Bauer-Grosse**, *Diam. Relat. Mater.*, 8 (1999) 150.
- [Bergmaier 1996] **A. Bergmaier, G. Dollinger, T. Faestermann, C.M. Frey, M. Ferguson, H. Güttler, G. Schulz, H. Willerscheid**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 995.
- [Boettger 1995] **E. Boettger, A. Bluhm, X. Jiang, L. Schäfer, C.-P. Klages**, *J. Appl. Phys.*, 77 (1995) 6332.
- [Borst 1995] **T.H. Borst, O. Weis**, *Diam. Relat. Mater.*, 4 (1995) 948.
- [Cao 1996] **G.Z. Cao, J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, W.A.L.M. Elst, L.J. Giling**, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 1357.
- [Chatei 1997a] **H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 107.
- [Chatei 1997b] **H. Chatei**, Thèse d'Etat, Université Mohamed Premier, Oujda, Maroc, (1997).
- [Collins 1996] **A.T. Collins**, *Ceram. Int.*, 22 (1996) 321.
- [de Natale 1991] **J.F. de Natale, A.B. Harker, J.F. Flintoff**, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 6456.
- [de Poucques 2000] **L. de Poucques**, Thèse de l'Université H. Poincaré - Nancy I, (2000).
- [Elmazria 2000] **O. Elmazria, J. Bougdira, H. Chatei, L. de Poucques, M. Rémy, P. Alnot**, *Thin Solid Films*, 374 (2000) 27.
- [Hong 1995a] **T.-M. Hong, S.-H. Chen, Y.-S. Chiou, C.-F. Chen**, *Appl. Phys. Lett.*, 67 (1995) 2149.

- [Hong 1995b] **T.-M. Hong, S.-H. Chen, Y.-S. Chiou, C.-F. Chen**, *Thin Solid Films*, 270 (1995) 148.
- [Jin 1994] **S. Jin, T.D. Moustakas**, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 403.
- [Kim 1998] **J.G. Kim, J. Yu**, *Mater. Sci. Eng. B*, 57 (1998) 24.
- [Lee 1997] **N. Lee, A. Bazian**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 130.
- [Locher 1993] **R. Locher, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Kohl, P. Koidl**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 1248.
- [Locher 1994] **R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl**, *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 34.
- [Mathis 1993a] **B.S. Mathis**, Thèse de l'Université de Grenoble, (1993).
- [Mathis 1993b] **B.S. Mathis, A.-M. Bonnot**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 718.
- [Mahalingam 1997] **P. Mahalingam, D.S. Dandy**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 1759.
- [Marinelli 1997] **M. Marinelli, A. Paoletti, A. Tucciarone, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, T. Nishino**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 717.
- [McNamara 1992] **K.M. McNamara, K.K. Gleason, D.J. Vestyck, J.E. Butler**, *Diam. Relat. Mater.*, 1 (1992) 1145.
- [Nørgård 1996] **C. Nørgård, A. Matthews**, *Diam. Relat. Mater.*, 5 (1996) 332.
- [Popovici 1996] **G. Popovici, G. Sokolina, T. Sung, M.A. Prelas, M.G. Ermakov, A.S. Vedenev**, *Thin Solid Films*, 279 (1996) 93.
- [Shang 2000] **N.G. Shang, C.S. Lee, Z.D. Lin, I. Bello, S.T. Lee**, *Diam. Relat. Mater.*, 9 (2000) 1388.
- [Sato 1990] **Y. Sato, C. Hata, M. Kamo**, "Formation and structural features of needle-like diamond", presented at Science and Technology of New Diamond, Japan, (1990).
- [Silva 1998] **F. Silva**, Thèse de l'Université Paris-Nord, (1998).
- [Stiegler 1999] **J. Stiegler, A. Bergmaier, J. Michler, S. Laufer, G. Dollinger, E. Blank**, *Thin Solid Films*, 352 (1999) 29.
- [van der Drift 1967] **A. van der Drift**, *Philips Res. Repts*, 22 (1967) 267.
- [Vandeveld 1996] **T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, L. Stals**, *Thin Solid Films*, 290-291 (1996) 143.
- [Vandeveld 1997] **T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, L. Stals**, *Thin Solid Films*, 308-309 (1997) 154.
- [Vandeveld 1999] **T. Vandeveld, T.D. Wu, C. Quaeys, J. Vlekken, M. D'Olieslaeger, L. Stals**, *Thin Solid Films*, 340 (1999) 159.

[Wild 1991] **C. Wild, W. Müller-Sebert, T. Eckermann, P. Koidl**, presented at Applications of Diamond Films and Related Materials, (1991).

[Wild 1993] **C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn**, *Diam. Relat. Mater.*, 2 (1993) 158.

[Windischmann 1991] **H. Windischmann, G.F. Epps, Y. Cong, R. W. Collins**, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991) 2231.

[Yin 1996a] **Z. Yin, H.S. Tan, F.W. Smith**, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 416 (1996) 205.

[Yin 1996b] **Z. Yin, H.S. Tan, F.W. Smith**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1996) 1490.

[Yin 1997] **Z. Yin, Z. Akkerman, B.X. Yang, F.W. Smith**, *Diam. Relat. Mater.*, 6 (1997) 153.

[Zhang 1999] **G.F. Zhang, D.S. Geng, Z.J. Yang**, *Surf. Coat. Technol.*, 122 (1999) 268.

[Zhu 1989] **W. Zhu, C.A. Randell, A.R. Badzian, R. Messier**, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7 (1989) 2315.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les objectifs de ce travail étaient l'optimisation des conditions de fonctionnement du nouveau réacteur de dépôt et la mise au point de techniques originales de contrôle optique in situ de la croissance du diamant et du plasma micro-onde, de même que la maîtrise de la nucléation du diamant et des conditions de dépôt, couplée avec l'élaboration et la caractérisation de films en vue d'application dans des filtres à ondes acoustiques de surface.

Un premier chapitre, nous a permis de rappeler quelques généralités concernant la croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur, en particulier à l'aide du procédé MPACVD. Une brève description des principaux types de réacteurs et des propriétés du mélange gazeux $\text{CH}_4\text{-H}_2$ communément utilisé, a permis de situer dans leur contexte les deux configurations expérimentales utilisées au laboratoire. Les concepts fondamentaux relatifs à la formation de films de diamant ont été introduits par une description détaillée des différentes phases de croissance, depuis l'étape de germination jusqu'à la réalisation de films continus et texturés, en passant par le développement des monocristaux. Les applications potentielles du diamant CVD ont été présentées, et plus particulièrement leur implication possible dans la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface haute fréquence. Les principales propriétés requises des films de diamant pour une telle utilisation ont ainsi pu être dégagées.

Ces divers éléments nous ont permis d'introduire clairement les différents objectifs scientifiques et contextuels relatifs à notre travail.

Le second chapitre a été consacré dans un premier temps à la description du nouveau réacteur de dépôt, confectionné en grande partie au laboratoire grâce à des collaborations externes. Nous avons fait état des difficultés rencontrées pour sa mise en service et nous avons décrit les solutions apportées au cours de notre étude afin de les surmonter. Ces améliorations ont contribué notamment au contrôle des impuretés présentes dans le mélange gazeux, à l'amélioration des conditions de stabilité du plasma à moyenne puissance et au contrôle et à la reproductibilité des conditions opératoires. De plus, un système de sécurité a été élaboré afin de rendre possible la réalisation de dépôts sur de longues périodes en l'absence de surveillance de l'opérateur. Ces différents éléments assurent aujourd'hui la parfaite maîtrise des conditions de dépôt dans le nouveau réacteur. Par ailleurs, des perspectives ont été ouvertes quant à l'étude de la croissance de diamant à forte puissance et à la mise en œuvre de la nucléation assistée par polarisation.

Dans une seconde partie, nous avons présenté les caractéristiques du réacteur MPACVD

tubulaire utilisé durant notre travail de thèse pour l'étude de la préparation ex situ du substrat de silicium.

Enfin, les différentes techniques de caractérisation de surface mises en œuvre au cours de notre étude ont été présentées. Leur variété montre une volonté de diversification et de perfectionnement de l'équipe « plasmas réactifs et applications » en matière d'analyse de matériaux et plus particulièrement des films de diamant, auxquels notre travail a contribué par l'utilisation de techniques peu ou pas employées jusqu'alors, telles que la microscopie à force atomique, la profilométrie et la diffraction des rayons X.

Le chapitre III a été consacré aux techniques d'investigation optique in situ mises au point et utilisées durant notre étude.

Dans un premier temps nous avons modélisé le comportement oscillatoire, observé durant la croissance de diamant, de la température de surface mesurée par un capteur de radiations tel qu'un pyromètre. Adapté à notre configuration expérimentale, c'est-à-dire à un pyromètre infrarouge bichromatique sous incidence oblique, ce modèle indirect se révèle d'un intérêt de premier ordre pour l'estimation de paramètres physiques et cinétiques, à partir de la courbe de température apparente du système film de diamant/substrat de silicium, mesurée durant la synthèse. L'indice de réfraction complexe du film déposé et du substrat utilisé, ainsi que le temps d'incubation, la température réelle du système et la vitesse de croissance, peuvent ainsi être appréciés par une analyse judicieuse de la courbe de température fournie par le pyromètre. A cette fin une procédure rigoureuse de détermination des paramètres a été élaborée. En outre, les variations d'émissivité et de réflectivité du système peuvent être appréhendées. Une étude théorique ainsi que la confrontation du modèle et de la procédure de détermination des paramètres à un exemple expérimental ont permis une validation qualitative de la méthode proposée. Aussi, les valeurs des paramètres doivent pouvoir être mises en relation avec les conditions opératoires, les propriétés du film et du substrat et les mécanismes de croissance, ce dernier point n'étant accessible que par un suivi in situ de la croissance.

Dans un deuxième temps nous avons présenté les fondements de l'analyse du plasma par spectroscopie optique d'émission et fait le bilan des espèces caractéristiques des plasmas de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ et $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$. Le dispositif expérimental utilisé a été décrit et une attention particulière a été portée sur le système mis au point au cours de nos travaux et permettant une analyse du plasma résolue dans l'espace.

Le quatrième chapitre a été consacré aux études préliminaires menées sur la croissance du diamant CVD.

Une première partie a été consacrée à la préparation ex situ des substrats de silicium dans le but

de favoriser la nucléation et l'hétéroépitaxie du diamant sur la surface. Nous avons vu que l'abrasion ultrasonique du silicium dans une poudre de diamant d'une taille de grains de $40\mu\text{m}$ induit une topographie et une implantation de fragments de poudre qui permet d'obtenir une densité de nucléation entraînant la formation rapide d'un film continu, homogène et de rugosité modérée. Le traitement chimique de passivation du silicium n'a en revanche pas permis d'obtenir ni des films continus ni des cristaux en relation d'épitaxie avec le substrat lorsque qu'il n'est pas suivi par un traitement mécanique du substrat. Couplé avec l'abrasion ultrasonique, il permet l'élaboration de films de très bonne qualité chimique au moins pour les premières heures de dépôt, et d'une rugosité à peine plus importante qu'en l'absence de ce traitement. Il pourra donc être maintenu pour la réalisation de couches minces avec des objectifs scientifiques ou technologiques spécifiques.

La seconde partie de ce chapitre a été dédiée aux premières expériences menées dans le nouveau réacteur de dépôt, leur objectif initial étant l'étude de l'influence de la composition gazeuse du plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sur la qualité des films obtenus. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'extrême nécessité de contrôler parfaitement le vide résiduel caractéristique du taux de fuite, en raison de la forte influence de l'azote pouvant provenir de l'atmosphère sur la croissance de diamant CVD. Nous avons pu voir que dans des conditions de vide limite optimisées, une trop forte augmentation de la teneur en méthane est défavorable à la croissance de diamant de bonne qualité cristalline et chimique, au profit de l'apparition des phases non-diamant. Cette étude a ainsi permis de dégager des conditions opératoires favorables à l'élaboration de couches de diamant avec des propriétés satisfaisantes en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2$, avec ou sans addition d'azote.

Le dernier chapitre a porté sur l'élaboration de films de diamant en vue d'applications dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface.

Une première partie a été consacrée à l'étude de l'influence du temps de synthèse sur les propriétés des films. Nous avons mis en évidence que l'accroissement de l'épaisseur provoque l'augmentation de la taille des structures émergentes, ce qui conduit en l'absence d'une texture adéquate à l'augmentation de la rugosité. Par ailleurs, la qualité chimique reste inchangée et la résistance de surface augmente en raison de la diminution de l'influence du substrat sur les caractéristiques électriques mesurées. Cependant, les propriétés des films élaborés dans ces conditions opératoires sont insuffisantes pour les applications visées. Une première étude par pyrométrie interférentielle a permis de montrer l'intérêt de cette technique pour contrôler la croissance et les difficultés liées à la détermination des paramètres à partir de la courbe de température apparente. L'étude de la variation de la période des oscillations a permis d'introduire la notion de croissance hétérogène du diamant en liant ces variations aux fluctuations de l'indice de réfraction du film élaboré.

L'étude de la croissance de diamant en plasma $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ a permis de montrer l'influence de

l'azote sur la croissance de diamant. Ainsi, nous avons vu que son action sur la qualité des films dépend fortement de la teneur en méthane. Sa contribution à l'apparition de la germination secondaire qui inhibe le développement des faces $\{111\}$ au profit de la croissance des faces $\{100\}$ selon la direction $\langle 100 \rangle$ a été décrite. Dans des conditions favorables, l'addition d'azote permet de faire apparaître une morphologie $\{100\}\langle 100 \rangle$, d'augmenter la vitesse de croissance, de limiter la rugosité de surface et d'augmenter la qualité chimique globale des films. La résistance de surface des films est également accrue en raison de l'incorporation d'azote provenant de la phase gazeuse, qui conduit à la compensation du dopage p du diamant. Nous avons montré que ces améliorations satisfont en partie les objectifs de cette étude, liés à la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface à base de films de diamant. Les mécanismes de croissance hétérogène du diamant résultant de l'addition d'azote dans le mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ont été décrits en relation avec l'apparition de la germination secondaire et le développement des faces $\{100\}$. Les fortes variations de la période des oscillations de la température apparente observées durant la synthèse ont été corrélées avec l'évolution rapide des propriétés du dépôt, résultant de la croissance hétérogène due aux effets de l'azote. Le rôle éventuel des radicaux de type CN dans le processus de synthèse du diamant en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ a été discuté au regard des investigations menées par spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace.

Les perspectives de ce travail concernent dans un premier temps les moyens d'investigation optiques in situ que nous avons employés.

En effet, au cours de notre étude, nous avons vu que la modélisation de la température mesurée par le pyromètre pouvait être améliorée en introduisant une théorie des milieux effectifs, afin notamment de tenir compte des premières étapes de croissance (germination et développement des cristaux isolés avant coalescence) et de la rugosité des interfaces séparant les trois milieux. Nous pouvons ainsi espérer écrire un modèle plus proche de la réalité des phénomènes liés à la croissance. D'autre part, dans le cas de la croissance de diamant en présence d'azote, un modèle à plusieurs couches permettant de modéliser le gradient d'indice qui semble exister au sein des films permettrait d'approfondir les mécanismes mis en jeu dans ce que nous avons qualifié de croissance hétérogène. De plus, les futures investigations devront porter sur l'élaboration de méthodes efficaces permettant la détermination rigoureuse des paramètres fondamentaux qui interviennent dans le modèle, à partir de la courbe expérimentale de température apparente. Une étude systématique, expérimentale et théorique, de l'influence des paramètres sur le signal collecté devra être entreprise, en parallèle avec une étude analytique poussée de la fonction de température apparente.

La technique de spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace peut être également améliorée, notamment au niveau du traitement des données. Ainsi, afin d'obtenir les intensités d'émission radiales du plasma à partir des profils radiaux expérimentaux intégrés, un algorithme de

type inversion d'Abel peut être envisagé grâce à la symétrie cylindrique du plasma. La prise en compte de la résolution du système optique, ainsi que de l'émission du porte échantillon semble également s'imposer, afin d'établir de manière plus précise le comportement des intensités d'émission en particulier au voisinage du porte échantillon. Enfin, le dispositif expérimental de spectroscopie (sonde optique) doit être perfectionné pour améliorer la résolution obtenue, en conservant un rapport signal sur bruit favorable à l'acquisition des données.

Dans un deuxième temps, l'étude de l'effet de l'addition d'azote dans le mélange conventionnel $\text{CH}_4\text{-H}_2$ peut être poursuivie. Il semble que l'exploration de nouvelles conditions opératoires (composition gazeuse, puissance injectée, température de surface, pression totale) puisse se révéler nécessaire afin de trouver de nouvelles conditions permettant d'obtenir une morphologie globale du type $\{100\}\langle 100\rangle$ avec des vitesses de croissance plus élevées. Le nouveau système de couplage de puissance, ainsi que le porte échantillon refroidi, pourront être mis à profit afin de rendre possible l'augmentation de la puissance micro-onde. Des investigations supplémentaires doivent également être entreprises en ce qui concerne l'analyse quantitative de l'incorporation d'azote dans le matériau, car nous avons vu qu'elle influence fortement les caractéristiques électriques des films déposés. L'étude approfondie du plasma à l'aide de la spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace et d'autres techniques de diagnostic (fluorescence induite par laser) devraient permettre d'affiner la compréhension du rôle des différentes espèces et notamment des radicaux azotés dans les mécanismes de croissance.

Dans le cas de la morphologie globale $\{100\}\langle 100\rangle$ obtenue grâce à l'ajout d'azote dans le mélange gazeux, la nucléation assistée par polarisation (procédé BEN) devrait rendre possible l'hétéroépitaxie des cristaux de diamant sur le substrat et de ce fait l'orientation azimutale de ceux-ci. Des films de diamant texturés et hautement orientés pourront alors être obtenus avec des propriétés cristallines plus proches de la qualité monocristalline. D'une manière générale, cette technique peut également se substituer à la préparation ex situ des substrats pour l'obtention d'une densité de nucléation élevée, plus homogène et plus reproductible.

En ce qui concerne l'utilisation possible des films de diamant dans des filtres à ondes acoustiques de surface, les futurs travaux devront porter essentiellement sur la diminution de la rugosité de surface des films de diamant synthétisés et sur l'obtention de films épais, en relation avec l'étude de l'addition d'azote et le procédé BEN. Une réduction de la largeur et de l'espacement des électrodes constituant les IDTs peut être également envisagée, afin de requérir des films de diamant moins épais (facteur économique) et donc de rugosité limitée (facteur technologique).

ANNEXE

*Expression des coefficients intervenant
dans les réflectivités s et p*

A.1 REFLECTIVITE POUR LA COMPOSANTE S DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE INCIDENTE

$$R_{\lambda}^{s,sys} = \frac{(X_s^2 + Y_s^2)\exp(v_2\eta_{\lambda}) + (Z_s^2 + W_s^2)\exp(-v_2\eta_{\lambda}) + A_s \cos(u_2\eta_{\lambda}) + B_s \sin(u_2\eta_{\lambda})}{\exp(v_2\eta_{\lambda}) + (X_s^2 + Y_s^2)(Z_s^2 + W_s^2)\exp(-v_2\eta_{\lambda}) + C_s \cos(u_2\eta_{\lambda}) + D_s \sin(u_2\eta_{\lambda})}$$

avec

$$X_s = \frac{n_1^2 \cos^2 \theta_1 - u_2^2 - v_2^2}{(n_1 \cos \theta_1 + u_2)^2 + v_2^2} \quad \text{et} \quad Y_s = \frac{-2n_1 \cos \theta_1 v_2}{(n_1 \cos \theta_1 + u_2)^2 + v_2^2}$$

$$Z_s = \frac{u_2^2 - u_3^2 + v_2^2 - v_3^2}{(u_2 + u_3)^2 + (v_2 + v_3)^2} \quad \text{et} \quad W_s = \frac{2(u_3 v_2 - u_2 v_3)}{(u_2 + u_3)^2 + (v_2 + v_3)^2}$$

$$A_s = 2(X_s Z_s + Y_s W_s) \quad \text{et} \quad B_s = 2(Y_s Z_s - X_s W_s)$$

$$C_s = 2(X_s Z_s - Y_s W_s) \quad \text{et} \quad D_s = -2(X_s W_s + Y_s Z_s)$$

A.2 REFLECTIVITE POUR LA COMPOSANTE P DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE INCIDENTE

$$R_{\lambda}^{p,sys} = \frac{(X_p^2 + Y_p^2)\exp(v_2\eta_{\lambda}) + (Z_p^2 + W_p^2)\exp(-v_2\eta_{\lambda}) + A_p \cos(u_2\eta_{\lambda}) + B_p \sin(u_2\eta_{\lambda})}{\exp(v_2\eta_{\lambda}) + (X_p^2 + Y_p^2)(Z_p^2 + W_p^2)\exp(-v_2\eta_{\lambda}) + C_p \cos(u_2\eta_{\lambda}) + D_p \sin(u_2\eta_{\lambda})}$$

avec

$$X_p = \frac{-n_1^2(u_2^2 + v_2^2) + (1 + \kappa_2^2)^2 n_2^4 \cos^2 \theta_1}{(n_1 v_2 + 2\kappa_2 n_2^2 \cos \theta_1)^2 + (n_1 u_2 + (1 - \kappa_2^2) n_2^2 \cos \theta_1)^2}$$

et

$$Y_p = \frac{2n_1 n_2^2 \cos \theta_1 (2\kappa_2 u_2 + (\kappa_2^2 - 1)v_2)}{(n_1 v_2 + 2\kappa_2 n_2^2 \cos \theta_1)^2 + (n_1 u_2 + (1 - \kappa_2^2) n_2^2 \cos \theta_1)^2}$$

$$Z_p = \frac{(1 + \kappa_3^2)^2 n_3^4 (u_2^2 + v_2^2) - (1 + \kappa_2^2)^2 n_2^4 (u_3^2 + v_3^2)}{(n_3^2 (u_2 - \kappa_3^2 u_2 - 2\kappa_3 v_2) + n_2^2 (u_3 - \kappa_2^2 u_3 - 2\kappa_2 v_3))^2 + (n_3^2 (2\kappa_3 u_2 + v_2 - \kappa_3^2 v_2) + n_2^2 (2\kappa_2 u_3 + v_3 - \kappa_2^2 v_3))^2}$$

et

$$Wp = \frac{2n_2^2 n_3^2 (-2(\kappa_2 - \kappa_3)(1 + \kappa_2 \kappa_3)u_2 u_3 + (1 + \kappa_2(\kappa_3 - 1) + \kappa_3)(1 + \kappa_2 + (\kappa_2 - 1)\kappa_3)u_3 v_2)}{(n_3^2(u_2 - \kappa_3^2 u_2 - 2\kappa_3 v_2) + n_2^2(u_3 - \kappa_2^2 u_3 - 2\kappa_2 v_3))^2 + (n_3^2(2\kappa_3 u_2 + v_2 - \kappa_3^2 v_2) + n_2^2(2\kappa_2 u_3 + v_3 - \kappa_2^2 v_3))^2}$$

$$\frac{2n_2^2 n_3^2 ((1 + \kappa_2(\kappa_3 - 1) + \kappa_3)(1 + \kappa_2 + (\kappa_2 - 1)\kappa_3)u_2 + 2(\kappa_2 - \kappa_3)(1 + \kappa_2 \kappa_3)v_2)v_3}{(n_3^2(u_2 - \kappa_3^2 u_2 - 2\kappa_3 v_2) + n_2^2(u_3 - \kappa_2^2 u_3 - 2\kappa_2 v_3))^2 + (n_3^2(2\kappa_3 u_2 + v_2 - \kappa_3^2 v_2) + n_2^2(2\kappa_2 u_3 + v_3 - \kappa_2^2 v_3))^2}$$

$$Ap = 2(XpZp + YpWp) \text{ et } Bp = 2(YpZp - XpWp)$$

$$Cp = 2(XpZp - YpWp) \text{ et } Dp = -2(XpWp + YpZp)$$

Résumé :

Les objectifs de ce travail de thèse étaient l'étude et le contrôle du procédé de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD). Il s'agissait d'optimiser les conditions de fonctionnement d'un réacteur de dépôt de conception originale, de développer et de mettre en œuvre des techniques d'analyse optique in situ du plasma et de la surface, et d'étudier et de maîtriser les mécanismes de nucléation et de croissance du diamant, afin d'obtenir des films présentant les propriétés requises en vue de leur intégration dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW), à savoir une épaisseur suffisante, une très faible rugosité et une résistance électrique de surface élevée. Les conditions de fonctionnement du réacteur de synthèse ont été améliorées et contrôlées, et un système de surveillance électronique permettant de sécuriser son utilisation a été mis au point. Une méthode d'analyse optique in situ des surfaces en temps réel par pyrométrie interférentielle (IP), reposant sur la modélisation des variations d'émissivité du système film/substrat durant la synthèse, a été développée. Elle rend possible l'estimation de certains paramètres physiques et cinétiques : indice de réfraction complexe du film et du substrat, temps d'incubation, température réelle du système et vitesse de croissance du film. Le dispositif conçu pour l'étude du plasma est un système d'analyse par spectroscopie optique d'émission résolue dans l'espace (SROES) qui permet de réaliser des profils radiaux et axiaux ou des cartographies 2D de l'intensité d'émission des espèces radiatives caractéristiques du plasma. Des études préliminaires ont permis d'élaborer des protocoles de traitements mécanique et chimique du substrat de silicium favorisant la germination du diamant et la formation rapide d'un film continu, homogène, peu rugueux et de très bonne qualité chimique. Elles ont par ailleurs mis en évidence les effets de la qualité du vide résiduel et des concentrations gazeuses sur la qualité des films obtenus en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2$. L'étude de l'influence du temps de synthèse sur les propriétés des films pour ce mélange gazeux a montré que l'accroissement de l'épaisseur provoque, à qualité chimique constante, une augmentation de la résistance de surface ainsi qu'un accroissement important de la rugosité en l'absence d'une morphologie de surface adéquate, ce dernier point étant très préjudiciable pour les filtres SAW. Les investigations menées en plasma de mélange $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ ont mis en exergue les effets de l'addition d'azote, en particulier sa capacité à promouvoir la formation de germination secondaire et le développement des faces $\{100\}$, donnant lieu à des phénomènes de croissance hétérogène mis en évidence par IP. Dans certaines conditions, l'ajout d'azote induit alors un optimum de vitesse de croissance, de résistance de surface et de qualité chimique, ainsi que l'apparition d'une morphologie globale $\{100\}\langle 100 \rangle$ propice à la limitation de rugosité. Ces conditions optimales pourront donc être mises à profit pour les applications envisagées. En outre, le rôle éventuel des radicaux de type CN dans les mécanismes de croissance a été discuté au regard des mesures effectuées par SROES.

Mots clés : Diamant, Films minces, Dépôt chimique en phase vapeur, Plasma micro-onde, Diagnostic in situ, Pyrométrie interférentielle, Spectroscopie optique d'émission, Caractérisations de surface

Abstract:

The aims of this work were to study and to control the microwave plasma assisted chemical vapour deposition (MPACVD) process used for diamond deposition. It concerned the optimisation of an original building reactor, the development of in situ optical analysis techniques for surface and plasma diagnostic, and the study and the control of the diamond nucleation and growth in order to satisfy the properties required for the diamond film integration in surface acoustic wave (SAW) devices. Thus, the diamond films have to be sufficiently thick and smooth and should have a high surface electrical resistance. The reactor operating conditions were then improved and mastered, and an electrical surveillance system was conceived to secure the experimental set-up during deposition. The method chosen and developed for surface in situ real time optical analysis is the interferential pyrometry (IP), based on the modelling of the film/substrate emissivity variations during growth. This technique permits the estimation of several physical and kinetic parameters: the film and substrate complex refractive index, the incubation time, the system real temperature and the film growth rate. The apparatus built for plasma study is a space resolved optical emission spectroscopy system (SROES) allowing us to carry out axial and radial profiles or 2D cartography of the radiative species' emission intensity. Preliminary investigations had been conducted and had permitted to find mechanical and chemical silicon substrate treatments able to enhance diamond nucleation and to promote a rapid formation of continuous, homogeneous and smooth diamond films with high purity degree. In addition, these studies brought out the effects of the residual pressure and of the gas ratios on the films deposited in $\text{CH}_4\text{-H}_2$ gas mixture discharge. The study of the influence of the deposition time revealed that when the thickness is increased, the chemical quality remains unchanged and the surface resistance and roughness increase owing to the random surface global morphology, this latest point being very unfavourable for SAW filter design. The investigations performed in the $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ gas mixture clarified the nitrogen addition effects, particularly its capability to promote the secondary germination formation and the $\{100\}$ faces development, which induce heterogeneous growth phenomena as shown using IP analysis. For specific conditions, nitrogen addition leads then to growth rate, electrical resistance and chemical quality optimum, as well as to the emergence of $\{100\}\langle 100 \rangle$ global morphology, advantageous for limiting the surface roughness. These particular optimal conditions could then be kept in order to synthesise diamond films for SAW filters. Moreover, the role in growth mechanisms of plasma radicals such as CN has been discussed in regard to SROES measurements.

Keywords: Diamond, Thin films, Chemical vapour deposition, Microwave plasma, In situ diagnostic, Interferential pyrometry, Optical emission spectroscopy, Surface characterisations