



HAL
open science

Synthèse de films minces de CNx et de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde et par dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive

Ahoutou Paul Kouakou

► **To cite this version:**

Ahoutou Paul Kouakou. Synthèse de films minces de CNx et de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde et par dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10018 . tel-01748326

HAL Id: tel-01748326

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748326v1>

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>

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de Nancy Université, Université Henri Poincaré, Nancy-I

Spécialité : Plasma Optique Electronique et Microsystèmes

Par **Ahoutou Paul KOUAKOU**

**Synthèse de films minces de CN. et de SiCN
par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde et
par dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive**

Soutenue le 30 mai 2008

Membres du jury :

Rapporteurs :	M ^{me} . A. Fernandez	Professeur à l'Institut des matériaux de Sevilla-Espagne
	M. M. A. Djouadi	Professeur à l'Université de Nantes-France
Examineurs :	M. M. Belmahi	Professeur à Nancy Université-France (Directeur de thèse)
	M. H. N. Migeon	Professeur au Centre de Recherche Gabriel Lippmann-Luxembourg (Directeur de thèse)
	M. J. Bougdira	Professeur à Nancy Université-France
	M. P. Choquet	Docteur au Centre de Recherche Gabriel Lippmann-Luxembourg
Invités :	M ^{me} . V. Hody	Docteur au Centre de Recherche Gabriel Lippmann-Luxembourg
	M. M. Rémy	Directeur de recherche au CNRS, Président de la Société Française du vide-France

À mes parents et à tous mes ami(e)s en Côte d'Ivoire.

Remerciements

Cette thèse est en partie financée par le Fond National de la Recherche (FNR), le Ministère de la Culture, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, ainsi que le Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann (CRPGL) du Grand Duché du Luxembourg, dans le cadre d'un contrat de recherche sur les traitements de surfaces (TRASU) intitulé "development of innovative surfaces by means of optimized plasma techniques and technological transfer to industries". Je tiens à adresser toute ma reconnaissance à ses organismes et particulièrement au FNR pour leurs soutiens financiers.

Je remercie Professeur Bernard Weber (ex directeur du laboratoire) pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physique des Milieux ionisés et Applications (LPMIA) et ensuite Professeur Jamal Bougdira, actuel directeur du laboratoire, pour la confiance qu'il m'accorde et pour avoir contribué à ce travail.

Je remercie également Professeur Henri-Noël Migeon, pour m'avoir accueilli, dans la seconde partie de ma thèse, au sein du département Sciences et analyses des matériaux du Centre de recherche public Gabriel Lippmann à Belvaux au Luxembourg et pour avoir contribué à la direction de cette thèse.

Je remercie profondément Madame Asuncion Fernandez, Professeur à l'Institut des matériaux à Sevilla (Espagne) et Monsieur M. Abdou Djouadi, Professeur à l'Université de Nantes (France) pour avoir accepté de rapporter sur ce travail.

Une mention spéciale au Professeur Mohammed Belmahi pour toute l'attention particulière et tout le temps qu'il a consacré à mon encadrement en tant que directeur de thèse.

Je tiens également à remercier Mesdames Valérie Brien, Virginie Hody et Monsieur Patrick Choquet pour leurs contributions à la réalisation de ce travail.

Je remercie Madame Nathalie Valle et Messieurs Badreddine Assouar, Jaafar Ghanbaja, J. Paul Emeraux, Patrice Miska, Damien Genève et Marc Alnot pour les caractérisations des films respectivement par SIMS, SEM, TEM, XRD, AFM, AES et XPS.

Je n'oublierai pas Messieurs Philippe Pigeat, Thomas Easwarakhantan, Robert Hugon, Jean-Luc Vasseur pour les nombreuses et riches discussions que nous avons eu.

Je pense aussi à Messieurs Jean-François Pautex et Jean-Luc Briançon qui ont toujours été là pour m'aider à résoudre les problèmes informatiques et électroniques.

Toutes mes pensées à Mesdames Nathalie Turki et Sophie Klein pour les nombreux services rendus au secrétariat. Je profite par la même occasion pour apporter toute ma reconnaissance à Madame Martine Gaulier qui m'a apporté tout son soutien et sa gentillesse depuis mon arrivée en France.

Je n'oublierai pas Messieurs Dominique Mulot, Philippe Martinez et Jean Georges Mussot pour les nombreuses solutions techniques et ingénieuses qu'ils m'ont apporté à l'atelier de mécanique.

Que Monsieur Michel Rémy (mon premier directeur de thèse avant de prendre sa retraite) et Monsieur Tarek Lamara reçoivent mes reconnaissances pour m'avoir aidé à obtenir ce sujet de thèse.

Je n'oublie pas mes collègues doctorants et tous les personnels du LPMIA et du SAM. Ce fut un plaisir de travaillé avec vous.

Enfin, je pense à mes parents en Côte d'Ivoire qui m'ont toujours soutenu, particulièrement à mon petit frère Badjos. Une dernière pensée, à toute la communauté ivoirienne de Nancy avec laquelle j'ai passé mes meilleurs moments en France.

Que ceux que j'ai oubliés par inadvertance me pardonnent, Dieu vous sera reconnaissant de ma part.

Merci infiniment à tous et à toutes.

Table des matières

Introduction générale	7
I. Chapitre I : Etude bibliographique de la synthèse de films minces de nitrure de carbone et de carbonitrure de silicium	13
I.1. Motivations	13
I.2. Les différentes phases du nitrure de carbone.....	16
I.3. Le carbonitrure de silicium	17
I.4. Les différentes techniques de synthèse de films minces de CN _x et SiCN	20
I.4.a. L'implantation par faisceaux d'ions.....	20
I.4.b. Le dépôt par ablation laser.....	21
I.4.c. Le dépôt par plasma à la résonance cyclotronique électronique.....	21
I.4.d. Le dépôt par plasma en DC et/ou RF	22
I.4.e. Le dépôt par plasma Micro-onde	22
I.4.f. Le dépôt par pulvérisation magnétron réactive	23
I.5. Les utilisations possibles des films minces de nitrures de carbone.....	23
I.6. Conclusion.....	24
I.7. Références bibliographiques	25
II. Chapitre II : Réalisation de films minces de CN_x et de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde en régime Continu (CMPACVD)	31
II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des films minces de CN _x et de SiCN au LPMIA.....	31
II.2. Etude de la stabilisation du plasma micro-onde N ₂ /CH ₄	32
II.3. Préparation des substrats.....	37
II.4. Choix des précurseurs.....	37
II.5. Diagnostic du plasma micro-onde continu N ₂ /CH ₄ par Spectroscopie Optique d'Emission.....	37
II.5.a. Dispositif expérimental	37
II.5.b. Influence des paramètres expérimentaux sur les espèces émissives présentes dans le plasma	38
II.6. Synthèse et caractérisation de films minces de CN _x et SiCN en fonction des paramètres expérimentaux	48
II.6.a. Effet de l'azote.....	48
II.6.b. Effet du taux de méthane	49
II.6.c. Effet de la puissance micro-onde.....	65
II.6.d. Effet du débit total de gaz.....	67
II.6.e. Effet de l'hydrogène.....	70
II.6.f. Effet de l'argon.....	71
II.6.g. Effet de la durée du dépôt.....	72
II.7. Conclusion.....	75
II.8. Références bibliographiques	76
III. Chapitre III : Réalisation de films minces de CN_x et de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde en régime Pulsé (PMPACVD)	81
III.1. Introduction	81
III.2. Principe et objectifs.....	81
III.3. La spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps.	83
III.4. Caractérisation des décharges et films obtenus.....	88
III.4.a. Effet du rapport cyclique	88
III.4.b. Effet de la fréquence.....	94
III.4.c. Effet de la durée de post-décharge.....	98
III.4.d. Caractérisation de la post-décharge par la Technique du Double Pulse (TDP)	102

III.5.	Mécanismes de création et de perte de l'azote atomique et du carbone atomique	107
III.5.a.	Création et pertes dans la décharge.....	107
III.5.b.	Pertes dans la post-décharge.....	109
III.6.	Conclusion.....	110
III.7.	Références bibliographiques	111
IV.	Chapitre IV : Mécanismes de croissance des films minces de CN_x et de SiCN par MPACVD	115
IV.1.	Vitesse de croissance	115
IV.2.	Approches sur les mécanismes de croissance	118
IV.3.	Rôle du silicium.....	122
IV.4.	Conclusion.....	129
IV.5.	Références bibliographique.....	130
V.	Chapitre V : Dépôt de films minces de SiCN par PVD assisté par pulvérisation magnétron réactive	133
V.1.	Dispositif expérimental.....	133
V.2.	Procédures pour la réalisation des dépôts.....	134
V.3.	Diagnostic par Spectroscopie optique d'émission d'un plasma N ₂ /Ar en PVD.....	134
V.4.	Synthèse et Caractérisation des films obtenus.....	139
V.4.a.	Effet de la puissance appliquée sur les cibles.....	139
V.4.b.	Effet de la polarisation du substrat.....	143
V.4.c.	Effet de la température du substrat.....	146
V.4.d.	Effet du pourcentage d'azote introduit en phase réactive.....	148
V.4.e.	Effet de la puissance appliquée sur la cible de silicium	156
V.4.f.	Adhésion des films.....	158
V.4.g.	Effet du recuit du film de SiCN	163
V.5.	Conclusion.....	164
V.6.	Références bibliographiques	165
	Conclusion Générale.....	169
	Annexes	175
1.	Principe de la spectroscopie optique d'émission.....	175
2.	Principe du dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive	176
3.	Les techniques de caractérisation des films utilisées durant la thèse	178
4.	Indexation de pics.....	184
4.a.	Espèces émissives présentes dans les plasmas N ₂ /CH ₄ observées par SOE	184
4.b.	Energies de liaison associées aux liaisons chimiques présentes dans les films de CN _x et SiCN proposées dans la littérature à partir des analyses par XPS de C1s de N1s et de Si2p.....	186
4.c.	Nombres d'onde associés aux liaisons chimiques observées dans la littérature pour des films de type SiCN et CN _x par FTIR.....	189
5.	Références bibliographiques	191

Définition de quelques termes utilisés dans ce manuscrit*

Les noms employés pour les techniques de synthèse et de caractérisation des films sont très souvent longues à écrire. Pour simplifier, ils sont parfois remplacés par leurs acronymes. Il arrive souvent que ces termes n'existent qu'en anglais. Pour la communauté scientifique spécialisée dans ce domaine, ces termes sont donnés en anglais. Dans ce rapport de thèse, nous garderons cette habitude et nous donnons ci-dessous la traduction en français.

- SEM*** : Scanning Electron Microscopy= Microscopie Electronique à Balayage (MEB*)
TEM* : Transmission Electron Microscopy= Microscopie Electronique à Transmission (MET)
AFM* : Atomic Force Microscopy= Microscopie à Force Atomique
FTIR* : Fourier Transform Infrared Spectroscopy= Spectroscopie à Transformé de Fourier Infrarouge
SIMS* : Secondary Ion Masse Spectroscopy= Spectroscopie de Masse à ionisation secondaire
XPS* : X-ray Photoélectron Spectroscopy= Spectroscopie des photo-électrons-X.
AES* : Auger electrons Spectroscopy= Spectroscopie des électrons Auger.
XRD* : X-Ray Diffraction= Diffraction des Rayons X (XRD).
EDSX* : X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie à Dispersion des Energies des Photons X).
SAED* : Selected Area Electronic Diffraction= Diffraction électronique à aire sélectionnée
MPACVD : Micro-wave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition= Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde
PVD : Physical Vapour Deposition= Dépôt Physique en phase Vapeur
OES : Optical Emission Spectroscopy= Spectroscopie Optique d'Emission
TROES : Time Resolved Optical Emission Spectroscopy= Spectroscopie Optique d'Emission Résolue dans le Temps.
TDP : Technique du Double Pulse.
Sccm : Standard cubic centimeter per minute= standard centimètre cube par minute
JCPDS : Joint Committe on Powder Diffraction Standard (ancien ASTM : American Society for Testing Material, qui est devenu aujourd'hui ICDD: International Center for Diffraction Data).
CN_x : Nitrure de carbone.
SiCN : Carbonitride de silicium (dans ce manuscrit, les films de SiC_xN_y seront désignés par SiCN).

* Les techniques annotées à l'aide d'un astérisque sont décrites en annexe. Les équipements utilisés et leurs caractéristiques sont également mentionnés.

Introduction générale

Introduction générale

Le traitement de surface est une méthode de plus en plus utilisée dans le domaine des matériaux. La surface d'un matériau peut se traiter de deux manières: soit par modification de la surface à traiter (implantation ionique dans la matière, nettoyage, fonctionnalisation...), soit par dépôt d'un revêtement (dur, adhérent, isolant, décoratif, anticorrosion, antioxydant...) sur la surface à traiter. Le traitement de surface par dépôt de films minces peut se faire par voie chimique, par voie physique ou par voie physico-chimique. Parmi ces techniques, les plus couramment utilisées sont:

- ❖ Le traitement par voie chimique : cette technique fut l'une des premières techniques utilisées. Celle-ci consiste à introduire le matériau à traiter dans une solution chimique portée à une température très élevée. Cette technique nécessite parfois des produits toxiques ou explosifs. Elle s'avère donc dangereuse pour l'opérateur et polluante pour l'environnement.
- ❖ Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Cette technique est basée sur la réactivité physico-chimique de précurseurs gazeux activés par plasma. Elle sera présentée avec plus de détails dans le § I.4. et sera utilisée aux chapitres II et III de ce manuscrit.
- ❖ Le dépôt physique en phase vapeur : cette technique privilégie l'aspect physique par rapport à la réactivité chimique. Elle consiste à condenser sur un substrat, de la matière évaporée ou pulvérisée d'un matériau solide. Nous reviendrons en détails sur ces techniques dans le § I.4. Les résultats obtenus par cette technique sont présentés dans le chapitre V.

Dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser particulièrement aux traitements de surface par revêtements durs de films minces de nitrure de carbone (CN_x) et de carbonitrure de silicium (SiCN). En effet, parmi les matériaux à base de carbone et d'azote et/ou de silicium, certains présentent des propriétés exceptionnelles.

Le nitrure de carbone, en particulier la phase β -C₃N₄, est un matériau hypothétique qui a été prédit, par Liu et Cohen [1,2] dans les années 1989 à l'issue de calculs semi-empiriques, comme étant un matériau qui aurait des propriétés avoisinant celles du diamant. Il aurait donc des propriétés tribologiques (frottement, adhésion, usure...), thermiques (conductivité thermique, stabilité thermique ...), chimiques (corrosion, surface actives ou passives), structurales (micro-nano structure), optiques (diffusion, transparence, réfraction...), électriques (bande interdite, émission de champ...) acoustiques (grande vitesse de propagation des ondes acoustiques) et surtout mécaniques (dureté, élasticité, fatigue...), intéressantes. Il pourrait donc avoir de nombreuses applications, notamment en mécanique, en médecine et en optoélectronique. Il a été l'objet de nombreuses publications dans les huit premières années qui ont suivi les travaux de Liu et Cohen. Ensuite il y a eu une accalmie, à cause des nombreuses difficultés rencontrées et du pessimisme quant à la possibilité même de réaliser un tel matériau. Depuis quelques années, un nouvel engouement renaît et beaucoup d'intérêts sont portés à la synthèse de ce matériau.

Depuis le début des travaux sur ce matériau, plusieurs équipes de recherche ont tenté sa synthèse par différentes techniques mais en vain. Plusieurs auteurs ont établi des bilans sur les techniques de synthèse et de caractérisation les plus couramment utilisées pour le dépôt des films de nitrure de carbone [3- 7]. Ces auteurs ont relevé, les avantages et les limites de chacune de ces techniques utilisées. Ces dernières sont nombreuses et variées. Elles s'étendent de la voie purement chimique à la voie purement physique, en passant parfois par une combinaison des deux méthodes. Cependant, les techniques de synthèse les plus couramment utilisées, qui se rapprochent de celles qui sont utilisées dans le travail que nous allons présenter, sont : le dépôt par faisceau d'ions [8], le dépôt par ablation laser [9], le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, à la résonance cyclotronique électronique [10,11], en couplage inductif [12], en courant continu [13], en

radio fréquence [14], en micro-onde [15-17] et le dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive [18,19]. En effet chacune de ces techniques utilise au moins l'un des processus mis en application dans le cadre de notre étude: l'aspect réactivité chimique et l'aspect énergétique.

Après les premières tentatives de réalisation de ce matériau par des techniques diverses, certains chercheurs ont pensé qu'il s'agissait d'un problème énergétique plutôt que de réactivité chimique. Ces derniers ont donc opté pour l'implantation d'azote dans le carbone par faisceaux d'ions à faible et haute énergie avec ou sans polarisation du substrat. Toutes ces équipes avec toutes ces techniques sont parvenues pour la plupart à des composés à base d'azote, de carbone et de silicium, avec des stœchiométries et des mélanges de phases variés et incontrôlés. Plusieurs types de précurseurs ont également été testés, mais aucun gaz ou mélange gazeux à base d'azote et de carbone, n'a donné de résultats probants. Malgré le nombre important de travaux effectués par de nombreuses équipes de recherche, employant diverses techniques et précurseurs, personne n'a pour l'instant réussi à réaliser un film mince contenant uniquement la phase β - C_3N_4 . En général, cette phase est obtenue en très faible quantité dans les films et très souvent au mieux, elle est mélangée soit à une phase amorphe de CN_x soit à d'autres phases cristallines de C_3N_4 .

Les résultats des travaux réalisés jusqu'à présent font l'objet de beaucoup de contradictions et de controverses à cause du manque de références sur la synthèse de ce type de matériau. En effet, ce matériau n'existe pas à l'état naturel pour pouvoir réaliser des comparaisons entre les caractéristiques des films synthétiques et celles du matériau naturel. Cette comparaison a par exemple été possible au début des travaux sur le diamant qui existe à l'état naturel. S'inspirant du succès obtenu sur la synthèse des films de diamant par la technique de dépôt chimique en vapeur assisté par plasma micro-onde dans des mélanges gazeux H_2/CH_4 , qui a été l'objet des trois dernières thèses soutenues au laboratoire LPMIA [20-22], ce travail portera dans un premier temps sur l'étude des décharges N_2/CH_4 en plasma micro-onde continu et pulsé pour la synthèse de films minces de CN_x et de $SiCN$. La seconde partie consistera à réaliser les mêmes types de films par la technique de dépôt par pulvérisation magnétron réactif DC dans un mélange gazeux N_2/Ar . Cette étude complémentaire et comparative des deux méthodes sera menée afin d'obtenir des films pour des applications industrielles.

Ce travail de thèse se situe dans le cadre du Work Package « traitements de surfaces (TRASU) » d'un projet de recherche européen intitulé "development of innovative surfaces by means of optimized plasma techniques and technological transfer to industries". Ce Work Package (WP1) vise à développer de nouveaux types de traitements de surface pour améliorer les propriétés des matériaux telles que l'adhésion, l'usure et la dureté.

L'objectif est donc d'apporter une contribution à l'étude et à l'optimisation des mécanismes de croissance des films minces de CN_x et de $SiCN$ par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) et par dépôt physique en phase vapeur (PVD), en pulvérisation magnétron réactive.

- ❖ Ce travail de thèse est le début d'une nouvelle thématique au sein du LPMIA. Dans le premier chapitre, nous ferons donc un état de l'art sur les films de CN_x et de $SiCN$. Nous présenterons les différentes techniques couramment utilisées pour la synthèse de ces types de films et les différentes applications espérées.
- ❖ Dans le second chapitre, nous décrirons de façon plus approfondie la technique MPACVD et le dispositif expérimental utilisé dans la première partie du travail expérimental. Les résultats des études réalisées sur le plasma micro-onde en régime continu et les films obtenus en fonction des paramètres expérimentaux seront présentés. Pour cela, des études préliminaires *in-situ* des décharges seront effectuées par spectroscopie optique d'émission (OES), en fonction des paramètres expérimentaux, afin de déterminer les espèces émissives présentes dans le plasma et de comprendre leurs réactivités. Des films seront réalisés, en fonction des paramètres expérimentaux, en tenant compte des résultats des études préliminaires *in-situ* des

décharges. Ces films obtenus seront par la suite caractérisés *ex-situ*, par différentes techniques de caractérisation. Une corrélation sera ensuite établie entre les paramètres expérimentaux et les caractéristiques des films pour optimiser les techniques de synthèse et les propriétés de ces derniers.

- ❖ Dans le troisième chapitre, les études concernant le diagnostic plasma, la synthèse et la caractérisation des films sont effectuées pour des plasmas micro-onde en régime pulsé. Les mécanismes de création et de perte des espèces présentes dans le plasma sont proposés afin de déterminer le rôle de chaque espèce dans les processus de dépôt et de gravure des films.
- ❖ Dans le quatrième chapitre, nous proposons des mécanismes de croissance. Le rôle du silicium sera expliqué à partir des résultats obtenus pour des films réalisés sur les substrats de silicium (100) et de cermet (WC-Co).
- ❖ Dans le dernier chapitre, des films de SiCN sont réalisés par dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive DC dans le mélange gazeux N_2/Ar . Les films obtenus seront également caractérisés par les techniques utilisées précédemment. La fonctionnalisation de ces films est examinée grâce à des tests tribologiques.

En conclusion, nous faisons la synthèse des résultats obtenus par MPACVD et par PVD, et nous donnons quelques développements possibles que ce travail permet d'envisager.

Références bibliographiques

- [1] A. Y. **Liu**, M. L. Cohen, Science 245 (**1989**) 841.
- [2] M. L. **Cohen**, Science 261 (**1993**) 308.
- [3] S. **Matsumoto**, E. Q. Xie, F. Izumi, Diam. Relat. Mater 8 (**1999**) 1175.
- [4] E. **Kroke**, M. Schwarz, Coordin. Chem. Rev. 248 (**2004**) 493.
- [5] S. **Muhl**, J. M. Mendez, Diam. Relat. Mater. 8 (**1999**) 1809.
- [6] T. **Malkow**, Mater. Sci. Eng. A302 (**2001**) 311.
- [7] G. **Goglio**, D. Foy, G. Demazeau, Mater. Sci. Eng. R 58, (**2008**), 195.
- [8] K. J. **Boyd**, D. Marton, J. W. Rabalais, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (**1998**) 455.
- [9] H. **Riascos**, J. Neidhardt, G. Z. Radnoczi, J. Emmerlich, G. Zambrano, L. Hultman, P. Prieto, Thin Solid Films 497 (**2006**) 1.
- [10] X. W. **Liu**, J. H. Lin, C. H. Tseng, H. C. Shih, Mater. Chem. Phys. 72 (**2001**) 258.
- [11] W. C. **Chang**, M. K. Fung, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, Diam. Relat. Mater. 8 (**1999**) 1732.
- [12] D. K. **Lee**, D. H. Kang, H. Y. Lee, J. J. Lee, Surf. Coat. Technol. 188 (**2004**) 440.
- [13] G. **Dinescu**, E. Aldea, G. Musa, M. C. M. van de Sanden, A. de Graaf, C. Ghica, M. Gartner, A. Andrei, Thin Solid Films 325 (**1998**) 123.
- [14] J. **Hao**, T. Xu, W. Liu, Mat. Sci., Eng. A 408 (**2005**) 297.
- [15] H. **Gruger**, D. Selbmann, E. Wolf, A. Leonhardt, Surf. Coat. Technol. 97 (**1997**) 109.
- [16] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, Mat. Sci. Eng. B 85 (**2001**) 38.
- [17] Y. **Sakamoto**, M. Takaya, Surf. Coat. Technol. 169 (**2003**) 321.
- [18] J. **Wei**, Journal of Applied Physics 89 (**2001**) 4099.
- [19] W. T. **Zheng**, N. Hellgren, H. Sjiistriim, J. E. Sundgren, Surf. Coat. Technol. 100 (**1998**) 287.
- [20] L. de **Pouques**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy 1, (**2000**).
- [21] F. **Bénédic**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy 1, (**2000**).
- [22] T. **Lamara**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy 1, (**2004**).

Chapitre I

Etude bibliographique de la synthèse de films minces de nitrure de carbone et de carbonitruure de silicium

I. Chapitre I : Etude bibliographique de la synthèse de films minces de nitrure de carbone et de carbonitrure de silicium

I.1. Motivations

Ce travail de thèse, comme la plupart des études effectuées sur la synthèse des films de CN_x est motivé par le travail de Liu et Cohen publié en 1989 [1]. En effet, ces derniers ont montré qu'il serait possible de réaliser des films de nitrure de carbone, en particulier la phase $\beta-C_3N_4$ de ce matériau, qui aurait des propriétés proches de celle du diamant. Cette prédiction est par ailleurs inspirée d'autres travaux réalisés quelques années plutôt, en 1985 [2] par Cohen, sur le calcul de la dureté de certains matériaux des groupes II, III, IV, V et VI de la table périodique. Dans cette publication, il a défini la dureté (module de compressibilité volumique) B_0 comme étant une variation de pression P exercée sur un matériau pour une variation relative de son volume (V).

$$B_0 = - \frac{Vdp}{dV} \quad I-1$$

avec V le volume du matériau et P la pression exercée sur ce dernier. La pression pouvant également exprimer une variation d'énergie interne,

$$p = - \frac{du}{dV} \quad I-2$$

où u est l'énergie interne du matériau. La relation I-1 devient donc :

$$B_0 = \frac{Vd^2u}{dV^2} \quad I-3$$

Ce modèle n'est valable que pour un certain nombre de cristaux alcalins et de solide de gaz inerte. Pour les métaux avec le modèle des électrons libres la dureté peut s'exprimer par l'expression suivante :

$$B_0 = \frac{2}{3} nE_F \quad I-4$$

Avec E_F l'énergie de Fermi et n la densité des électrons. Il a ensuite étendu le modèle aux semi-conducteurs en supposant que la liaison covalente peut être représentée par un cylindre de volume $(\pi * 2a)^2 d$ avec d (\AA) est la distance interatomique et a (\AA) est le rayon de l'atome de Bohr. Avec cette approximation, nous obtenons la relation suivante

$$B_0(GPa) = 45,6E_h d^{-1} \quad I-5$$

E_h représente la bande interdite. Cette bande étant proportionnelle à d ($E_h \propto d^{2,5}$) pour les matériaux tétraédriques ayant 8 électrons de valence par paire d'atome, cette relation devient :

$$B_0(GPa) = 1761d^{-3,5} \quad I-6$$

En confrontant la théorie et les résultats expérimentaux sur des semi-conducteurs du groupe III-V, l'ionicté des éléments a été prise en compte et la relation empirique a été réajustée pour obtenir

$$B_0(\text{GPa}) = (1971 - 220\lambda)d^{-3,5} \quad \text{I-7}$$

λ est un paramètre empirique d'ionisation atomique ($\lambda = 0$; 1 ou 2 respectivement pour les éléments du groupe IV, III-V et II-VI).

Cette dernière est valable pour les éléments du groupe IV, III-V et II-VI.

En utilisant cette relation, et en supposant qu'il est possible de former un composé tétraédrique entre le carbone et l'azote, sachant que la distance interatomique C-C = 1,54 Å et celle de C-N = 1,47 Å, la dureté de ce composé avoisinerait 483 GPa. Cette valeur est plus grande que celle du diamant 435 GPa. C'est de cette supposition qu'est née la polémique sur l'expression « C_3N_4 plus dur que le diamant ».

La plupart des travaux sur la synthèse des films de nitrure de carbone ont véritablement commencé dans les années 1989 à la suite de la publication des travaux de Liu et Cohen [1]. Quelques mois plus tard, ces derniers [3] complètent leurs travaux par une étude comparative entre le $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ et $\beta\text{C}_3\text{N}_4$. L'accord parfait entre les calculs effectués à partir des énergies totales des pseudo-potentiels du $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$ et les résultats expérimentaux permettent de prédire les propriétés de $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ en s'inspirant de celles du $\beta\text{Si}_3\text{N}_4$. Liu et Cohen [4], en s'inspirant de leurs travaux de 1985, ont par la suite amélioré la relation qui permet d'obtenir la dureté des matériaux covalents, en tenant compte des facteurs d'ionité et du nombre d'atomes voisins. La relation finale devient donc la suivante :

$$B_0(\text{GPa}) = \frac{\langle N_c \rangle (1972 - 220\lambda)}{4d^{3,5}} \quad \text{I-8}$$

$\langle N_c \rangle$ = nombre de coordination, c'est à dire le nombre de proches voisins : 4 pour les systèmes tétraédriques et la moyenne pour les autres systèmes d'atome. Si un composé a x atomes de l'élément A avec n_1 atomes voisins de l'élément B et les n_2 atomes de l'élément B ont y voisins de l'élément A, alors le nombre de coordination est égale à :

$$\frac{n_1 \times y + n_2 \times x}{n_1 + n_2}$$

Pour le nitrure de carbone, le nombre de coordination est donc $\frac{4 \times 3 + 3 \times 4}{7} = 3,43$

En se servant de l'équation précédente et des paramètres des matériaux (paramètre d'ionisation, nombre de coordination, distance inter atomique), le Tableau I-1 ci-dessous nous donne la dureté de quelques matériaux calculée à partir des modèles empiriques de Liu et Cohen.

Matériau	d (Å)	λ	$\langle N_c \rangle$	B_0 (GPa)
Si_3N_4	1,74	0,57	3,43	228
Diamant	1,54	0	4	435
$\beta\text{C}_3\text{N}_4$	1,47	0,57	3,43	411
BN	1,56	1	3,5	367

Tableau I-1 : Dureté de quelques matériaux en fonction des distances interatomiques, du paramètre empirique d'ionité λ et du nombre de coordination $\langle N_c \rangle$.

La dureté du $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ donnée dans le Tableau I-1, obtenue par le calcul avec l'équation I-8, est effectivement proche de celle du diamant.

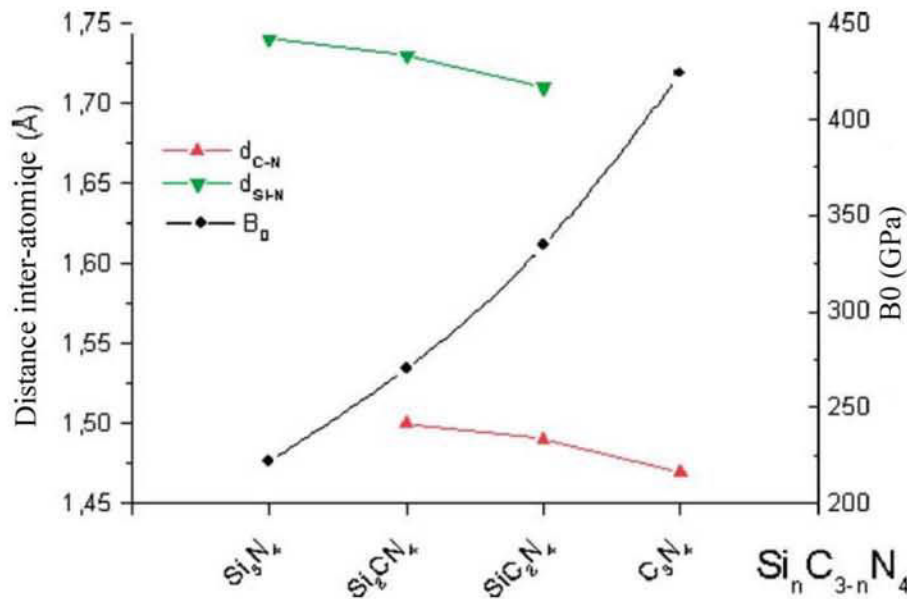


Figure I-1 : Distance interatomique et dureté des films de type $Si_n C_{3-n} N_4$ pseudo-cubique selon les calculs de Betranhandy *et al.* [5]

Sur la Figure I-1, en utilisant cette même relation de Liu et Cohen [I-8], Betranhandy *et al.* [5] ont également montré par simulation que la dureté des films augmente lorsque « n » diminue dans les composés de type $Si_n C_{3-n} N_4$.

C'est cette proximité de la dureté βC_3N_4 à celle du diamant, obtenue par le calcul, qui a suscité tout l'intérêt des nombreuses études effectuées sur la synthèse de ce matériau.

Selon Holleck *et al.* [6], les matériaux durs peuvent être classés sur un diagramme en fonction des liaisons atomiques et de leurs propriétés [stabilité, dureté, adhérence]. Valero [7] a représenté ce diagramme dans ses travaux de thèse [voir Figure I-2].

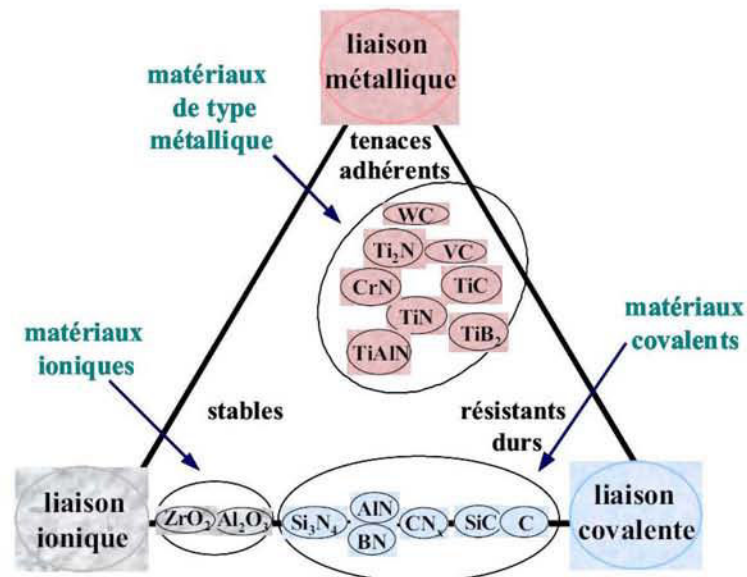


Figure I-2 : Diagramme de classification de quelques matériaux en fonction de leurs propriétés selon Valero [7]

Sur la Figure I-2, Valero montre que les matériaux à liaison covalente présentent une grande dureté, ceux qui ont des liaisons métalliques sont plus adhérents alors que les

matériaux à liaison ionique sont beaucoup plus stables. Parmi les matériaux durs, nous pouvons observer la présence du CN_x dans la liste des matériaux à liaison covalente.

I.2. Les différentes phases du nitrure de carbone

Le C_3N_4 peut exister sous différentes phases. Les phases graphite, alpha, cubique, pseudo cubique, beta, zinc-blende sont souvent citées dans la littérature [8]. Sur la Figure I-3, Kroke *et al.* [9] ont représenté en trois dimensions certaines phases couramment rencontrées dans la littérature. Ces phases sont d'ailleurs le plus souvent issues de résultats théoriques qu'expérimentaux.

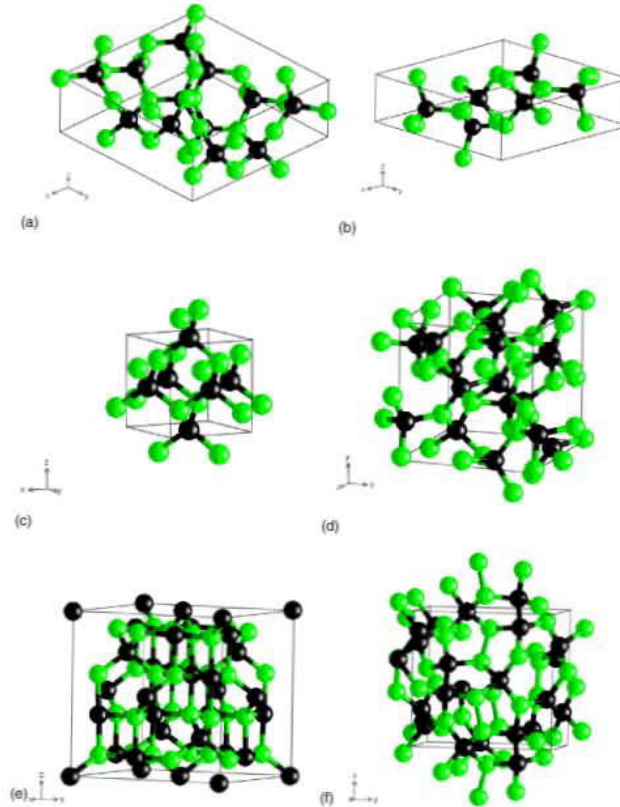


Figure I-3 : Six des différentes phases de nitrure de carbone proposées par Kroke *et al.* [9], avec les atomes de carbone en noir et l'azote en vert (a) α - C_3N_4 , (b) β - C_3N_4 , (c) C_3N_4 pseudo-cubique, (d) C_3N_4 cubique, (e) spinel- C_3N_4 , (f) λ - C_3N_4

Parmi ces phases présentées ici par Kroke *et al.* [9], celles qui apparaissent le plus couramment dans les films réalisés par de nombreuses techniques sont : la phase cubique c - C_3N_4 , la phase α - C_3N_4 et la phase β - C_3N_4 . Toutes ces phases sont proposées à partir des phases de Si_3N_4 . Une description succincte de ces phases est donnée ci-dessous.

- La phase α - C_3N_4 est plus stable (25 kcal/mol) que la phase β - C_3N_4 . Elle est d'une symétrie hexagonale et la maille élémentaire contient 28 atomes. Elle est du groupe d'espace $P31c$. Les paramètres de maille sont $a = 4,487 \text{ \AA}$, $c = 6,719 \text{ \AA}$. La dureté est estimée à 407 GPa [10].
- La phase β - C_3N_4 est hexagonale et du groupe d'espace $P63/m$. La maille élémentaire contient deux unités formulaires (6 atomes de carbone et 8 atomes d'azote), soit 14 atomes. Selon Liu *et al.* [11], les atomes de carbone et d'azote sont situés dans la maille cristalline à $\pm[X_{(C,N)}, Y_{(C,N)}, 1/4]$, $\pm[Y_{(C,N)}, -X_{(C,N)}, -X_{(C,N)}, 1/4]$, $\pm[-Y_{(C,N)}, X_{(C,N)}, -Y_{(C,N)}, 1/4]$ et deux autres atomes d'azote situés à $\pm[1/3, 2/3, 1/4]$ avec, $X_c = 0,178$, $Y_c = 0,772$,

$X_N = 0,331$, $Y_N = 0,033$. L'atome d'azote est dans une symétrie trigonale alors que le carbone a une symétrie tétragonale. Les trois atomes d'azote sont dans un plan. L'atome d'azote a une hybridation sp^2 alors que le carbone est dans une hybridation de type sp^3 . L'angle formé par les liaisons N-C-N en hybridation sp^3 est autour de $108-112^\circ$ alors qu'il est autour de $112-124^\circ$ en hybridation sp^2 pour les liaisons C-N-C. La dureté de cette phase proposée dans la littérature varie beaucoup d'un auteur à l'autre. Ainsi Cohen propose une dureté de 427 ± 15 GPa [12]. D'après Liu *et al.* [3], la vitesse de propagation du son dans ce matériau serait de l'ordre 11000 m/s et peut avoir une bonne conductivité thermique. Son énergie de cohésion relativement large de l'ordre de 85 eV/cellule pourrait le rendre métastable. Les travaux de Corkil *et al.* [13] suivi de ceux de Cohen [14] ont prédit par des calculs une bande interdite indirecte autour de 6,64 eV et une bande interdite directe de 6,75 eV pour cette phase. Ces calculs sont basés sur des corrections effectuées sur les Approximations de Densité Locale (LDA) habituelles. Cette approximation tient compte du champ local et de l'énergie interne. En effet, la LDA donne plutôt, une bande interdite d'environ 3,2 eV.

- La phase $c-C_3N_4$ contient 28 atomes par cellule unitaire. Les atomes de carbone et d'azote sont tous les deux en hybridation sp^3 . Selon Liu *et al.* [11], ils forment un angle d'environ $108-110^\circ$ proche de celui d'un tétraèdre parfait. Les atomes de carbone sont situés dans la maille à $(1/2, 1/2, 0)$ avec une permutation circulaire et les atomes d'azote sont situés à (X_N, X_N, X_N) et $(-X_N, -X_N, X_N)$ avec une permutation circulaire également et $X_N = 0,254$. Kroke *et al.* [9] ont estimée la dureté de cette même phase à près de 496 GPa.

Le Tableau I-2 donne quelques caractéristiques structurales de quelques phases de C_3N_4 .

Phase Et ref	Groupe d'espace	Paramètres de maille		Dureté (GPa)	Energie de cohésion (eV)	Bande interdite (eV)	Volume par unité de cellule ($\text{\AA}^3/\text{unité}$)
		a	c				
$\alpha-C_3N_4$ [15]	P31c	6,446	4,686	438,8	64,59	3,67	42
$\beta-C_3N_4$ [15] [11]	P63/m	6,684 6,41	2,394 2,40	454,1 437	64,35 47,71	3,25	42,2
$c-C_3N_4$ [15] [11]	I43d	3,43		491 425	63,30 46,56	2,82	39,1

*par unité formulaire

Tableau I-2 : Caractéristiques structurales de quelques phases de C_3N_4 rencontrées dans la littérature

Matessini [8] a montré dans ses travaux de thèse que la phase $\alpha-C_3N_4$ est thermodynamiquement plus stable que la phase $\beta-C_3N_4$ qui est elle-même plus stable que la phase $c-C_3N_4$. Il a également montré, à partir du calcul de la dureté par plusieurs méthodes différentes que la phase $\alpha-C_3N_4$ serait moins dure que la $\beta-C_3N_4$ qui serait elle-même moins dure que la $c-C_3N_4$. Ces deux dernières seraient même plus dures que le diamant. La phase $\beta-C_3N_4$ est la plus recherchée pour sa bonne stabilité par rapport à la phase cubique et sa meilleure dureté par rapport à la phase alpha.

I.3. Le carbonitrure de silicium

Le diamant et les matériaux binaires de type SiC_x , SiN_x et CN_x ont tous individuellement des propriétés intéressantes. En effet, le SiC_x est connu pour sa dureté et ses propriétés électroniques, le SiN_x pour ses propriétés de transparence optique et le CN_x pour sa dureté. Tous ces matériaux réunis en un composé solide pourraient former un film

de SiCN avec des propriétés excellentes réunissant celles des matériaux qui le composent, en jouant sur les taux des éléments et des phases.

En plus de ces propriétés mécaniques, le SiCN a également été étudié pour des applications en optoélectronique. Xie *et al.* [16] ont montré qu'il pourrait jouer un rôle important, dans la fabrication de cellules solaires, de mémoire optique, et dans les dépôts antireflet grâce à sa bande interdite élevée comprise entre celle du SiC_x (2,86 eV) et celle du Si₃N₄ (5 eV). Ils ont aussi montré que le SiCN possède une bonne propriété d'émission de champ (3,3 mA/cm² pour 24 V/μA). Chen *et al.* [17] ont montré la possibilité de réduire la bande interdite et augmenter la photosensibilité dans l'UV en augmentant le taux de carbone dans les films de SiCN pour des applications en photo-détection UV par exemple.

Par ailleurs la synthèse de films de SiCN est possible et a déjà été réalisée par différentes techniques dont le dépôt physique en phase vapeur [18- 20], le dépôt assisté par plasma à la résonance cyclotronique électronique [21], le dépôt par ablation laser, le dépôt assisté par plasma à filament chaud [22-24] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radio fréquence [16] ou par plasma micro-onde [25- 29]. Betranhandy *et al.* [5] ont montré par des calculs d'approximation de pseudo potentiel, en minimisant l'énergie interne des matériaux en fonction du volume, que la dureté des composés solides de type Si₂CN₄ ou SiC₂N₄ par exemple pourraient avoir des duretés comprises entre celles des films de C₃N₄ pseudo-cubique et celles des films de Si₃N₄ (Voir Figure I-4).

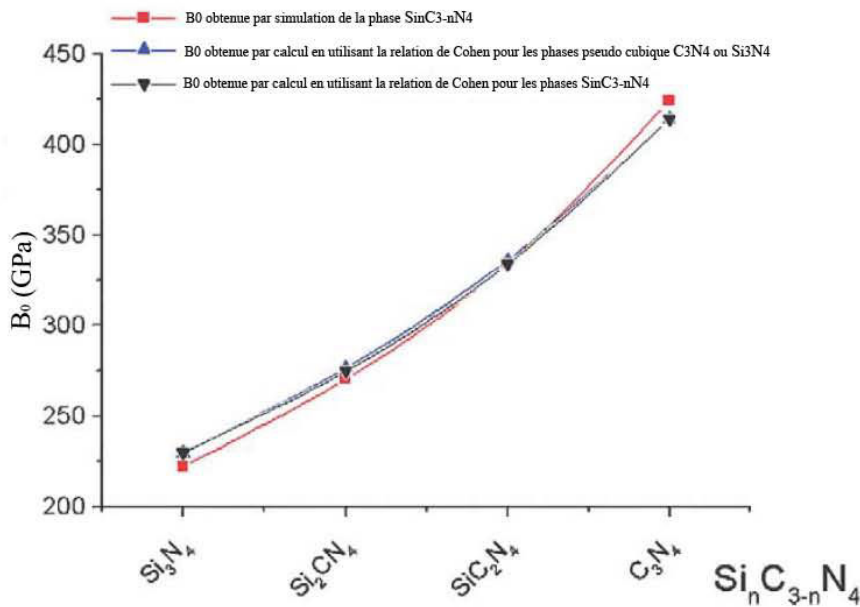


Figure I-4 : Duretés des films de Si_nC_{3-n}N₄ pseudo-cubique en fonction de n selon Betranhandy [5]

La Figure I-4 montre que la dureté des films augmente au fur et à mesure qu'on réduit le taux de silicium dans le Si₃N₄ et qu'on incorpore du carbone pour tendre vers le C₃N₄. Il serait donc possible d'obtenir une dureté proche de celle du C₃N₄ en contrôlant le taux de silicium et de carbone.

Sur la Figure I-5, Chen *et al.* [30] ont présenté un diagramme permettant d'obtenir des phases cristallines ou amorphes de SiCN en fonction des taux des éléments qui le compose.

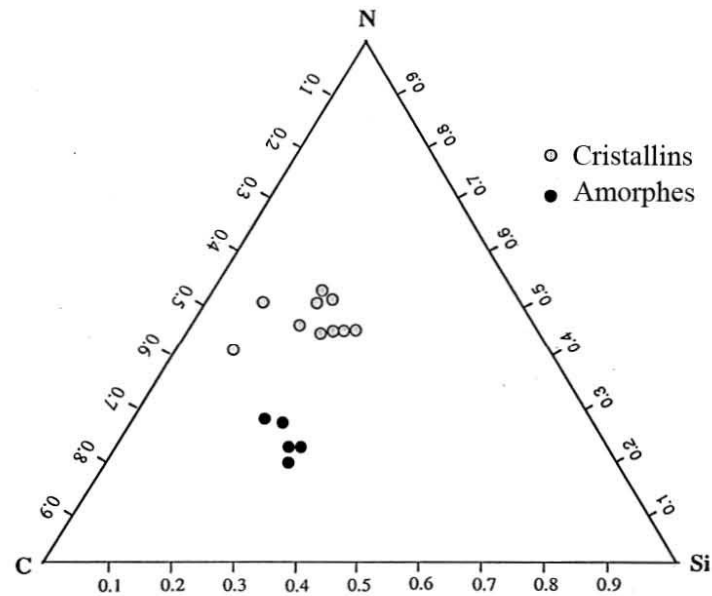


Figure I-5 : Diagramme de phase de SiCN à 900 °C d'après Chen *et al.* [30].

Le diagramme de la Figure I-5 montre un passage de la phase amorphe à la phase cristalline en augmentant le taux d'azote dans le film. Les films de SiCN cristallisés obtenus par MPACVD sont plus riches en azote (50 % en MPACVD contre 30 % en ECR) et plus durs (30 GPa en MPACVD contre 22 GPa en ECR) que les films amorphes de SiCN obtenus par ECR-CVD. Par ailleurs, Chen *et al.* [30] ont montré de façon expérimentale que l'ajout du silicium au film de CN_x entraîne une augmentation des propriétés optiques de ce dernier. Ils ont obtenu une augmentation de l'indice de réfraction en passant de 1,7 pour un film de CN_x sans silicium ($C_{55}N_{45}$) à 2 pour un film de SiCN avec 8 % de silicium ($Si_8C_{50}N_{42}$). Ils ont également montré (à travers d'autres travaux) que l'indice de réfraction des films de SiCN pouvait atteindre 2,2 [10,31]. Dans ces travaux, ils ont montré que certaines phases de SiCN ont des propriétés électroniques intéressantes comprises entre celles du Si_3N_4 et celles du C_3N_4 . En effet, à travers des calculs de LDA (Approximation Locale de Densité), ils ont trouvé une bande interdite d'environ 3,5 eV, comprise entre celle du αSi_3N_4 (4,62 eV) et celle du αC_3N_4 (3,69 eV). La bande interdite diminue lorsque le taux de carbone dans les films augmente. Chen *et al.* [30] ont montré que la nature des liaisons chimiques SiN et SiC contribuent à la stabilité des films. En effet par des calculs *ab initio*, ils ont montré que les liaisons Si-N dans Si-C-N sont plus courtes (1,69 Å) et plus stables que les liaisons Si-C-N qui sont plus longues (1,86 Å). L'énergie totale de la configuration Si-N-C est plus grande (de 0,65 eV en valeur absolue) que celle de Si-C-N. Ils ont montré dans un autre travail [32] que le dopage des films de CN_x au silicium favorise également l'augmentation de l'indice de réfraction. Du *et al.* [19,20] ont montré que les films de SiCN déposés par PVD et recuits sous atmosphère (H_2 ou N_2) à des températures comprises entre 750 et 1200 °C présentent une forte photoluminescence. Ils pourraient donc être utilisés pour des applications potentielles en optoélectronique. Gao *et al.* [21] ont réalisé des dépôts de SiCN en combinant une source ECR et la pulvérisation magnétron. Ils ont montré qu'en favorisant la formation des liaisons de type C-Si et C-N au détriment de Si-N par le biais de l'augmentation du taux de carbone, les films deviennent plus durs, même si cela entraîne une diminution de leurs bandes interdites. Jedrzejowski *et al.* [33] ont montré l'augmentation de la dureté des films de SiN auxquels ils ont incorporé du carbone pour former du SiCN. Chen *et al.* [10] ont également montré par des calculs que la substitution des atomes de Si par ceux de C augmente la dureté des films de SiCN du fait de la plus forte liaison CN par rapport à SiN.

Une autre façon d'obtenir du SiCN est d'incorporer du silicium dans les films de CN_x. Sarangi *et al.* [23,24] ont montré que le dopage du CN_x au silicium pouvait augmenter ses propriétés optiques et mécaniques. Ils ont montré que les films dopés au silicium sont plus durs et plus adhérents que les films de CN_x. Ramos *et al.* [34] ont montré que le nitrure de carbone contenant du silicium réduit le coefficient de friction dans un environnement humidifié contrairement au nitrure de carbone simple.

Badzian *et al.* [27] ont également montré que le SiCN est un matériau dur, antioxydant et anticorrosion. Ils ont même désigné le SiCN comme étant un probable rival du nitrure de bore cubique qui est considéré comme l'un des matériaux les plus durs au même titre que le diamant. En 1999 [30] ils ont réalisé des tests de dureté sur des films de SiCN. La micro dureté de Vickers du film de SiCN (3296 kg/mm²) avoisine celle du nitrure de bore cubique (4000 kg/mm²). Pour ces auteurs, la stabilisation du C₃N₄ nécessiterait un troisième élément, en l'occurrence des composés ternaires de type BCN ou SiCN [35]. Le SiCN apparaît donc comme le matériau dur et stable qui servirait de matrice pour l'obtention du C₃N₄.

I.4. Les différentes techniques de synthèse de films minces de CN_x et SiCN

La technique de synthèse que nous allons utiliser (MPACVD) étant une technique basée sur des processus physico-chimiques, il est important de connaître le fonctionnement et les avantages des autres techniques utilisées dans la littérature afin de les mettre au profit de la nôtre.

Depuis la prédiction de la possibilité de réaliser le βC₃N₄, de nombreuses techniques ont été utilisées pour réussir la synthèse des films à base de carbone et d'azote en l'occurrence la phase βC₃N₄. Parmi ces techniques, les plus couramment utilisées et rencontrées dans la littérature sont celles que nous allons décrire ci-dessous.

I.4.a. L'implantation par faisceaux d'ions

L'implantation d'ions permet de former une fine couche de nitrure de carbone à la surface d'un matériau carboné par implantation de d'azote ou par implantation de carbone à la surface d'un matériau nitruré. Pour cette technique, dépôt et implantation se produisent simultanément. C'est une technique très précise dans laquelle on peut contrôler la profondeur d'implantation, la concentration des espèces dans le film. Les paramètres importants à prendre en considération pour cette technique sont : le type de substrat, le type d'ion, la température du substrat, la dose et l'énergie des ions. Elle a été beaucoup utilisée dans les années 1990-2000 par de nombreux auteurs [36,37]. Hoffman *et al.* [38] ont implanté à 0,5 keV et 50 keV, des ions N₂⁺ à forte dose (10¹⁸ cm⁻²) dans des substrats de carbone à faible densité, mais n'ont pas retrouvé de phases cristallisées dans les films même si les énergies de liaisons obtenue par XPS correspondent aux énergies de liaisons proposées dans la phase βC₃N₄. Gouzman *et al.* [39-40] ont implanté par exemple des ions N₂⁺ de 500 eV dans du graphite et du diamant sous vide (4.10⁵ torr) avec une température de substrat variant de 300 à 800 K. Une dose d'azote de saturation, située autour de 10¹⁶ ions/cm², permettant d'obtenir l'équilibre dynamique entre l'implantation de l'azote et la gravure du carbone à été utilisée. Cao *et al.* [41] ont également réussi à implanter de l'azote atomique dans du diamant et ont montré qu'il est préférable d'utiliser des ions de faible énergie pour obtenir des liaisons CN plus fortes de type sp³. Dans leurs cas, l'implantation des ions à 60 eV endommage le film de diamant en favorisant plutôt les liaisons de type sp² C-C ou C-N alors qu'à 10 eV elle favorise les liaisons de type sp³ C-N. A faible énergie des ions, Boyd *et al.* [42,43] ont montré que c'est la dose d'ions qui contrôle le taux d'azote dans le film. Tsubuchi *et al.*

[44,45] ont réalisé des dépôts de films de nitrure de carbone par faisceaux d'ions CN^- et C_2^- simultanément sur du silicium. Ils ont obtenu des films avec un taux d'azote qui diminue légèrement (de 50 à 40 %) lorsque l'énergie des ions varie de 50 à 400 eV. En combinant des ions positifs (N^+ , N_2^+) et négatifs (C^- , C_2^- , CN^-), ils ont montré que le taux d'azote est plus élevé pour une combinaison d'ions atomiques que pour une combinaison d'ions moléculaires, à cause des nombreuses collisions provoquées par les molécules.

1.4.b. Le dépôt par ablation laser

Cette technique consiste à pulvériser une cible de carbone par un faisceau laser pulsé et à déposer sur un substrat, dans un environnement contenant de l'azote. Riascor *et al.* [46] ont dernièrement utilisé cette technique pour la synthèse de films de CN_x . Les caractéristiques du laser utilisé sont : une longueur d'onde de 1064 nm, une énergie de 500 mJ et une durée de pulse de 7 ns. D'après cette équipe, cette technique permet d'obtenir des films de dureté et de module d'élasticité avoisinant ceux des films qui sont obtenus en PVD, en jouant sur les paramètres comme la pression et le flux d'énergie du laser. Dinescue *et al.* [47] ont également utilisé cette technique pour réaliser des films de CN_x . Le laser utilisé dans leurs cas a une longueur d'onde de 308 nm, avec une durée de pulse de 30 ns et une fréquence de 10 Hz. Le flux d'énergie varie entre 3 et 12 J/cm². Ils se sont intéressés particulièrement à la formation des radicaux CN et C_2 qui pourraient avoir des rôles importants dans la formation des films de CN_x . Ils ont montré par exemple que la formation du radical CN est une réaction exothermique issue de la gravure du carbone de la cible par l'azote atomique.

1.4.c. Le dépôt par plasma à la résonance cyclotronique électronique

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur le dépôt de films minces de CN_x et de SiCN par la méthode du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à la résonance cyclotronique électronique [48,49]. Le réacteur est généralement équipé d'un générateur micro-onde fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz avec un champ magnétique de 875 Gauss. Les films obtenus par cette technique sont souvent amorphes ($\alpha\text{-CN}$) et hydrogénés ($\alpha\text{-CN}:\text{H}$) lorsqu'un hydrocarbure (méthane, acétylène...) est utilisé comme source de carbone [50]. Chan *et al.* [51] ont montré que lorsque le substrat est polarisé, le taux d'hydrogène et la rugosité des films diminuent lorsque la tension de polarisation augmente alors que le taux d'azote et la dureté des films atteignent un maximum pour une tension de polarisation autour de -120 V. Les mélanges gazeux utilisés dans cette technique varient d'un auteur à l'autre dans la littérature. Certains auteurs utilisent le mélange gazeux $\text{N}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ comme par exemple Rodil *et al.* [52]. Ces derniers ont montré que la bande interdite des films ($\alpha\text{C}:\text{N}:\text{H}$) obtenus dans leur cas et le taux des liaisons de type sp^3 diminuent lorsque le taux d'azote dans les films augmente. Ces films sont d'ailleurs moins denses que les films ne contenant pas d'azote et ont des structures de type polymère.

Le mélange gazeux le plus souvent utilisé est $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{Ar}$ comme l'on employé Camero *et al.* [53] dans leurs travaux. Ils ont proposé un mécanisme de croissance basé sur la croissance et la gravure simultanément. En effet l'augmentation de la puissance micro-onde permet d'augmenter le taux de dissociation des molécules de méthane à travers un transfert d'énergie de l'argon vers ces dernières. Cette augmentation des radicaux de type CH_x favorise la croissance des films. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance micro-onde permet également la création de l'azote atomique qui grave le film. Le taux d'hydrogène dans les films réalisés par cette méthode est très élevé. Camero *et al.* [54] ont montré que l'argon, en quantité contrôlée permet d'obtenir une bonne vitesse de

croissance et un taux d'hydrogène dans les films raisonnable. Ils ont obtenu une vitesse de dépôt optimale de 12 nm/mn et un taux d'hydrogène inférieur à 50 % dans les films pour un débit d'argon de 35 sccm. L'hydrogène est incorporé principalement sous forme de radicaux CH_x plutôt que sous forme de radicaux NH_x .

Cependant, les avantages de l'ECR-PECVD sont d'une part la possibilité de travailler à très faible pression de l'ordre du mbar, cela permet d'éviter les contaminations et d'autre part de travailler à faible énergie (moins de 30 eV) et de limiter le bombardement ionique de la surface du film. Par ailleurs le degré d'ionisation obtenu par ECR est 90 % supérieur à celui qui est obtenu en plasma RF par exemple, d'où une augmentation de l'incorporation d'azote.

I.4.d. Le dépôt par plasma en DC et/ou RF

Pour cette technique, il existe deux possibilités.

La première consiste tout simplement à utiliser deux électrodes, l'une en graphite et l'autre le substrat [55] situé en face. Une tension négative (RF ou DC) est appliquée sur la cathode en graphite pour créer un plasma d'azote qui permette de graver ou pulvériser le carbone et de déposer sur un substrat. Dinescue *et al.* [56] ont utilisé cette technique mais avec la source de carbone provenant de la gravure du graphite par le plasma RF dans N_2 et le substrat polarisé en DC.

La seconde méthode consiste à appliquer une tension RF et DC plutôt sur le substrat pour créer un plasma dans un mélange gazeux N_2/CH_4 sans cible de graphite. La source RF permet ainsi de contrôler la densité de courant des ions alors que la tension DC sert à contrôler leurs énergies. Hao *et al.* [57] ont utilisé cette technique pour montrer que la vitesse de dépôt des films amorphes de CN_x hydrogéné diminue alors que le taux d'azote dans les films augmente lorsque le pourcentage d'azote augmente dans le mélange gazeux. En effet, ils ont attribué cela à une diminution du taux des radicaux de type CH_x au détriment d'une pulvérisation chimique des films par les ions N_2^+ . Ils ont également montré que les films de CN_x obtenus par cette technique sont plus durs que les films de type DLC (Diamond Like Carbon) déposés dans les mêmes conditions [58]. L'incorporation d'azote augmente les propriétés d'élasticité des films. Ils ont également montré que la vitesse de dépôt des films et le rapport N/C augmentent et se stabilisent respectivement autour de 3,7 nm/mn et 0,47 lorsque la pression augmente jusqu'à 17 Pa [59]. Par contre, cette augmentation de la pression de 5 à 17 Pa entraîne une diminution de la dureté des films de 20 à 12 GPa.

I.4.e. Le dépôt par plasma Micro-onde

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) est une technique très souvent utilisée pour l'obtention de films minces. Quand bien même des doutes subsistent sur la synthèse de la phase $\beta\text{C}_3\text{N}_4$, la plupart des films contenant des phases cristallisées de films de nitrure de carbone ou de carbonitride de silicium contenant du $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ sont réalisés par MPACVD. Par ailleurs, le choix de cette technique est également motivé par le fait qu'elle a fait ses preuves en permettant la synthèse de films de diamant de meilleure qualité.

Les conditions de travail utilisées dans la littérature sont généralement proches les unes des autres, même si les films obtenus présentent des qualités différentes. Cette technique s'utilise à relativement haute pression (10 à 100 mbar) et haute température (800-1100 °C). Le mélange gazeux est en général N_2/CH_4 avec le taux de méthane varié mais généralement inférieur à 10 %. Shi *et al.* [60] ont par exemple utilisé cette technique pour réaliser des films sur du silicium et ont montré que ces derniers étaient majoritairement

constitués d'un mélange de $\alpha\text{C}_3\text{N}_4$ et $\beta\text{C}_3\text{N}_4$. Zhan *et al.* [61] ont aussi obtenu des films contenant les mêmes phases, même s'ils précisent dans leur cas que tous les pics permettant d'identifier les phases ne sont pas présents dans les spectres de XRD. Une combinaison de plusieurs techniques de caractérisation (TEM, XRD, XPS, FTIR) leur ont permis de confirmer la présence de ces phases [62,63]. Gu *et al.* [64] ont également utilisé plusieurs techniques de caractérisation dont la XRD et le Raman pour identifier les phases contenues dans leurs films. Le spectre Raman montre des pics caractéristiques situés à 251 et 302 cm^{-1} qui pourraient correspondre au $\beta\text{C}_3\text{N}_4$. Sakamoto *et al.* [65] ont montré que le taux d'azote dans les films réalisés par MPACVD diminue lorsque le pourcentage de méthane augmente. Ils ont également observé la présence d'un pic dans le spectre Raman correspondant au DLC lorsque le taux de méthane est trop élevé.

Le dépôt par plasma micro-onde dans un mélange gazeux N_2/CH_4 avec le substrat de silicium comme source de silicium a également servi à réaliser des films de SiCN [66].

Nous reviendrons avec beaucoup plus de détails sur cette méthode qui sera utilisée dans le chapitre II. Des études comparatives des résultats de la littérature avec les nôtres seront alors effectuées.

I.4.f. Le dépôt par pulvérisation magnétron réactive

Le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) est l'une des techniques de dépôt les plus couramment utilisées en industrie pour des dépôts de couches minces de type métallique ou céramique. Cette technique est très avantageuse en ce sens qu'elle est simple, permet des dépôts denses et adhérents à température relativement basse. La pulvérisation cathodique magnétron réactive est une forme améliorée de la pulvérisation cathodique classique. Elle permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus importantes qu'en pulvérisation cathodique simple. Elle est souvent utilisée, mais ne permet d'obtenir en général que des films amorphes. Broiteman *et al.* [67] ont également réalisé des films de CN_x par pulvérisation magnétron en faisant varier le taux d'azote dans les films. Ils ont obtenu dans leurs cas une augmentation du coefficient de friction avec le taux d'azote dans les films, contrairement aux travaux de Wei *et al.* [68] qui ont plutôt observé une diminution de ce coefficient de 0,14 à 0,075 lorsque le taux d'azote dans le film de CN_x augmente de 20 à 45 %. Dans un article de revue, Fernandez *et al.* [69], ont montré également que cette technique permet d'obtenir des films de CN_x et de SiCN avec de bonnes propriétés structurales, tribologiques et de stabilité thermique. Ils ont par ailleurs montré que les films de CN_x dopés au silicium ont un meilleur coefficient de friction par rapport aux films de CN_x . Nous reviendrons en détail sur cette technique dans le chapitre V. Tessier *et al.* [70], Tétard *et al.* [71] ont obtenu des vitesses de dépôt de films de CN_x , réalisés par pulvérisation magnétron RF, supérieures à 10 nm/mn et un rapport N/C pouvant atteindre 0,7.

I.5. Les utilisations possibles des films minces de nitrures de carbone

Le nitrure de carbone ayant été prédit comme étant un matériau pouvant avoir des propriétés avoisinant celles du diamant, est un candidat potentiel pour de nombreuses applications dans divers domaines. En effet, les travaux réalisés sur les films de carbone amorphes et de CN_x amorphes déposés dans les mêmes conditions montrent que les films de CN_x sont plus durs que les films de carbone [72].

Son extrême dureté lui confère d'office une aptitude à être utilisé comme matériau idéal pour la protection des outils de coupe, de perçage...

En effet il peut être utilisé pour revêtir des outils fabriqués à base de matériaux durs. Cette fine couche protégerait donc l'outil contre l'usure, la fatigue, l'écaillage et les attaques chimiques de tout genre (corrosion, oxydation...).

En orthopédie, certaines prothèses nécessitent une bonne compatibilité avec le corps humain et une longue durée de vie (faible coefficient de frottement, biocompatibilité...). Broiteman *et al.* [73] ont montré que les films de nitrure de carbone déposés sur des substrats de Ti et de ZrO_2 augmentaient la durée de vie des implants et facilitaient leur utilisation par rapport aux implants classiques. En effet, ce dépôt qui a la propriété d'être à la fois résistant aux déformations plastiques, a un faible coefficient de frottement et favorise la lubrification.

Ciu *et al.* [74] ont réalisé des études montrant que le CN_x est préférable au DLC pour des applications en orthopédie grâce à l'azote présent dans le CN_x . En effet, le CN_x a l'avantage par exemple de prévenir une accumulation excessive de lipides sur les prothèses. Par ailleurs, certaines cellules (endothéliales), intéressantes pour réduire la thrombogénèse (formation de caillot dans les vaisseaux sanguins), se développent mieux sur des surfaces riches en azote en l'occurrence le CN_x . Ils ont montré que le CN_x consomme moins de plaquettes sanguines que le NiTi ou l'acier inoxydable. La durée de la coagulation du sang augmente lorsque le taux d'azote dans les films de CN_x augmente, alors que la densité surfacique de plaquettes nécessaires diminue. Le CN_x présente une meilleure biocompatibilité par rapport au DLC, au NiTi et à l'acier inoxydable et en plus, il ne provoque aucune inflammation. Tessier *et al.* [70] ont également montré la biocompatibilité des films de CN_x obtenus par pulvérisation magnétron réactive et par implantation ionique.

La bande interdite directe (6,4 eV) et indirecte (6,75 eV) du $\beta-C_3N_4$ étant très élevées, d'après Corkil *et al.* [75], ce matériau peut être utilisé comme un matériau transparent dans l'ultraviolet ou le visible. À titre de comparaison, les bandes interdites directe et indirecte du GaP sont respectivement 2,78 eV et 2,272 eV. Ces résultats ont également été observés par Cohen [76]. Cette grande bande interdite fait de ce matériau, en plus de ces propriétés mécaniques, un bon candidat pour les applications en électronique et optoélectronique. Chamikh *et al.* [77] ont d'ailleurs montré par exemple que l'incorporation de l'azote dans le carbone réalisée par RF-PVD entraîne une augmentation de la largeur de la bande interdite (1,2 eV) comparé à celle d'un film de carbone amorphe (0,8 eV) réalisé dans les mêmes conditions.

1.6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis à travers une étude bibliographique non exhaustive de montrer que les films minces de nitrure de carbone et de carbonitrure de silicium présentent de nombreux intérêts pour des applications en mécanique, en médecine, en optoélectronique et bien d'autres domaines non encore exploités. Plusieurs travaux ont été effectués sur ce sujet depuis près de 20 ans. Après les analyses des différents résultats obtenus dans la littérature, sur la synthèse des matériaux de type CN_x , de nombreuses controverses et même des doutes subsistent encore sur la possibilité de réaliser particulièrement la phase $\beta-C_3N_4$ en couche mince. Chacune des techniques utilisées pour parvenir à la synthèse des films de cette phase présente des avantages, des contraintes et des limites. Par ailleurs, le SiCN a déjà été réalisé et nous avons montré dans la littérature qu'il présente des propriétés non moins intéressantes pour des applications en mécanique, en médecine et en optoélectronique. Cet état de l'art sur les techniques de synthèse, de caractérisation et les propriétés de ce type de matériau nous aidera à comprendre les résultats qui seront présentés dans les prochains chapitres.

I.7. Références bibliographiques

- [1] A. Y. **Liu**, M. L. Cohen, *Science* 245 (**1989**) 841.
- [2] M. L. **Cohen**, *Phys. Rev. B* 32 (**1985**) 7988.
- [3] A. Y. **Liu**, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 41 (**1990**) 10727.
- [4] M. L. **Cohen**, *Science* 261 (**1993**) 308.
- [5] E. **Betranhandy**, L. Capou, S. F. Matar, C. El-Kfoury, *Solid State Sciences* 6 (**2004**) 315.
- [6] H. **Holleck**, V. Schier, *Surf. Coat. Technol.* 76 (**1995**) 328.
- [7] J. A. **Valero**, thèse de doctorat, Université bordeaux I (**2002**).
- [8] M. **Mattesini**, thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2001).
- [9] E. **Kroke**, M. Schwarz, *Coordin. Chem. Rev.* 248 (**2004**) 493.
- [10] C. W. **Chen**, M. H. Lee, L. C. Chen, K. H. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 13 (**2004**) 1158.
- [11] A. Y. **Liu**, R. M. Venzcovitch, *Phys. Rev. B* 50 (**1994**) 10362.
- [12] M. L. **Cohen**, *Mater. Sci. Eng. A* 209 (**1996**) 1.
- [13] J. L. **Corkill**, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* 48 (**1993**) 17622.
- [14] M. L. **Cohen**, *Mater. Sci. Eng. A* 209 (**1996**) 1.
- [15] F. **Ding**, Y. P. Feng, *Computational Materials Science* 30 (**2004**) 364.
- [16] E. **Xie**, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, *Optical Materials* 23 (**2003**) 151.
- [17] C. W. **Chen**, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su, *Diam. Relat. Mater.* 14 (**2005**) 1010.
- [18] E. J. **Liang**, J. W. Zhang, J. Leme, C. Moura, L. Cunha, *Thin Solid Films* 469 (**2004**) 410.
- [19] X. W. **Du**, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, L. Cui, *Materials Chemistry and Physics* 103 (**2007**) 456.
- [20] X. W. **Du**, Y. Fu, J. Sun, P. Yao, *Surf. Coat. Technol.* 201 (**2007**) 5404.
- [21] P. **Gao**, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, C. Dong, *Surf. Coat. Technol.* 201 (**2007**) 5298.
- [22] Z. **Gong**, E. G. Wang, G. C. Xu, Y. Chen, *Thin Solid Films* 348 (**1999**) 114.
- [23] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, *Thin Solid Films* 447 (**2004**) 217.
- [24] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, *Carbon* 42 (**2004**) 1107.
- [25] L. C. **Chen**, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, T. J. Chuang, *Diam. Relat. Mater.* 5 (**1996**) 514.
- [26] W. **Cheng**, J. Jiang, Y. Zhang, H. Zhu, D. Shen, *Materials Chemistry and Physics* 85 (**2004**) 370.
- [27] A. **Badzian**, T. Badzian, W. Drawl, R. Roy, *Diam. Relat. Mater.* 7 (**1998**) 1519.
- [28] A. **Badzian**, T. Badzian, R. Roy, W. Drawl, *Thin Solid Films* 354 (**1999**) 148.
- [29] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, *Mater. Sci. Eng. B* 85 (**2001**) 38.
- [30] L. C. **Chen**, K. H. Chen, S. L. Wei, P. D. Kichambare, J. J. Wu, T. R. Lu, C. T. Kuo, *Thin Solid Films* 355 (**1999**) 112.
- [31] C. W. **Chen**, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 14 (**2005**) 1126.
- [32] L. C. **Chen**, H. Y. Lin, C. S. Wong, K.H. Chen, S.T. Lin, Y.C. Yu, C.W. Wang, E.K. Lin, K.C. Ling, *Diam. Relat. Mater.* 8 (**1999**) 618.
- [33] P. **Jedrzejowski**, J. Cizek, A. Amassian, J. E. K. Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, *Thin Solid Films* 447 (**2004**) 201.
- [34] C. F. **Ramos**, J. Sanchez-Lopez, C. D. M. Belin, L. Ponsonnet, A. Fernandez, *Diam. Relat. Mater.* 11 (**2002**) 169.
- [35] A. **Badzian**, T. Badzian, *J. of Refractory Metals & Hard Materials* 15 (**1997**) 3.
- [36] D. **Marton**, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, J. W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett* 73 (**1994**) 118.
- [37] C. **Ronning**, H. Feldermann, R. Merk, H. Hofsass, *Physical Review. B* 58 (**1998**) 2207.

- [38] A. **Hoffman**, R. Brener, I. Gouzman, C. Cytermann, H. Geller, L. Levin, M. Kenny, *Diam. Relat. Mater.* 4 (**1995**) 292.
- [39] I. **Gouzman**, R. Brener, A. Hoffman, *Surface Science* 3321 (**1995**) 283.
- [40] I. **Gouzman**, R. Brener, A. Hoffman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (**1999**) 441.
- [41] P. **Cao**, W. T. Zheng, Z. Jiang, Z. Jin, Z. Mu, C. Dong, *Materials Chemistry and Physics* 72 (**2001**) 93.
- [42] K. J. **Boyd**, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (**1995**) 2110.
- [43] K. J. **Boyd**, D. Marton, J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (**1998**) 455.
- [44] N. **Tsubuchi**, Y. Horino, B. Enders, A. Chayahara, A. Kinomura, K. Fujii, *Mat Chem, Phys* 54 (**1998**) 325.
- [45] N. **Tsubuchi**, B. Enders, A. Chayahara, A. Kinomura, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (**1999**) 2384.
- [46] H. **Riascos**, J. Neidhardt, G. Z. Radnoczi, J. Emmerlich, G. Zambrano, L. Hultman, P. Prieto, *Thin Solid Films* 497 (**2006**) 1.
- [47] G. **Dinescu**, E. Aldea, M. L. De Giorgi, A. Luches, A. Perrone, A. Zocco, *Applied Surface Science*, 127 (**1998**) 697.
- [48] S. L. **Sung**, C. H. Tseng, F. K. Chiang, X. J. Guo, X. W. Liu, H.C. Shih, *Thin Solid Films*, 340 (**1999**) 169.
- [49] X. W. **Liu**, J. H. Lin, C. H. Tseng, H. C. Shih, *Materials Chemistry and Physics* 72 (**2001**) 258.
- [50] J. **Hong**, thèse de doctorat, Université de Nantes (**1999**).
- [51] W. C. **Chan**, M. K. Fung, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, *Diam. Relat. Mater.* 8 (**1999**) 1732.
- [52] S. **Rodil**, N. A. Morrison, W. I. Milne, J. Robertson, V. Stolojan, D. N. Jayawardane, *Diam. Relat. Mater.* 9 (**2000**) 524.
- [53] M. **Camero**, F. J. G. Vazquez, J. Ortiz, C. G. Aleixandre, *Plasma Sources Sci. Technol.* 13 (**2004**) 121.
- [54] M. **Camero**, R. Gagob, C. G. Aleixandre, J.M. Albella, *Diam. Relat. Mater.* 12 (**2003**) 632.
- [55] L. **Nemes**, M. Mohai, Z. Donko, I. Bertoti, *Spectrochimica Acta Part A* 56 (**2000**) 761.
- [56] G. **Dinescu**, E. Aldea, G. Musa, M.C.M. van de Sanden, A. de Graaf, C. Ghica, M. Gartner, A. Andrei, *Thin Solid Films* 325 (**1998**) 123.
- [57] J. **Hao**, T. Xu, J. Zhang, W. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (**2006**) 1149.
- [58] J. **Hao**, T. Xu, W. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (**2005**) 3671.
- [59] J. **Hao**, T. Xu, W. Liu, *Mater. Sci. Eng. A* 408 (**2005**) 297.
- [60] D. X. **Shi**, X. F. Zhang, L. Yuan, Y. S. Gu, Y.P. Zhang, Z.J. Duan, X.R. Chang, Z.Z. Tian, N.X. Chen, *Applied Surface Science*, 148 (**1999**) 50.
- [61] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, X.R. Chang, Z. Z. Tian, D. X. Shi, X. F. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B* 78 (**2000**) 11.
- [62] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, X. R. Chang, Z. Z. Tiana, D. X. Shi, X. F. Zhang, L. Yuan, *Surf. Coat. Technol.* 127 (**2000**) 260.
- [63] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, *Mater. Sci. Eng. B* 85 (**2001**) 38.
- [64] Y. S. **Gu**, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian, N. X. Chen, C. Dong, D. X. Shi, X. F. Zhang, L. Yuan, *Journal of materials* 34 (**1999**) 3117.
- [65] Y. **Sakamoto**, M. Takaya, *Surf. Coat. Technol.* 169 (**2003**) 321.
- [66] L. C. **Chen**, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, T. J. Chuang, *Diam. Relat. Mater.* 5 (**1996**) 514.
- [67] E. **Broitman**, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johansson, T. Berlind, H. Sjöström, J. E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, *Wear*, 248 (**2001**) 55.
- [68] J. **Wei**, P. Hing, Z. Q. Mo, *Wear* 225 (**1999**) 1141.

- [69] A. **Fernandez**, C. Fernandez-Ramos, J. C. Sanchez-Lopez, Surf. Coat. Technol. 163 **(2003)** 527.
- [70] P. Y. Tessier, L. Pichon, P. Villechaise, P. Linez, B. Angleraud, N. Mubumbila, V. Fouquet, A. Straboni, X. Milhet, H. F. Hildebran, Diamond and Related Materials 12 (2003) 1066.
- [71] F. Tetard, P. Djemia, B. Angleraud, N. Mubumbila, P.Y. Tessier, Surf. Coat. Technol. 151 (2002) 184.
- [72] E. **Bertran**, F. J. Pino, G. Viera, J. L. Andujar, Vacuum 64 **(2002)** 181.
- [73] E. **Broitman** W. Macdonald, N. Hellgren, G. Radnoczi, Z. Czigany, A. Wennerberg, M. Jacobsson, L. Hultman, Diam. Relat. Mater. 9 **(2000)** 1984.
- [74] F. Z. **Cui**, X.L. Qing, D. J. Li, J. Zhao, Surf. Coat. Technol. 200 **(2005)**, 1009.
- [75] J. L. **Corkill**, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 48 **(1993)** 17622.
- [76] M. L. **Cohen**, Mater. Sci. Eng. A 209 **(1996)** 1.
- [77] E. E. **Chamikh**, A. Essafti, M. Azizan, Y. Ijdiyaou, Solar Energy Materials, Solar Cells 90 **(2006)** 1424.

Chapitre II

**Réalisation de films minces de CN_x et de SiCN par
Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par
Plasma Micro-onde en régime Continu (CMPACVD)**

II. Chapitre II : Réalisation de films minces de CN_x et de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde en régime Continu (CMPACVD)

II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des films minces de CN_x et de SiCN au LPMIA

Le réacteur utilisé pour les dépôts des films dans le cadre de ce travail, entièrement conçu et réalisé au sein du laboratoire est présenté sur la Figure II-1. Il a été amélioré au cours des travaux de thèse de Bénédic et de Lamara [1,2].

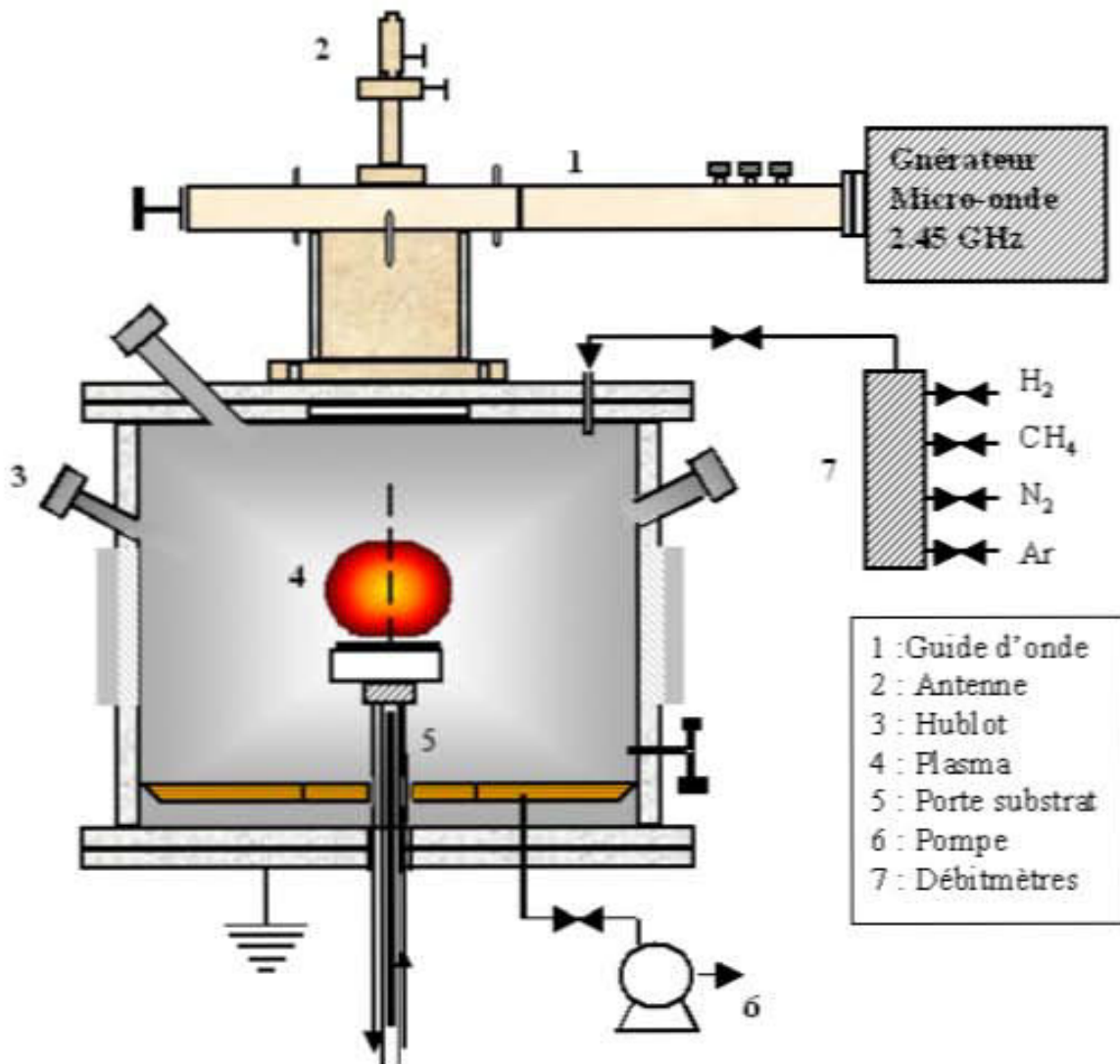


Figure II-1: Réacteur pour la synthèse des films minces par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde du LPMIA

Il est constitué d'une enceinte à double paroi en acier inoxydable refroidies par écoulement d'eau. Le diamètre intérieur est de 28 cm et la hauteur est de 24 cm. Il dispose de plusieurs hublots en quartz de diamètres variés permettant les diagnostics *in-situ*. Il ne dispose pas de sas, et l'introduction des échantillons est très facile. Il permet de traiter des échantillons de diamètre allant jusqu'à deux pouces (~5 cm de diamètre).

Le plasma est entretenu par une onde électromagnétique de fréquence 2,45 GHz (longueur d'onde = 12,2 cm) fournie par un magnétron. Cette onde est acheminée jusqu'à la chambre du réacteur par le biais d'un guide d'onde rectangulaire et d'un guide d'onde cylindrique. Le couplage entre le mode transverse électrique TE₀₁ dans le guide d'onde rectangulaire et le mode transverse magnétique TM₁₀ dans le guide d'onde cylindrique se fait à l'aide d'une antenne située au-dessus du réacteur à l'intersection de ces guides ondes. Des pistons de réglage d'impédance et de court-circuit permettent respectivement de régler la symétrie ou la position du plasma et de minimiser la puissance micro-onde réfléchie. Les dimensions de la chambre et des guides d'onde sont optimisées pour que la chambre constitue une cage de Faraday assurant, l'étanchéité électromagnétique (piégeage de l'onde électromagnétique pour éviter qu'elle sorte par les hublots) et le maintien d'une onde stationnaire à l'intérieur du réacteur. Un plan en cuivre situé en dessous du réacteur permet cette réflexion totale de l'onde.

Le magnétron est alimenté par un générateur dont la puissance de fonctionnement peut varier de 600 W à 6000 W. Il s'agit d'un générateur du constructeur SAIREM et de modèle GMP 60. Il peut fonctionner en régime continu ou en régime pulsé (voir chapitre III). L'amorçage du plasma s'établit au maximum du champ électrique situé au centre du réacteur. La forme de cette boule de plasma dépendra des paramètres expérimentaux (pression, puissance...).

La pression de travail est régulée par une électrovanne dont l'ouverture est commandée par le biais d'un boîtier PID (proportionnel, intégrateur et dérivateur). Elle est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive fonctionnant dans la gamme 0-1000 mbar. Avant chaque dépôt, nous nous assurons que le vide dans la chambre est suffisant pour éviter toute contamination des échantillons. Le vide résiduel mesuré à l'aide d'une jauge de Penning dans la gamme 10⁻²-10⁻⁷ torr doit être inférieur à 10⁻⁶ torr avant tout dépôt.

Les gaz utilisés sont N₂, CH₄ et accessoirement H₂ et Ar. Ils sont de qualité alphasgaz 2 de pureté 99,9999 % et fournis par la société Air liquide. Avant d'être introduits dans le réacteur, les gaz sont mélangés juste à l'entrée du réacteur.

Les débits des différents gaz sont contrôlés à l'aide de débitmètres (de la société MKS). Ils sont étalonnés pour les gaz utilisés et des coefficients de conversion sont appliqués lorsque cela est nécessaire. L'antenne et le porte échantillon sont refroidis à l'eau de ville en circuit ouvert. Le réchauffement au niveau du guide d'onde cylindrique et de l'antenne est dû au couplage de haute puissance du guide d'onde. Par ailleurs le substrat peut être fortement chauffé par le plasma en fonction des paramètres du plasma et de la distance entre le substrat et le plasma lors du dépôt.

Une polarisation DC de 0 à ±1000 V (I_{max} = 1 A) peut être appliquée au substrat.

La température du substrat est mesurée *in-situ* par un pyromètre infrarouge monochromatique ($\lambda = 1,6 \mu\text{m}$) fonctionnant entre 700 et 1200 °C.

II.2. Etude de la stabilisation du plasma micro-onde N₂/CH₄

Avant de commencer l'étude de la décharge il est primordial qu'elle soit stable dans le temps et dans l'espace. Cette étude est d'autant plus importante que pour les dépôts de longue durée (la durée des dépôts peut varier de 1 à 24 h), le plasma doit garder sa position et sa géométrie tout au long du processus de dépôt.

Le plasma étant très chaud (T_{gaz} > 2000 °C au centre), son contact direct avec le hublot en quartz ou le substrat en silicium pourrait les détériorer. Cette stabilisation nous épargne de la surveillance en permanence du plasma pendant le dépôt des films.

En fonction des paramètres expérimentaux, le plasma peut se délocaliser dans le réacteur ou se déformer (élargissement, élongation) voire s'éteindre. Pour éviter l'instabilité, voir l'extinction totale du plasma nous avons recherché les valeurs limites correspondant à chaque paramètre.

La détermination de la zone de fonctionnement a également été étudiée par Lamara [2] dans le cadre du mélange gazeux H₂/CH₄ dans ce même réacteur, utilisé pour la synthèse des films de diamant. Dans son cas, cette zone dépendait seulement du couple pression de gaz et puissance micro-onde comme il le montre sur la Figure II-2.

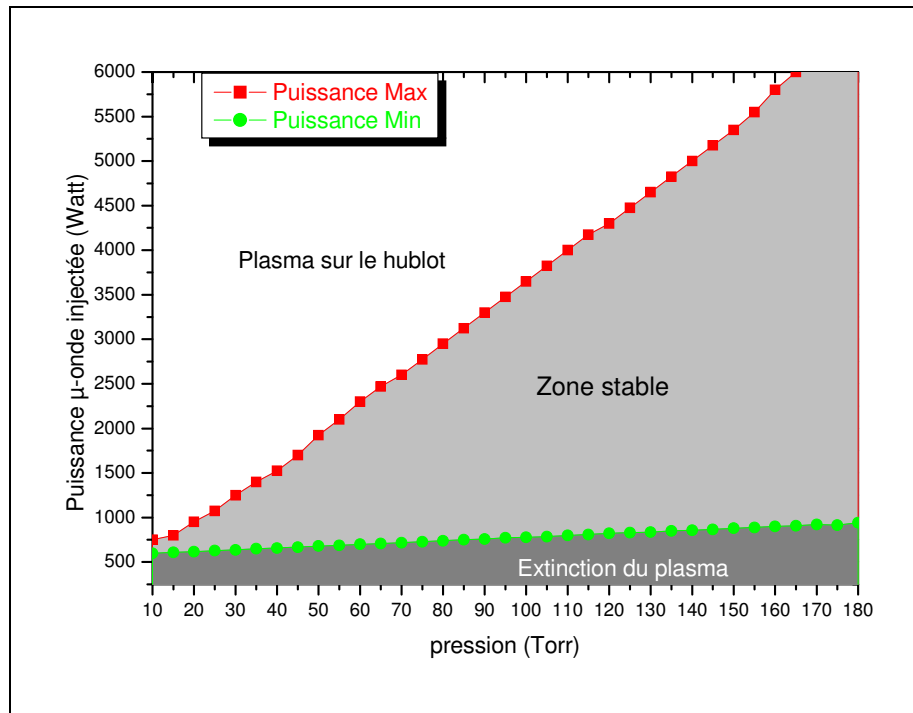


Figure II-2: Zone de stabilité du plasma selon Lamara [2]

L'augmentation de la puissance micro-onde nécessite une augmentation de la pression pour maintenir le plasma stable. Par ailleurs, pour une puissance fixée, le volume du plasma diminue jusqu'à extinction lorsque la pression de gaz augmente. Cette réduction du volume du plasma est due à la diminution du libre parcours moyen des électrons dont le nombre de collisions subies augmente avec la pression. Par ailleurs, pour une pression fixée, l'augmentation de la puissance entraîne un agrandissement du volume du plasma et une délocalisation vers le haut jusqu'à ce que le plasma saute sur le hublot supérieur.

Dans notre cas, avec un mélange gazeux N₂/CH₄, en plus de la puissance micro-onde et de la pression de gaz, la forme et la stabilité du plasma dépendent également du débit total de gaz et du mélange gazeux (pourcentage de CH₄ avec ou sans H₂).

En effet, malgré les nombreuses études effectuées sur l'azote, il demeure une espèce difficile à contrôler, probablement à cause de ses nombreux états vibrationnels qui provoquent dans le temps, des réactions instables. L'azote dispose de 46 niveaux vibrationnels et des transferts d'énergies peuvent se produire tout au long de la décharge et modifier la cinétique. D'où la complication du problème de stabilité du plasma en remplaçant l'hydrogène par l'azote dans le mélange avec le méthane.

La toute première difficulté rencontrée lors de cette étude fut d'abord l'amorçage du plasma. Dans un premier temps, nous n'avons pas réussi à amorcer le plasma ni dans l'azote seul, ni dans le méthane seul, ni dans le mélange azote-méthane.

Pour pallier à cette difficulté, nous avons procédé à un amorçage à l'hydrogène suivi du basculement immédiat au mélange N₂/CH₄. Le temps de résidence des gaz dans le réacteur est donné par la relation:

$$T_r = \frac{300PV}{1013QT_h} \quad [1]$$

II-1

Avec V (cm³) le volume du réacteur (dans notre cas, $V= 14770$ cm³), Q (sccm) le débit total (nous utilisons généralement $Q= 50$ sccm), P (mbar) la pression (généralement $P= 50$ mbar), T_H (°K) la température de l'hydrogène dans le réacteur (environ 1000 K à une puissance micro-onde de 1000 W).

En utilisant cette relation et les données numériques ci-dessus, le temps de résidence théorique ne dépasse pas 5 mn (le calcul donne précisément 4 mn 35 s). L'hydrogène devrait à priori avoir été évacué de la chambre au bout de quelques minutes par le système de pompage. En réalité, nous observons encore des traces après plus d'un quart d'heure par OES. Ces traces proviennent probablement de la désorption des éléments contenant de l'hydrogène collés sur la paroi. Par ailleurs la vitesse de pompage de l'hydrogène est plus faible que celle des autres gaz, elle est par exemple environ 1,5 fois plus faible que celle de l'azote.

Un autre avantage de cette méthode est que ce plasma d'hydrogène en début de traitement pourrait servir à nettoyer et à désoxyder partiellement la surface du substrat avant le dépôt des films.

Nous avons donc effectué une étude préliminaire (observation visuelle du comportement du plasma) des décharges pour déterminer les limites de puissance micro-onde, de pression, de débit total et de pourcentage de gaz, que nous pouvons atteindre avant que le plasma ne commence à être instable.

Cette étude a été d'autant plus délicate que la lumière émise par le plasma dans le mélange N₂/CH₄ est très intense comparée à la lumière émise par un plasma dans le mélange H₂/CH₄. Il était donc très difficile de combiner observation et réglage sans être gêné par la lumière émise. Nous avons donc réalisé un dispositif constitué d'un analyseur et d'un polariseur croisés qui permet de réduire l'intensité lumineuse reçue à travers le hublot par l'œil.

Pour illustrer cette variation de comportement et de forme du plasma en fonction des paramètres expérimentaux, nous avons réalisé des photographies du plasma en faisant varier les paramètres expérimentaux (voir Figure II-3).



a) 1000 W, **100 % H₂** 50 mbar



b) 1000 W, **100 % N₂** 50 mbar



c) 1000 W, N₂/4% CH₄ 50 mbar



d) N₂/4 % CH₄, **90 mbar**



e) N₂/4 % CH₄, 90 mbar **+10 % H₂**



f) N₂/4% CH₄, 50 mbar, **600 W**



g) N₂/4% CH₄, 50 mbar **1000 W**

Figure II-3 : Photographies montrant l'évolution de la forme et de la localisation spatiale du plasma dans le réacteur en fonction des paramètres expérimentaux.

La Figure II-3 a) montre que le plasma d'hydrogène est beaucoup moins intense. Par contre lorsqu'on bascule en plasma d'azote, dans les mêmes conditions expérimentales, il devient très lumineux, beaucoup plus volumineux et a tendance à remonter vers la source micro-

onde (vers la partie supérieure de la chambre du réacteur) (Figure II-3-b). Dès que nous injectons le méthane, le plasma revient au centre du réacteur mais avec une augmentation de l'intensité émise et prend une forme plus arrondie (Figure II-3-c). En augmentant la pression totale de gaz, on s'aperçoit qu'au lieu de s'atrophier et de s'éteindre comme il a été observé par Lamara dans le mélange gazeux H₂/CH₄, le plasma perd en volume seulement dans le sens de la largeur mais la hauteur reste constante. Le plasma prend une forme allongée et se rapproche du substrat. En plus, il gagne encore en lumière émise (Figure II-3-d). Lorsqu'on injecte une faible quantité d'hydrogène au plasma N₂/CH₄, il émet moins (Figure II-3-e). Le passage de 600 W à 1000 W entraîne une augmentation du volume du plasma comme le montre les Figure II-3-f et g. Sur les Figure II-3-g, nous ne pouvons plus apercevoir la grille parce que le système polariseur-analyseur a été disposé afin de réduire le rayonnement du plasma.

Tous ces problèmes de variations de forme et de stabilité du plasma nous ont conduit à établir une zone « de sécurité », au niveau des paramètres expérimentaux, dans laquelle nous pouvons travailler (voir Figure II-4).

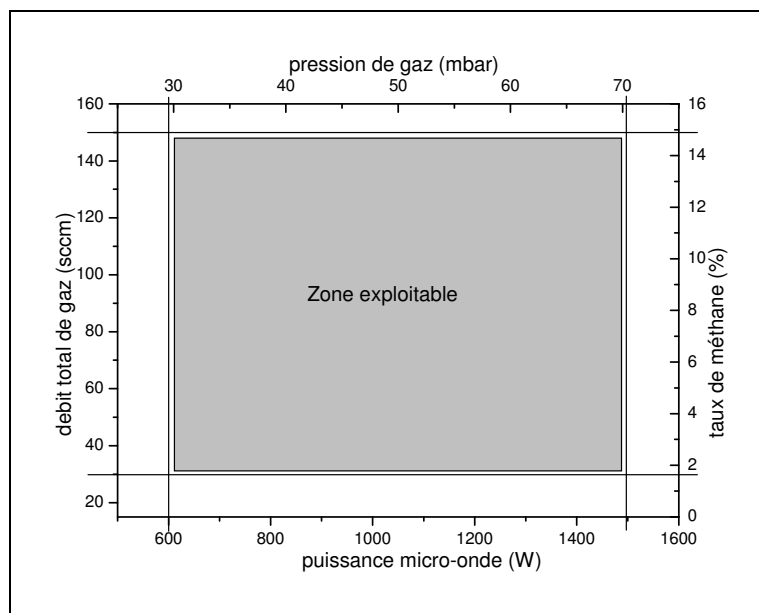


Figure II-4 : Limites des paramètres permettant d'obtenir un plasma stable avec une forme permettant des dépôts de longue durée.

Sur la Figure II-4, la zone en gris correspond aux paramètres de plasma que nous pouvons véritablement exploiter. C'est en effet dans cette zone que le plasma demeure stable et bien localisé. C'est seulement dans cette gamme de puissance micro-onde, de pression de gaz, de débit total et de pourcentage de méthane que nous pouvons réaliser des dépôts. Nous observons également dans notre cas un couplage étroit de ces 4 paramètres. Cette zone délimitée doit s'interpréter de la façon suivante : Pour obtenir un plasma stable (dans le temps et dans l'espace), avec une forme adaptée au traitement de surfaces comprises entre 1 et 5 cm², l'augmentation de la puissance micro-onde doit s'accompagner d'une augmentation de la pression et celle du pourcentage de méthane va de paire avec celle du débit de gaz. Nos travaux se feront donc uniquement dans cette zone[?].

[?]La question qui en ressort est la suivante : et si la synthèse de βC₃N₄ devait être possible qu'avec des paramètres situés en dehors de cette zone, ne pourrions-nous donc jamais le vérifier ?

II.3. Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans cette étude sont le silicium (100) dopé au bore, conductivité 1-10 Ω -cm, du silicium recouvert de 100 nm de Si₃N₄ [Si/Si₃N₄], et des cermets (WC-Co) fourni par la société Ceratizit.

La plupart des dépôts ont été réalisés sur silicium. Avant chaque dépôt, nous nettoyons le substrat dans un bac à ultrason successivement avec du méthanol, puis du trichloréthylène, encore du méthanol et enfin de l'eau déionisée. Chaque nettoyage dure 10 à 15 mn. Le substrat est ensuite séché à l'azote sec et introduit immédiatement dans le réacteur. Ce traitement ne permet pas une désoxydation de la surface, mais permet néanmoins d'enlever toutes les traces de matières organiques présentes sur le substrat depuis sa fabrication. Pour éviter toute contamination, les substrats non utilisés dans l'immédiat sont conservés dans une solution de propanol 1. Parfois, après avoir mis sous vide, nous procédons à un nettoyage du substrat avec un plasma d'hydrogène. Une passivation et une stabilisation de la surface nécessiteraient un traitement beaucoup plus long. Belmahi *et al.* [3] ont proposé par exemple un traitement (à base de HF, HNO₃, H₂O₂, NH₄F) qui permet une véritable désoxydation et une passivation (stabilisation de la surface en saturant les liaisons pendantes par l'hydrogène atomique).

II.4. Choix des précurseurs

Le choix de l'azote comme gaz principal et le méthane comme source de carbone a été motivé par les résultats de la littérature. En effet, plusieurs types de précurseurs ont été testés dans la littérature en fonction des techniques utilisées. Même si Beshkov *et al.* [4] proposent par exemple le mélange CCl₄+NH₃ comme meilleur mélange pour le dépôt de CN_x par MAPCVD, l'équipe de Malkov [5] et d'autres ont soutenu l'idée que les précurseurs contenant du carbone et de l'azote, liés à la base, seraient plus efficaces. Pour eux, il serait même impossible de réaliser des films avec des précurseurs contenant séparément le carbone et l'azote. Par ailleurs, Uddin *et al.* [6] ont montré l'intérêt d'utiliser l'hexaméthylènetetramine (HMTA) plutôt que le méthane. Par contre, en ECR, l'acétylène (C₂H₂) est le plus souvent utilisé comme source de carbone.

La polémique sur le choix du gaz qui représente les sources de carbone et d'azote existe encore. Cependant, le méthane est le gaz couramment utilisé comme source de carbone pour la synthèse des films de nitrure de carbone par MPACVD.

II.5. Diagnostic du plasma micro-onde continu N₂/CH₄ par Spectroscopie Optique d'Emission

II.5.a. Dispositif expérimental

Le LPMIA dispose de plusieurs spectromètres optiques d'émission. Nous avons utilisé un appareil (Cromex) muni d'un détecteur à photomultiplicateur et un autre spectromètre (Jobin-Yvon TRIAX 550) équipé d'une camera CCD comme détecteur. Dans les deux cas, le principe de fonctionnement de base est le même. La lumière émise par le plasma est collectée par une fibre optique qui l'achemine jusqu'à la fente d'entrée d'un monochromateur. La lumière est dispersée par un réseau en fonction des énergies des photons (et donc de leurs longueurs d'onde). Les photons passent à travers un photomultiplicateur ou la camera CCD pour être convertis en intensité (selon la relation A-2 voir annexe 1). L'intensité de ce signal est soit mesuré directement sur une table traçante en fonction de la longueur d'onde, soit, elle passe à travers un ordinateur muni

d'une carte et d'un logiciel d'acquisition appropriés. Ce spectre pourra par la suite être traité. Le spectromètre (Jobin-Yvon TRIAX 550) couvre une gamme de longueur d'onde de 300 à 1500 nm. Le système contient plusieurs réseaux dont un de 1200 traits par mm. A faible ouverture de fentes d'entrées, sa grande distance focale de 550 mm lui permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 0,025 nm. Un logiciel d'acquisition a été développé au LPMIA sous Labview pour permettre l'acquisition du signal obtenu par le spectromètre CROMEX. La Figure II-5 présente schématiquement le montage de base de la spectroscopie optique d'émission.

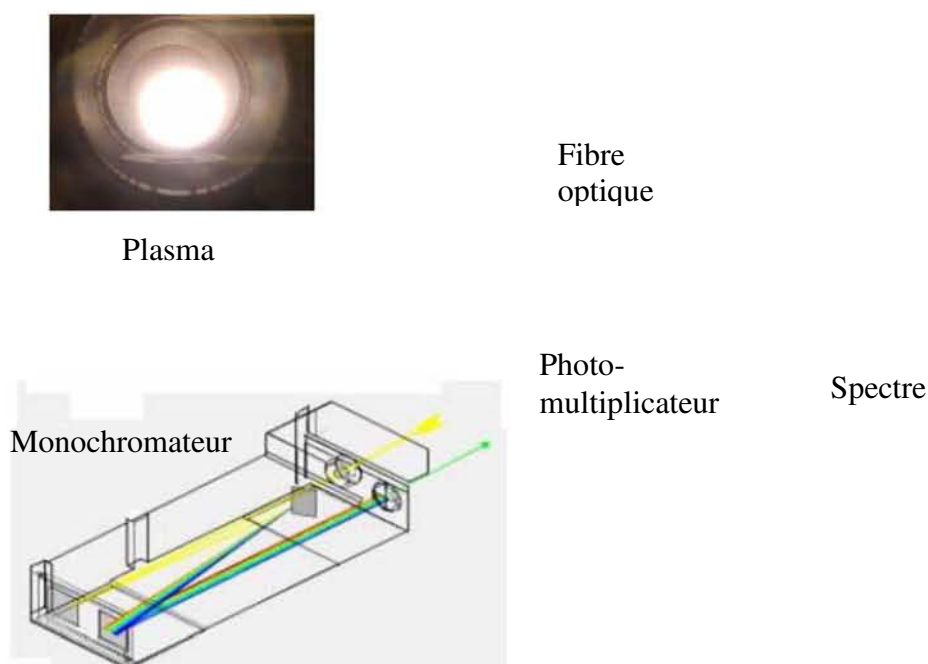


Figure II-5 : Schémas de montage de la spectroscopie optique d'émission

Les résultats présentés par la suite sont obtenus avec le spectromètre Jobin Yvon TRIAX 550.

II.5.b. Influence des paramètres expérimentaux sur les espèces émissives présentes dans le plasma

Les paramètres expérimentaux influent sur l'évolution des intensités émises par les espèces excitées du plasma à travers leurs densités. Nous avons d'abord identifié les espèces susceptibles d'être présentes dans le plasma. Pour cela nous avons réalisé un spectre global sur un plasma typique N₂/CH₄. Les paramètres expérimentaux sont: puissance micro-onde= 1000 W, pourcentage de CH₄= 2 %, pression de gaz= 50 mbar, débit total de gaz= 50 sccm. La Figure II-6 présente ce spectre typique qui a été tronqué (entre 330 et 520 nm) pour n'observer que les intensités les plus importantes émises par le plasma.

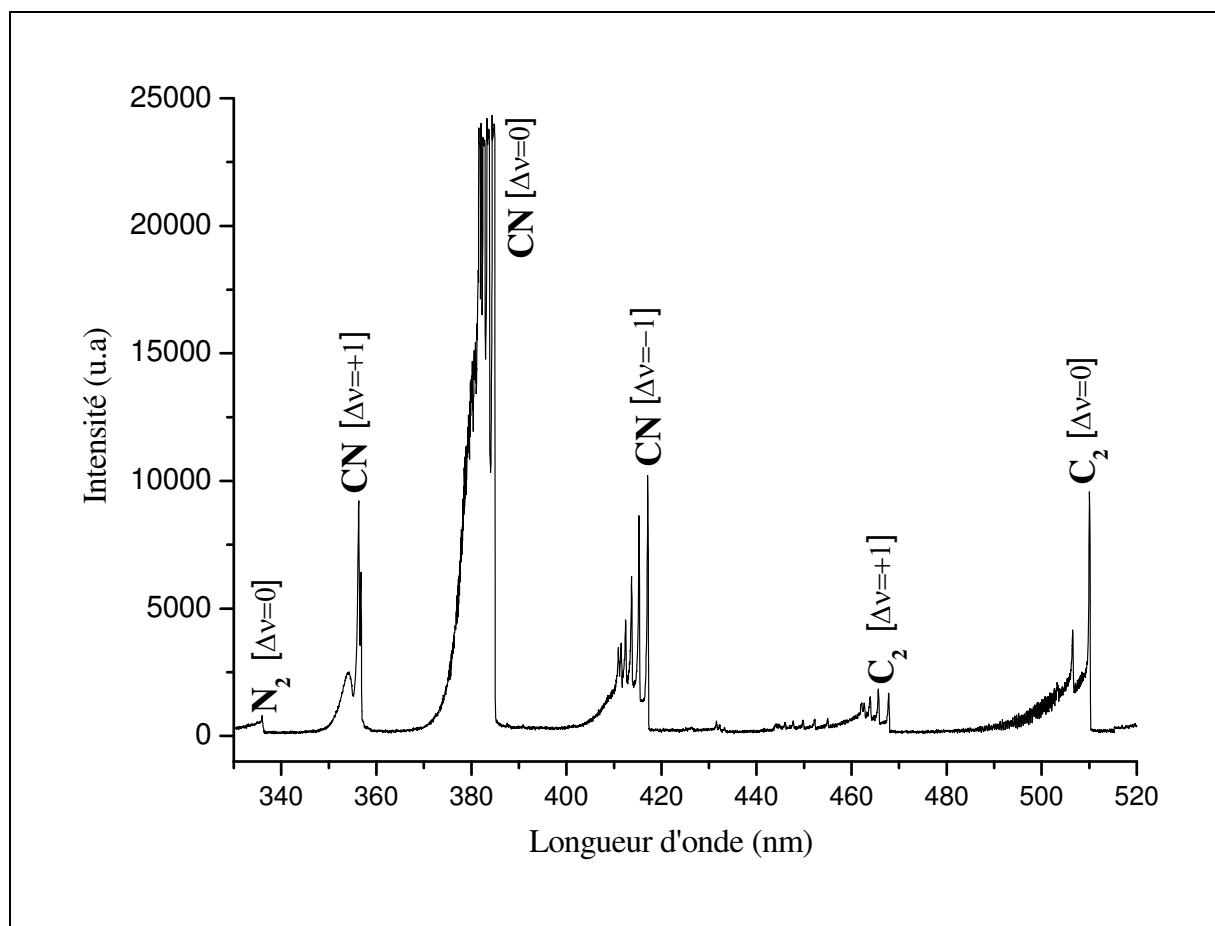


Figure II-6 : Spectre général typique obtenu par OES d'un plasma N_2/CH_4

La Figure II-6 montre que les espèces émissives les plus intenses présentes dans ce type de plasma sont CN, C_2 et N_2 . Il s'agit du système violet de CN dont la tête de bande se situe à 388,34 nm [$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $\Delta v=0$], du système de Swan C_2 avec la tête de bande située à 516,52 nm [$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$, $\Delta v=0$] et du second positif de N_2 situé à 337,13 nm [$C^3\Pi_g \rightarrow B^3\Pi_u$, $\Delta v=0$]. Le premier système négatif de l'azote dont la tête de bande est située à 391,44 nm [$B^2\Sigma^+_u \rightarrow X^2\Pi_u$; $\Delta v=0$] n'est pas non plus observé. L'azote atomique n'est pas non plus observé comme ce fut le cas par exemple de Cameo *et al.* [7] qui l'ont observé à 868 nm et à 744,4 nm par Bernard [8] dans le cadre d'un plasma N_2 . Diamy *et al.* [9] ont observé une forte diminution des intensités émises par OES des espèces comme N_2 et N_2^+ lorsqu'ils ajoutent une faible quantité de méthane dans un plasma micro-onde N_2 .

La présence des espèces émissives dans les spectres obtenus par OES, pour le même mélange gazeux, dépend de beaucoup de paramètres. Les sections efficaces d'émission, d'ionisation et de dissociation des espèces dépendent de l'énergie, de la pression, de la température de gaz. Cela est à l'origine du fait que les spectres d'émission diffèrent très souvent d'un auteur à l'autre lorsqu'un seul paramètre de décharge change.

L'absence ou la faible émission des espèces comme N_2 , N_2^+ ou CH, et la forte émission de CN et C_2 montre que les molécules d'azote ou de méthane sont très vite et totalement dissociées ou consommées dès leur introduction dans le réacteur sous l'effet de la forte énergie micro-onde pour former ces derniers radicaux [CN et C_2].

Cependant, d'autres raies peuvent être observées lorsque nous effectuons un enregistrement sur une grande plage de longueur d'onde (200 à 1000 nm) et que nous accumulons plusieurs fois ou si nous ouvrons d'avantage les fentes du monochromateur.

L'annexe 4.a donne des listes récapitulatives non exhaustives des raies que nous pouvons observer sur un spectre OES d'une décharge N₂/CH₄ avec leurs énergies de transitions correspondantes.

II.5.b.1 Effet du pourcentage de méthane

Le méthane est la source de carbone dans notre décharge. Il est directement ou indirectement à la base de la formation de radicaux CN, C₂ et CH_x. Nous avons suivi le comportement des espèces émissives dans une décharge micro-onde N₂/CH₄ en fonction du pourcentage de méthane dans le gaz. Les autres paramètres sont fixés, la puissance micro-onde= 1000 W, la pression de gaz= 50 mbar, le débit total de gaz= 50 sccm. Pour cette expérience, nous avons voulu observer les espèces qui sont proches du substrat. Nous avons donc dirigé la fibre optique de sorte que l'observation se fasse entre la partie inférieure du plasma et le substrat. La Figure II-7-a montre l'évolution des intensités émises par les espèces les plus émissives, [CN 388,34 nm et C₂ 516,52 nm] en fonction du pourcentage de CH₄. L'intensité émise par le radical C₂ a été multipliée par 6 pour pouvoir observer son évolution plutôt que son intensité absolue. L'intensité émise par le radical CH étant très faible par rapport à celles qui sont émises par CN et C₂, nous avons suivi l'évolution de ce dernier en effectuant plusieurs accumulations et en ouvrant davantage les fentes d'entrées du monochromateur (Figure II-7-b). Parallèlement à cette étude, nous avons relevé la température du substrat mesuré par le pyromètre infra-rouge.

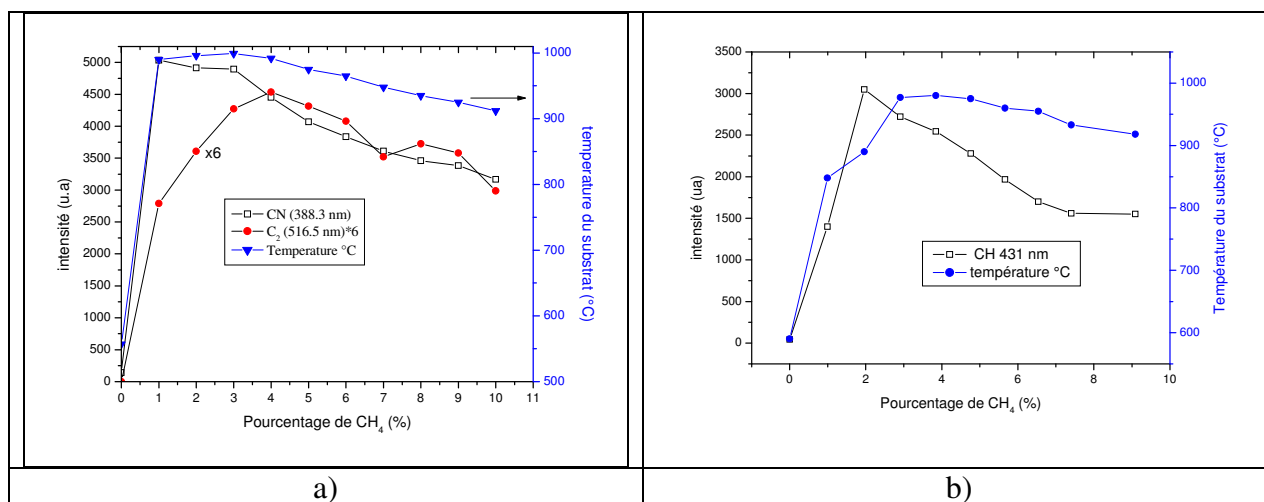


Figure II-7 : Evolution de la température du substrat et des intensités émises en fonction du pourcentage de méthane dans le gaz. a) CN (388,34 nm) et C₂ (516,52 nm) multiplié par 6, b) CH (431,42 nm) (observations réalisées à environ 5 mm de la surface du substrat).

Cette figure montre que l'intensité de CN et la température du substrat augmentent brusquement dès qu'on injecte une faible quantité de CH₄ dans le gaz. Ensuite elles diminuent progressivement et légèrement lorsqu'on continue à augmenter le pourcentage de méthane. Le débit total étant fixé, l'augmentation du débit de CH₄ entraîne une légère diminution de celui de N₂, qui peut être une des raisons de cette légère diminution.

L'intensité émise par C₂ augmente aussi avec le pourcentage CH₄ jusqu'à 4 % puis diminue légèrement. L'augmentation de l'intensité de C₂ est beaucoup moins brutale que celle de CN.

Sur la Figure II-8, nous avons présenté le rapport des intensités émises par les radicaux CN et C₂ en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux.

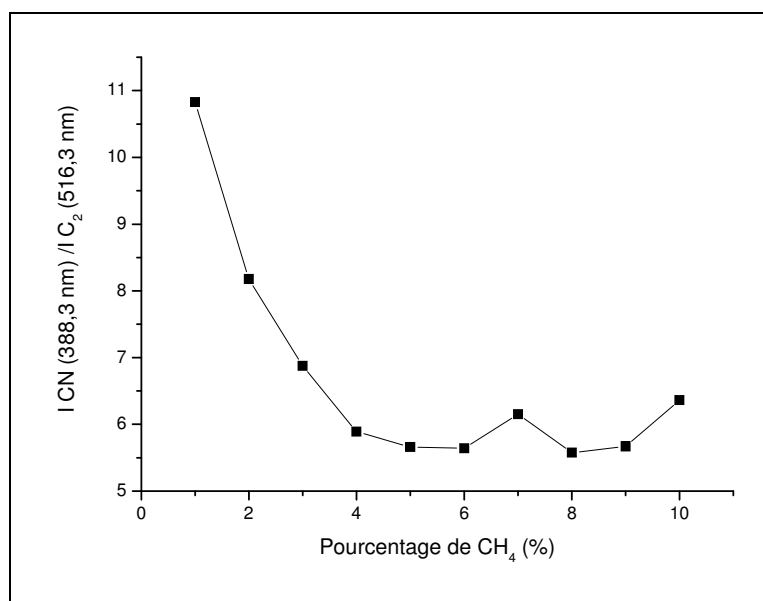


Figure II-8: Evolution du rapport des intensités émises par CN (388,34 nm) et C₂ (516,52 nm) en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux N₂/CH₄.

La Figure II-8 montre que le rapport $I[\text{CN}]/I[\text{C}_2]$ diminue de façon exponentielle lorsque le pourcentage de méthane augmente de 1 à 4 %. Il est presque constant à partir de 4 % de CH₄, cela prouve que ces radicaux évoluent de la même façon à partir de cette valeur.

La diminution de l'intensité émise par CN après 4% de CH₄ peut également s'expliquer par le fait que, comme nous l'avons montré au § II.2, le plasma va se délocaliser vers le haut en augmentant le taux de méthane. La fibre optique étant toujours située au même endroit, la partie du plasma sondé et donc la densité des espèces peut diminuer si le plasma s'éloigne de l'endroit de l'observation. Cette dernière hypothèse est appuyée par le fait que la température du substrat adopte le même comportement que l'intensité émise par CN. Par ailleurs la diminution de la température peut être également liée au changement de l'indice de la surface sondée par le pyromètre. En effet il se dépose un film sur la surface du substrat pendant que nous effectuons les analyses par OES.

Pour s'affranchir de la réactivité du plasma avec le substrat de silicium lors des études par OES, nous avons refait l'expérience précédente mais cette fois-ci, sans le substrat de silicium. Nous avons donc laissé en dessous du plasma le porte substrat en molybdène sur lequel il ne se produit pas de dépôt de film. Les observations ont été faites au centre du plasma et au voisinage de la surface de molybdène. Pour cette étude, nous avons amélioré le système optique en disposant un diaphragme et une lentille convergente en face de la fibre optique pour obtenir une meilleure résolution spatiale.

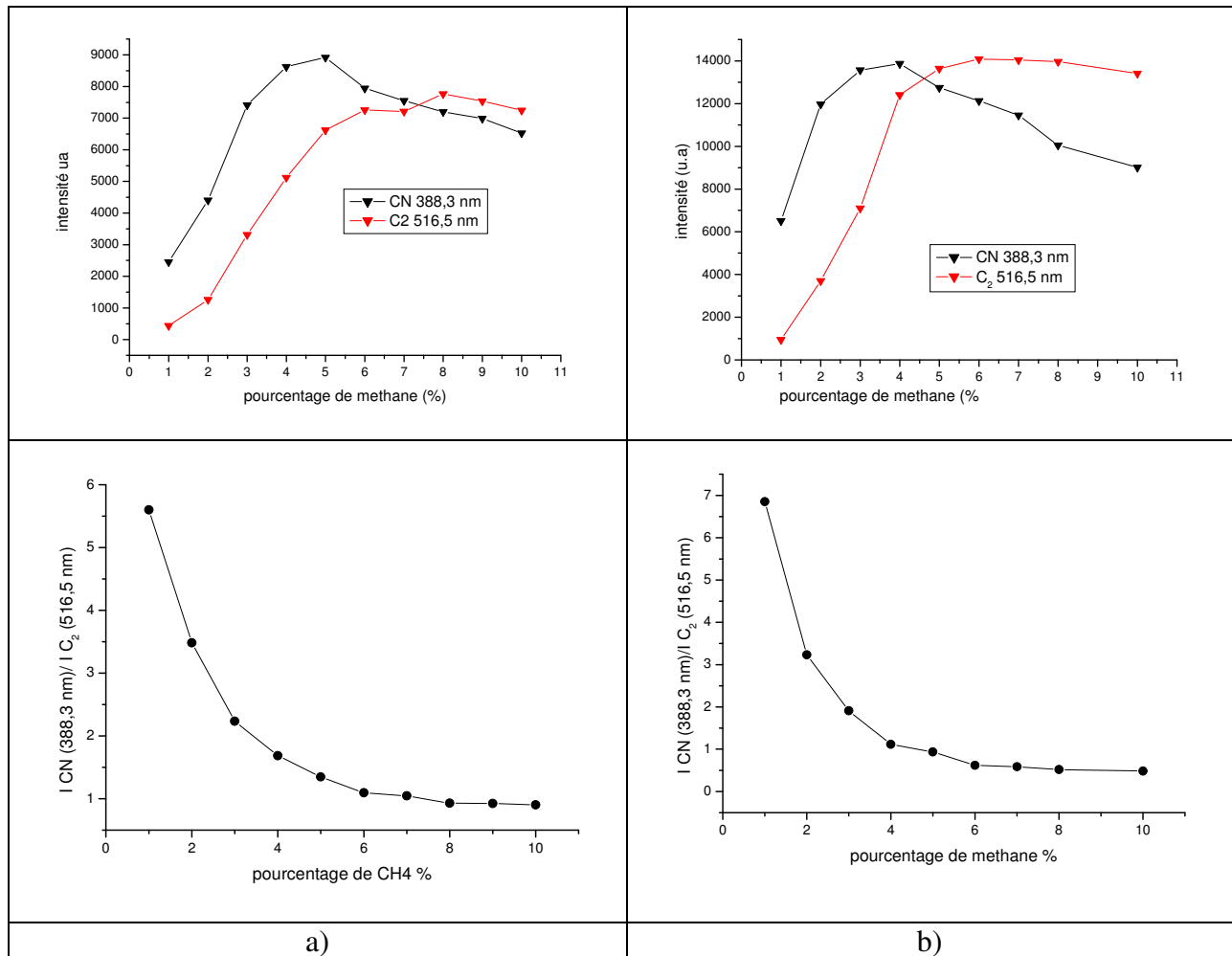


Figure II-9 : Intensités émises par CN (388,3 nm) et C₂ (516,5 nm) et rapports des intensités en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux (sans le substrat de Si) a) au voisinage du porte-substrat et b) au centre du plasma.

La Figure II-9 représente l'évolution des radicaux CN et C₂ et celle de leur rapport en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux. Nous constatons presque la même évolution au centre du plasma et à proximité du porte-échantillon. Les intensités émises par CN et C₂ augmentent jusqu'à 4 % et diminuent légèrement au-delà de cette valeur. Par contre cette fois-ci, l'intensité émise par le radical C₂ est beaucoup plus élevée par rapport à celle émise par CN, au centre du plasma comme au voisinage du porte échantillon, comparée au cas où il y avait le substrat de silicium sur le porte-échantillon. Le rapport des intensités de ces deux radicaux diminue de façon exponentielle dans les deux cas, ce qui prouve une évolution de C₂ beaucoup plus importante par rapport à celle de CN. La diminution des rapports $I [CN]/I [C_2]$ est beaucoup plus importante lorsque le taux de méthane est inférieur à 4 %, ensuite le rapport se stabilise autour d'une valeur de 1. Cela montre qu'en dessous de 4 % de CH₄, l'intensité émise par C₂ augmente beaucoup plus vite que celle de CN, ensuite les deux espèces évoluent presque de la même manière. Après l'expérience, nous avons observé la présence, non pas de film, mais de poudre de carbone sur le porte-échantillon en molybdène. Ce dépôt de carbone est probablement lié à la forte quantité de C₂ observée par OES dans le plasma. En présence d'un environnement où il n'y a pas de dépôt de film, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de substrat de silicium, l'intensité de C₂ est aussi forte que celle de CN (à partir de 4 % CH₄) alors que lorsqu'il y a dépôt de film, l'émission de CN est 6 fois plus importante que celle de C₂. Cela montre que pendant le dépôt des films, les radicaux de type CH_x représentés par C₂ sont probablement

les agents responsables du dépôt et une bonne partie du CN observé serait plutôt un produit issu de la gravure du film. En effet lorsqu'il n'y a pas de dépôt, les radicaux représentés par C₂ qui devraient servir à participer au dépôt restent dans le plasma et favorisent la formation et l'émission de C₂. Dans tous les cas, le changement de régime au-delà de 4% de CH₄ montre que la réactivité du mélange N₂/CH₄ dans la décharge est plus importante pour un pourcentage de CH₄ inférieur à 4 %. Le radical CN n'intervient pas directement dans le processus de dépôt alors que C₂ est principalement le représentant des espèces qui participent au dépôt. Camero *et al.* [8] ont d'ailleurs proposé un mécanisme de croissance comparable dans le cadre des dépôts par ECR. Ils pensent également que les espèces carbonées sont responsables de la croissance des films et que l'azote atomique grave le film.

II.5.b.2 : Effet de la puissance micro-onde

La puissance micro-onde est la source d'énergie qui permet l'entretien du plasma. Cette énergie transmise aux électrons, est ensuite cédée aux espèces du plasma à travers des collisions inélastiques. L'augmentation de la puissance micro-onde est le principal moyen d'augmenter le taux de dissociation des molécules et donc d'augmenter le taux de formation des radicaux qui participeront au dépôt et à la gravure des films en cours d'élaboration. Pour cette étude, la pression est fixée à 100 mbar (afin d'obtenir une marge de variation de puissance plus importante), le débit total de gaz à 50 sccm et le pourcentage de CH₄ à 2 %. Nous avons suivi par OES, l'évolution de l'intensité de CN et de C₂ en fonction de la puissance micro-onde au voisinage du substrat et au centre du plasma (voir Figure II-10).

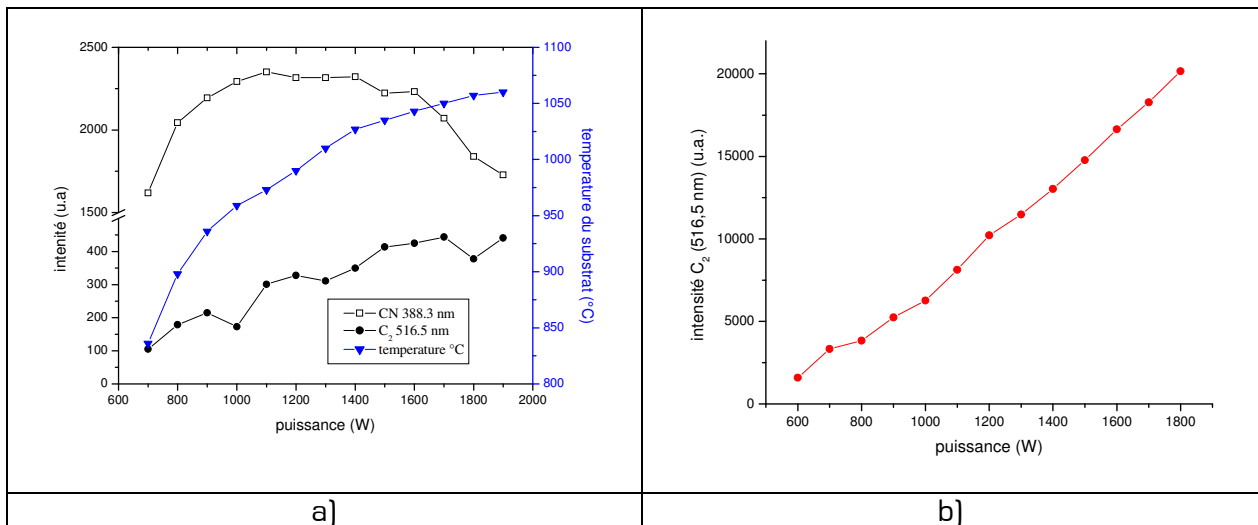


Figure II-10 : Evolution de la température du substrat et des intensités émises en fonction de la puissance micro-onde a) par C₂ et CN au voisinage du substrat b) par C₂ au centre du plasma.

L'intensité émise par le radical CN (388,34 nm) au centre du plasma n'est pas ici représentée à cause de sa forte émission qui a saturé le détecteur et empêché son enregistrement sur le même spectre que C₂.

La Figure II-10-a montre que la température du substrat et l'intensité émise par C₂ augmentent lorsque la puissance micro-onde augmente alors que l'intensité émise par CN atteint un maximum autour de 1000 W et diminue lorsque la puissance augmente. Sur la Figure II-10-b, l'intensité émise par la tête de bande de C₂ (516,5 nm) en fonction de la puissance micro-onde augmente de façon presque linéaire avec la puissance micro-onde. Il n'y a pas d'effet de saturation, l'augmentation de l'apport d'énergie entraîne une augmentation du taux de dissociation des molécules et donc de la formation des radicaux

émisifs. La saturation en carbone est l'une des raisons de la diminution de l'intensité émise par CN au-delà de 4 % de CH₄, même si l'augmentation de la puissance micro-onde favorise la production de l'azote atomique.

II.5.b.3 Effet de la pression de gaz

L'augmentation de la pression de gaz entraîne une augmentation de la quantité de molécules disponibles dans le réacteur. La Figure II-11 présente l'évolution des intensités émises par CN et C₂ ainsi que leur rapport en fonction de la pression de gaz.

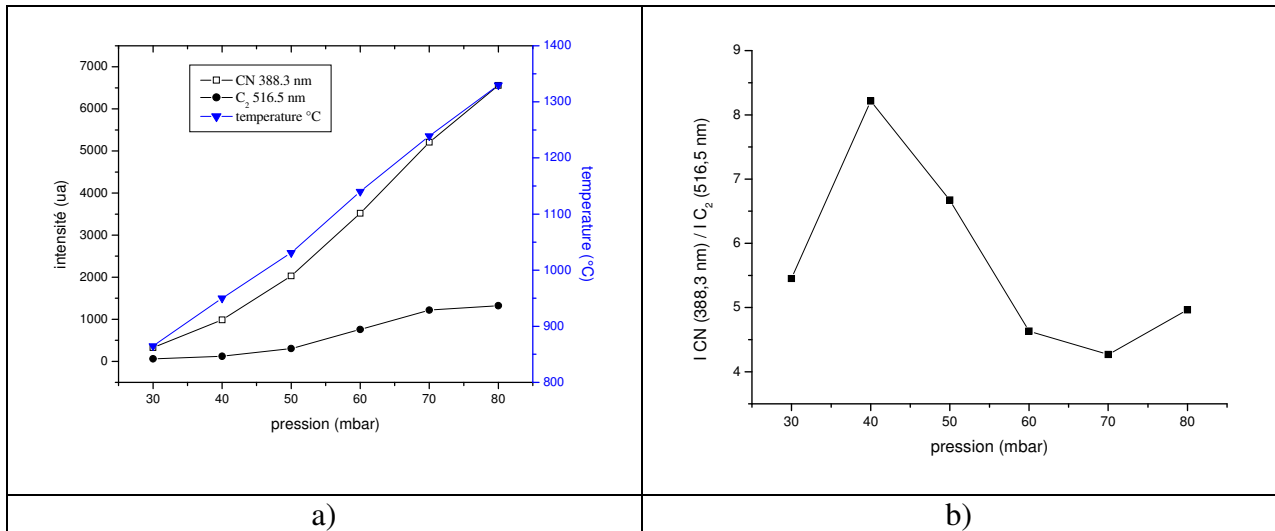
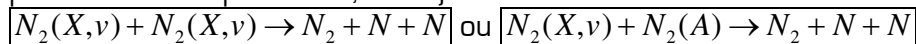


Figure II-11 : a) Intensités émises par CN (388,34 nm), C₂ (516,52 nm) et température du substrat en fonction de la pression de gaz b) rapport I CN / I C₂.

La Figure II-11 montre une augmentation des intensités émises par les radicaux CN et C₂ ainsi que de la température du substrat. Le rapport des intensités émises par CN et C₂ augmente et atteint un maximum autour de 40 mbar et diminue ensuite. En effet lorsque la pression augmente le libre parcours moyen des électrons diminue. L'énergie absorbée par les électrons n'est donc pas redistribuée aux molécules dans un volume important, du fait des nombreuses collisions inélastiques subies. Ils perdent donc cette énergie sur une faible distance. En fait, la quantité de molécules augmente dans la chambre, mais le taux de dissociation diminue lorsqu'on augmente la pression. Guerra *et al.* [10] ont montré par exemple que la contribution de dissociation des molécules d'azote dans un plasma d'azote qui est due aux collisions électroniques ne dépasse pas 20 % lorsque la pression de gaz est supérieure à 5 mbar. La dissociation de l'azote par impact électronique est majoritaire seulement pour des pressions inférieures à 2 mbar. Selon eux, pour les hautes pressions, la majorité de la dissociation est due aux réactions de type :



La densité des radicaux CN augmente donc moins vite que celle de C₂, à partir de 40 mbar, probablement à cause de la diminution de la densité des atomes d'azote, nécessaire à la formation de CN.

II.5.b.4 Effet du débit total de gaz

L'augmentation du débit total de gaz permet un renouvellement plus fréquent du gaz plasmagène et donc une réduction du temps de résidence. Les calculs effectués dans le § II.2 ont montré que dans toutes les conditions de travail que nous avons utilisées, le temps de résidence est de l'ordre de la minute à la dizaine de minutes. Ce temps est suffisamment long pour ne pas avoir d'influence sur la OES. La Figure II-12 présente l'évolution des intensités émises par les radicaux CN et C₂ lorsque le débit total de gaz varie.

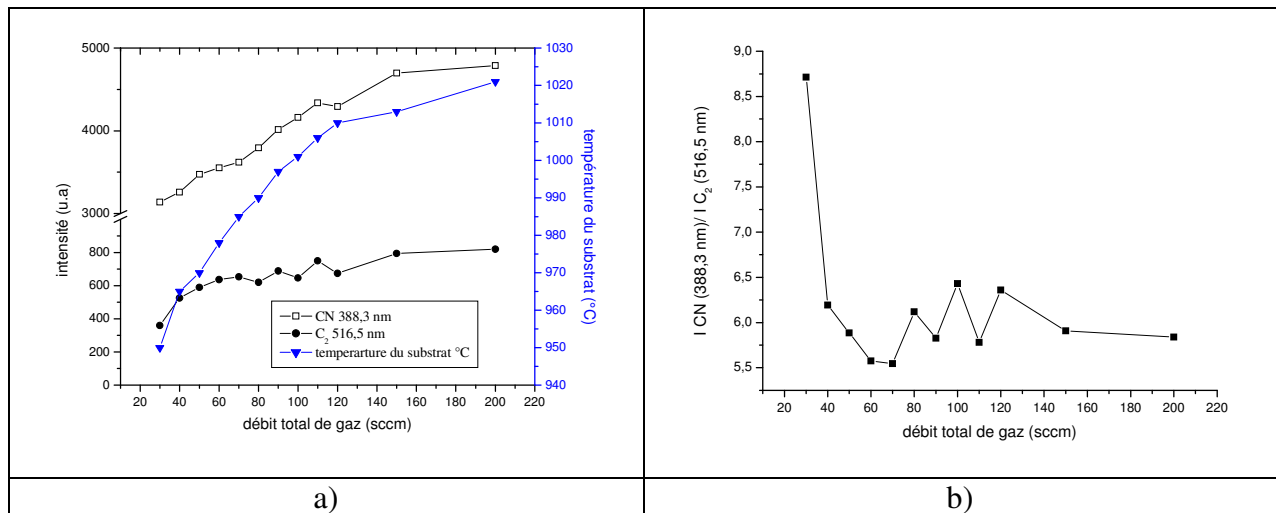


Figure II-12 : a) Intensités émises par CN (388,34 nm), C₂ (516,52 nm) et température du substrat b) rapport I_{CN}/I_{C₂} en fonction du débit total de gaz

Les intensités émises par les radicaux CN et C₂ augmentent lorsque le débit total de gaz augmente. La température apparente du substrat augmente également avec le débit total de gaz. A partir de 40 sccm de débit total, la Figure II-12-b montre que les intensités émises par les deux radicaux augmentent de la même manière, vu que le rapport I_{CN}/I_{C₂} est presque constant. La pression étant constante, le nombre moyen de molécules reste constant. Par ailleurs, nous avons observé au § II.2 une légère augmentation du volume de plasma lorsque le débit augmente, ce qui pourrait être une des raisons de cette augmentation des intensités émises par les radicaux. Par ailleurs, l'augmentation de la température du substrat peut s'expliquer de la façon suivante. L'augmentation du débit total de gaz à pression constante engendre une diminution de la température électronique à cause de l'arrivée dans le réacteur plus fréquemment de nouvelles molécules froides [11]. Ces dernières, faiblement énergétiques, acquièrent de l'énergie par collision avec les électrons du plasma. Elles transfèrent cette énergie au substrat et contribuent donc à son réchauffement.

II.5.b.5 : Effet de l'hydrogène

Nous avons observé dans le § II.2 que l'hydrogène permet de stabiliser le plasma, et de diminuer la température du gaz. Pour comprendre son action sur les espèces du plasma micro-onde N₂/CH₄, nous avons enregistré par OES, les intensités émises par CN et C₂ en rajoutant de l'hydrogène au plasma N₂/CH₄. Les autres paramètres restent fixes. La puissance micro-onde est de 1000 W, la pression de gaz est de 50 mbar, le débit total est de 50 sccm et le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux est de 4 %. La

Figure II-13 représente l'évolution des intensités émises par CN et C₂, et le rapport I CN/I C₂ en fonction du pourcentage d'hydrogène rajouté au mélange gazeux N₂/CH₄.

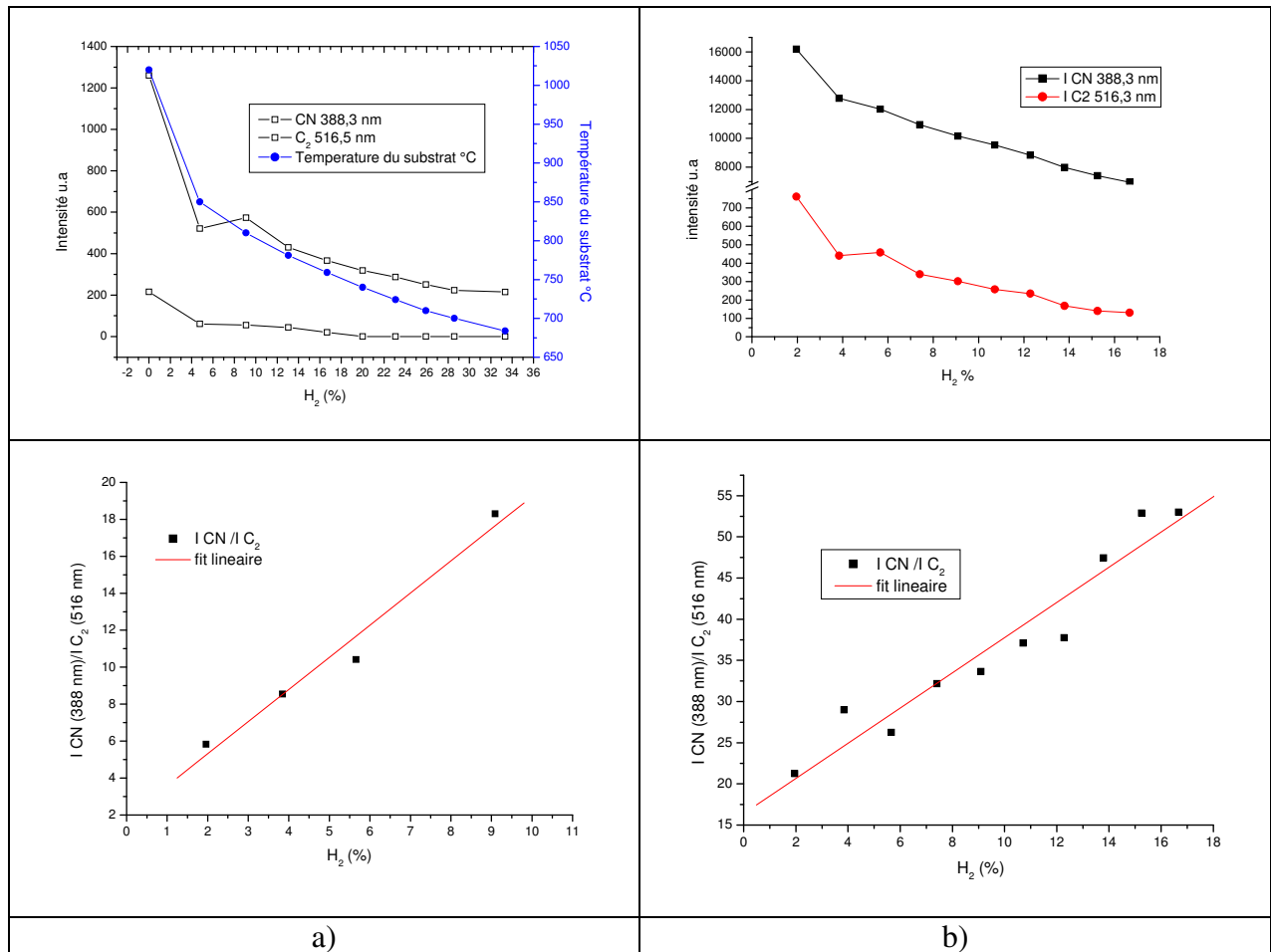
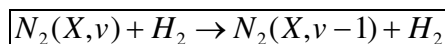


Figure II-13 : Intensités émises par CN (388,3 nm) et C₂ (516,52) nm et rapport ICN/ IC₂ en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le mélange gazeux N₂/CH₄ a) au voisinage du substrat b) au centre du plasma. Sur le graphe a) nous avons relevé (en bleu) la température du substrat mesurée par pyrométrie.

Cette figure montre une diminution des intensités émises par les deux radicaux, alors que leur rapport augmente presque linéairement lorsqu'on augmente le taux d'hydrogène dans le gaz. La diminution des intensités de CN et de C₂ est due à un effet inhibiteur de l'hydrogène sur la dissociation des molécules de N₂ et de CH₄. Ricard [12] ainsi que Loureiro *et al.* [13] ont montré à partir des études cinétiques basées sur les équations de Boltzmann dans un plasma N₂/H₂ faiblement ionisé qu'il suffit d'ajouter 1 % d'hydrogène dans un plasma N₂ pour que le taux de dissociation de l'azote soit réduit de 4 ordres de grandeur. Les calculs sont réalisés dans une colonne positive où la température du gaz est de 400° K.

En effet, à faible quantité de H₂ dans l'azote, il se produit des réactions de type vibration-translation de H₂ vers N₂ :



II-2

Cette réaction provoque la diminution des niveaux vibrationnels de N₂. La dissociation de N₂ à partir des niveaux vibrationnels élevés est donc fortement réduite par cette réaction en présence d'hydrogène dans un plasma contenant de l'azote. Il a également observé une diminution de la température vibrationnelle de N₂ lorsque le taux d'hydrogène dans le mélange N₂/H₂ augmente au-delà de 1%. Cela montre bien que le taux de dissociation de

l'azote par passage successif d'un niveau d'énergie bas au 46^{ème} niveau suivi de dissociation est très important dans le plasma N₂/CH₄.

L'augmentation linéaire du rapport des intensités sur la Figure II-13 signifie que la quantité des radicaux C₂ (représentant des espèces favorables au dépôt) est fortement réduite alors que celle des radicaux CN ne l'est pas dans les mêmes proportions. Cela expliquerait la primauté des processus de gravure sur le dépôt lorsqu'on ajoute de l'hydrogène au mélange N₂/CH₄ (voir plus tard § II.6.e).

II.5.b.6 Effet de l'argon

L'argon, en tant que gaz inerte ne perturbe pas les réactions chimiques dans le plasma puisqu'il ne forme aucun composé avec aucune autre espèce. Par contre il contribue énormément aux phénomènes d'excitation des autres espèces du plasma et éventuellement à la création de nouvelles espèces en procédant par transfert d'excitation. Nous avons ajouté de 1 à 10 sccm d'argon au plasma N₂/CH₄. Les autres paramètres restent fixés. La Figure II-14 montre l'intensité émise par C₂ en fonction du pourcentage d'argon dans le gaz. L'intensité de CN au centre du plasma n'est pas représentée, à cause d'un problème de saturation du détecteur.

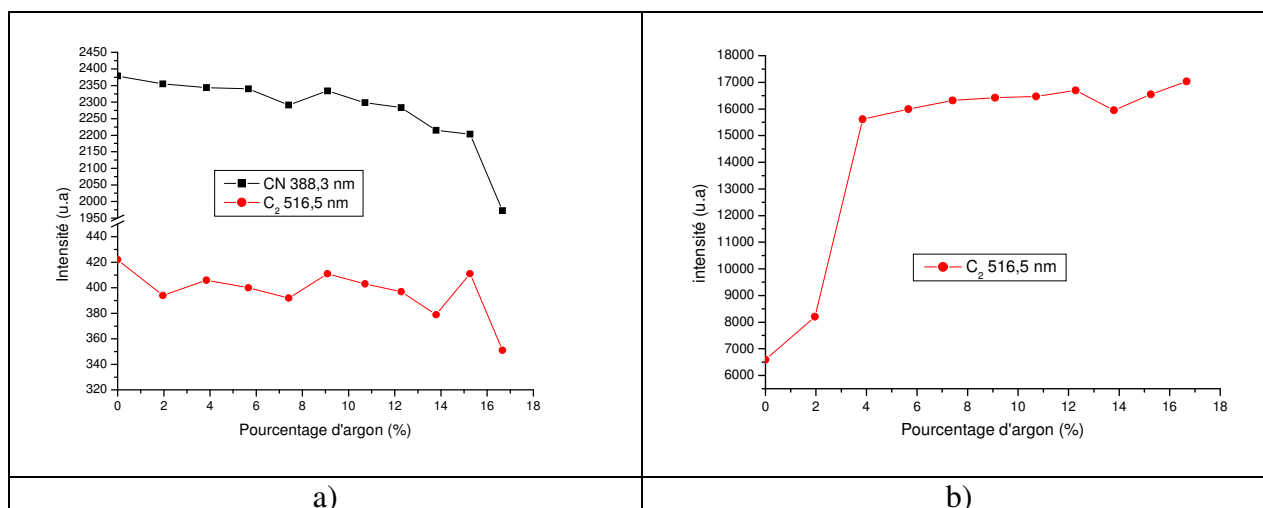


Figure II-14 : Intensités émises par CN (388,34 nm) et C₂ (516,52 nm) a) au voisinage du substrat, b) au centre du plasma, en fonction du pourcentage d'argon dans le mélange gazeux N₂/CH₄/Ar

Au voisinage du substrat, la Figure II-14-a montre une légère diminution des intensités émises par les radicaux CN et C₂ lorsque le pourcentage d'argon dans le mélange gazeux augmente. Cette diminution des intensités est due à la diminution des pourcentages de CH₄ et de N₂ du fait de l'augmentation du pourcentage d'Ar. La présence de l'argon n'a donc pas d'effet sur les radicaux au voisinage du substrat.

Par contre, la Figure II-14-b montre que l'ajout d'argon entraîne une augmentation brutale au centre du plasma de l'émission des radicaux CN et C₂ jusqu'à 4 %. Ce saut brutal est principalement dû à l'augmentation des phénomènes d'excitation et éventuellement des créations d'espèces supplémentaires. Lamara [2] a également observé ce phénomène d'augmentation de l'intensité émise par les radicaux émissifs présents dans un plasma H₂/CH₄ lorsqu'on ajoute de l'argon. Il a attribué cela à des processus de transfert d'excitation de l'argon vers ces espèces. Cameros *et al.* [8] ont montré que l'argon pourrait être un agent favorable à l'activation et la dissociation du méthane par transfert de moment suite à des collisions. À partir d'un taux d'argon de 4 %, l'intensité émise par C₂ augmente très peu. Cette saturation pourrait être due à un pseudo état d'équilibre entre l'augmentation de l'excitation des radicaux grâce au transfert d'excitation par l'argon et la

diminution de la quantité de ces radicaux. En effet, la pression étant maintenue constante, les quantités de N₂ et CH₄ diminuent légèrement lorsqu'on augmente le pourcentage d'argon dans le mélange gazeux.

II.6. Synthèse et caractérisation de films minces de CN_x et SiCN en fonction des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet des paramètres expérimentaux significatifs sur les films. Nous allons donc synthétiser et caractériser des films en fonction des paramètres expérimentaux étudiés *in-situ* dans les paragraphes précédents, en tenant compte de la zone de stabilité délimitée dans le § II.2. Les paramètres à étudier sont le pourcentage de méthane, le pourcentage d'azote et d'argon dans le mélange gazeux N₂/CH₄, la pression et le débit de gaz. Pour cela nous garderons fixes chaque fois les autres paramètres lorsque nous faisons varier l'un d'entre eux. Par ailleurs certains effets secondaires comme l'augmentation de la température du substrat du fait par exemple, de l'augmentation de la puissance micro-onde, du taux de méthane ou de la pression, ne peuvent être supprimés. En effet, le substrat étant refroidi à l'eau du robinet au débit maximum, nous ne pouvons éviter des variations de température d'environ 0 à 100 °C, lorsque nous faisons varier ces paramètres. Nous sommes parfois obligés d'augmenter la distance entre le plasma et le substrat pour compenser les augmentations de la température. Ce problème a d'ailleurs été également observé par Silva [14] lors de la synthèse des films de diamant.

II.6.a. Effet de l'azote

L'azote est le gaz présent en grande quantité dans notre mélange gazeux. Il est donc important d'étudier son effet sur les films. Pour cela, nous avons d'abord réalisé un dépôt de diamant d'environ 6 microns d'épaisseur par plasma micro-onde H₂/CH₄ (2500 W, 120 mbar, 100 sccm H₂, 5 sccm CH₄) pendant 2 heures. Ensuite nous avons ajouté à ce mélange gazeux, 100 sccm de N₂ pendant 11 h. La Figure II-15 montre une image obtenue par SEM du résultat. Elle montre que le film de diamant a été gravé. Les analyses par AES ont montré que les agrégats restants ne contiennent que du carbone, sans aucune trace d'azote (ou avec un taux d'azote inférieur aux limites de détection par cette technique). L'azote ne s'incorpore donc pas dans le film de diamant en utilisant la technique MPACVD dans un mélange H₂/CH₄/N₂, mais le grave.

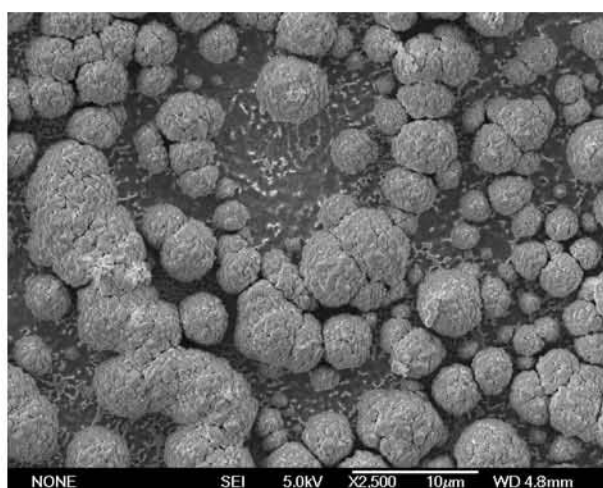


Figure II-15 : Image obtenue par SEM d'un film de diamant gravé par l'azote

D'ailleurs, une des premières idées proposées pour la synthèse des films minces de $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ a été de doper le diamant ou le graphite à l'azote. Les travaux réalisés dans ce sens ont tous montré que l'azote gravait le diamant ou le graphite pour former du gaz cyanogène $(\text{CN})_2$ au-delà de 800°C [15]. Vandeveld *et al.* [16] ont réussi à incorporer de l'azote dans des films de diamant par PECVD en utilisant quelques centaines de ppm (particule par million) de différents précurseurs (N_2 , NO_2 - CH_3), mais ils ont constaté que l'azote détériore la qualité des films de diamant. La technique par implantation à l'aide de faisceaux d'ions a donné quelquefois des résultats intéressants mais avec un taux d'azote dans le film très faible. Camero *et al.* [8], ont également attribué l'augmentation de la quantité de HCN observé par spectroscopie de masse lors de la synthèse des films de CN_x par ECR à la gravure du film par l'azote atomique. Silva [14], a observé la gravure du carbone par l'azote atomique dans les films de diamant même si pour de très faible quantité il permet de texturer et d'améliorer la vitesse de dépôt des films. Cet effet néfaste lié à l'apparition de germination secondaire commence à partir de 500 ppm d'azote dans le mélange gazeux. Chatei *et al.* [17] ont relevé, la possibilité d'améliorer la pureté des films de diamant avec une très faible quantité d'azote (0,04 %) mais qu'il est principalement responsable de la gravure à la fois du diamant et du graphite. D'après eux, il empêche la formation des radicaux précurseurs de dépôt de carbone comme le CH. La présence de raie d'émission intense de CN observée en présence du film de diamant et de l'azote montre que l'azote atomique est responsable de la gravure du carbone présent dans le film.

II.6.b. Effet du taux de méthane

L'objectif de cette étude est de trouver le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux N_2/CH_4 qui permettrait éventuellement l'augmentation de la vitesse de dépôt et la qualité des films. Généralement, l'augmentation du taux de méthane dans ce type de décharge pour ce type de dépôt à base de carbone entraîne une augmentation de la quantité des précurseurs de croissance des films et donc une augmentation de la vitesse de dépôt. C'est par exemple le cas du diamant, même si elle entraîne aussi une détérioration de la qualité des films jusqu'à la formation de structures de type choux-fleurs [2]. Nous fixerons donc les autres paramètres (puissance= 1000 W, pression = 50 mbar, débit total de gaz = 50 sccm) et nous ferons varier le pourcentage de méthane de 2 à 14 % en tenant compte des limites fixées par la stabilité du plasma évoquée au § II.2. La durée de dépôts est de 8 h pour tous les films. La Figure II-16 présente les images obtenues par SEM de ces films réalisés en faisant varier le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux.

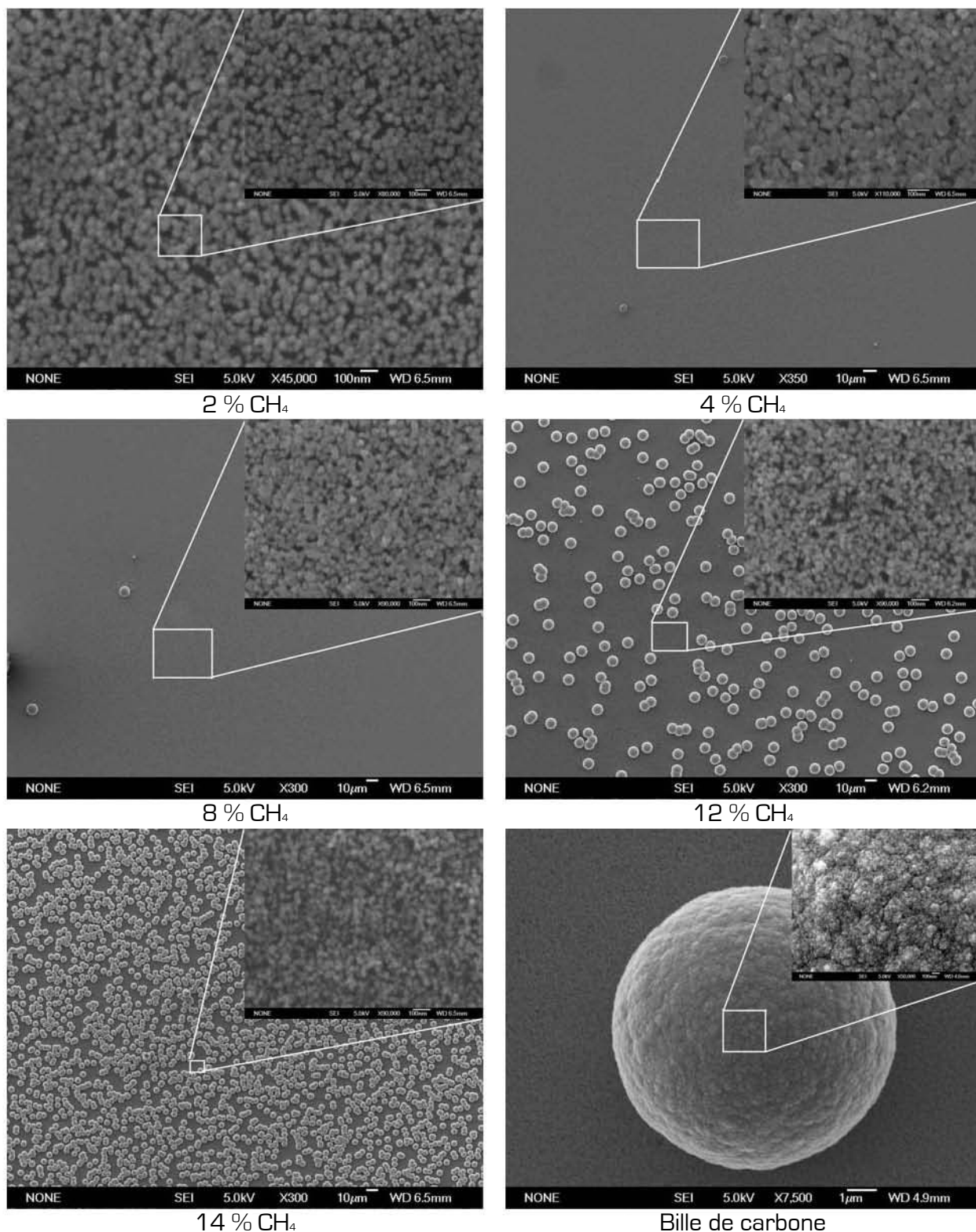


Figure II-16 : Micrographies obtenues par SEM (faible (~300×) et fort (~100000×) grandissement du microscope) des films réalisés en faisant varier le pourcentage de méthane. La dernière image (en bas à droite) correspond à l'une des billes observées sur les autres images.

Nous observons sur les images obtenues par SEM à faible grandissement de la Figure II-16 une formation de billes sur les films à partir d'un pourcentage de méthane dans le gaz supérieur à 4 %. Un fort grandissement réalisé sur une de ces billes montre

qu'elles ont une structure de type chou-fleur. Une analyse, par diffraction électronique réalisée sur un bout de ces billes montre qu'il s'agit bien du diamant mais de mauvaise qualité.

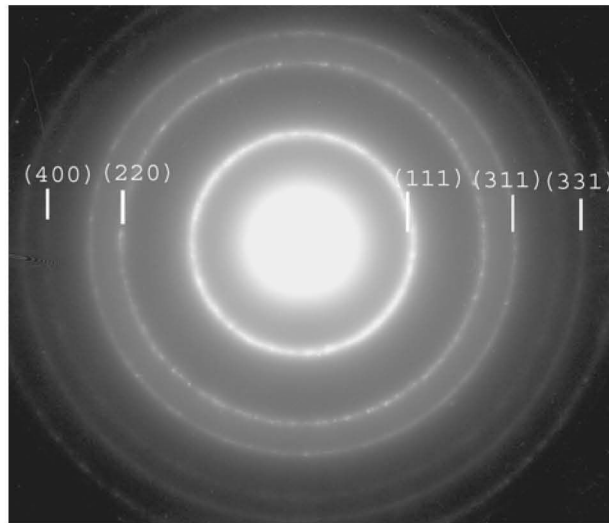


Figure II-17 : Cliché de diffraction électronique et indexation à partir de la fiche du diamant de la base JCPDS N° 03-065-0537.

Ces billes ont également été observées par Fu *et al.* [18] en ajoutant de l'azote au gaz servant à réaliser des films de diamant (voir Figure II-18). Pour eux, il s'agissait de billes de DLC (Diamond Like Carbone) avec des cristallites de SiCN en dessous.

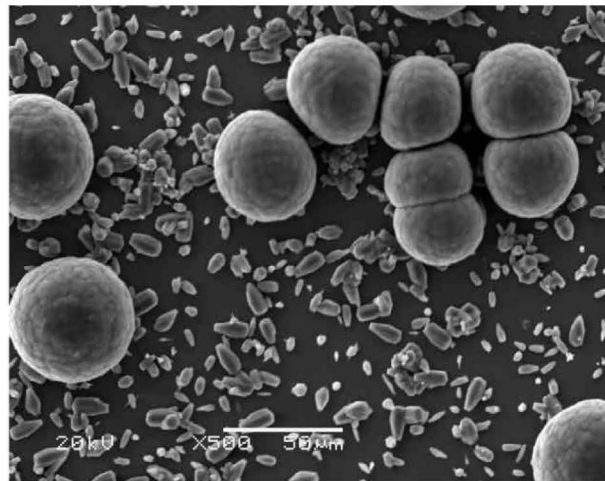


Figure II-18: Micrographie SEM de cristallites de SiCN (les petites cristallites) et de DLC (les billes) (d'après Fu *et al.* [18]).

En plus des observations de Fu *et al.* [18], dans notre cas, nous avons observé la sous-couche (qui semblait être le substrat pour eux) en effectuant un fort grandissement entre les billes. Nous-nous sommes aperçu que cette sous-couche est constituée de cristallites de taille nanométrique. Leur taille varie entre 20 et 50 nm. Les images SEM à fort grandissement ne permettent pas de noter une variation considérable au niveau de la morphologie des cristallites lorsque le pourcentage de méthane augmente. Il faut cependant noter que la morphologie de nos films diffère de celles des films réalisés par MPACVD que nous avons rencontré dans la littérature.

Afin de déterminer la microstructure des cristallites qui constituent les films, nous avons réalisé des micrographies par TEM (Figure II-19) des films réalisés en faisant varier le pourcentage de méthane dans le gaz.

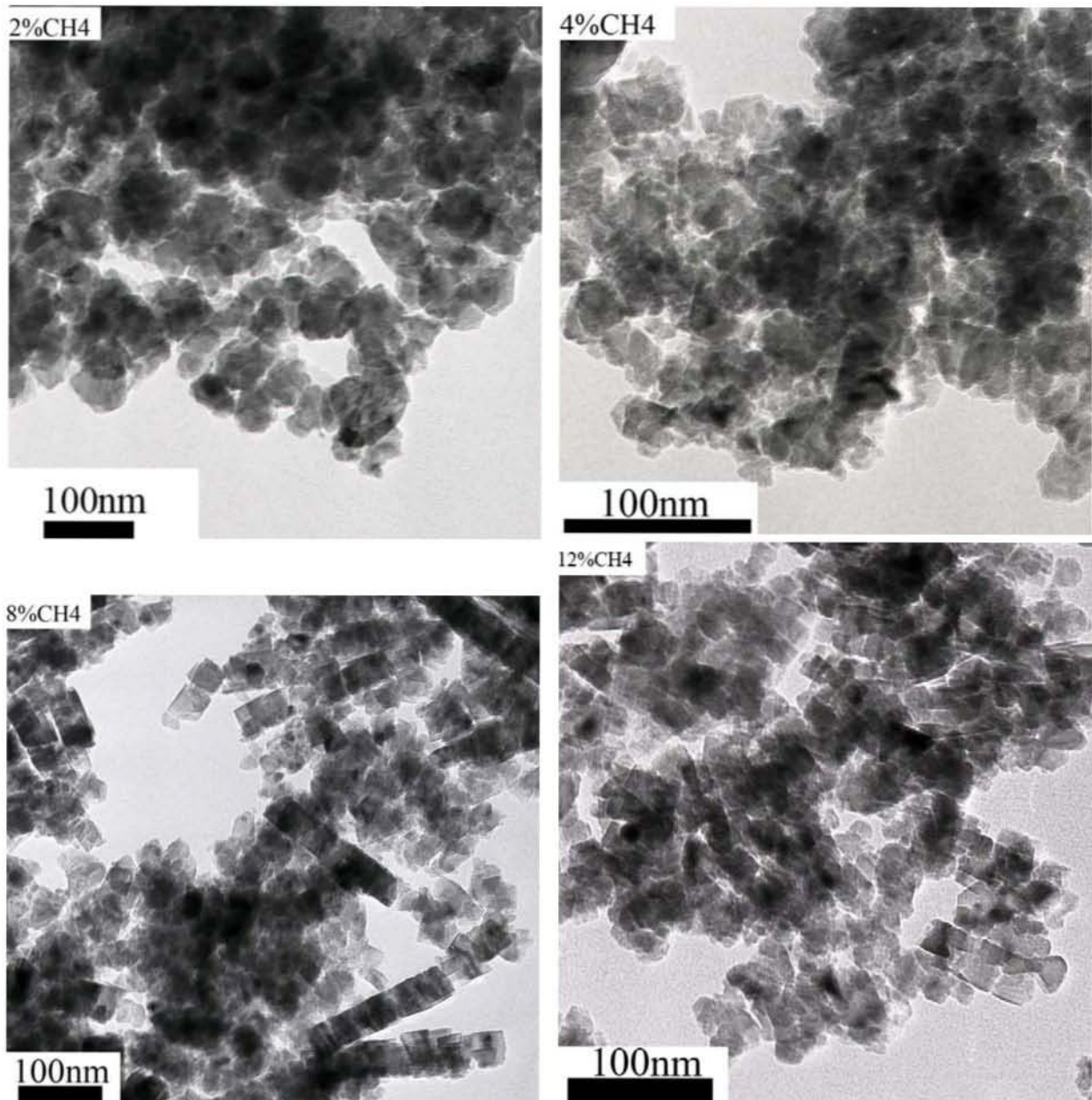


Figure II-19: Micrographies obtenues par TEM sur les films en faisant varier le pourcentage de méthane

La Figure II-19 montre que les films sont polycristallins. Ces images confirment les observations faites au SEM. La taille des cristallites varie entre 20 et 50 nm environ. Les cristallites des films réalisés à 2 et 4 % de CH_4 semblent être plus arrondies ou hexagonales. Par contre les cristallites de forme cubique dominent dans les films réalisés à 8 et 12 %. Par ailleurs dans ces derniers cas, les cristallites semblent adopter des orientations préférentielles (apparition d'un début de texture) et se détachent lors du micro-clivage suivant ces directions. Ce changement de forme des cristallites montre probablement qu'à faible pourcentage de méthane, les films contiennent majoritairement des cristallites présentant des faces de formes hexagonales alors qu'à fort pourcentage de méthane, ils seraient dominés par des cristallites avec des faces de formes cubiques.

En ce qui concerne les films de nitrure de carbone, en notre connaissance, aucun auteur n'a encore pu isoler véritablement une cristallite d'une phase bien précise de nitrure de carbone. Les cristallites observées dans les films supposés contenir du $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ par exemple diffèrent d'une technique à l'autre et d'un auteur à l'autre. Cela est probablement dû au fait qu'il s'agit en général de mélange de phases et qu'il est très difficile d'identifier les cristallites de telle ou telle phase. En général dans la littérature, pour des films cristallisés, les cristallites supposées être ou contenir du C_3N_4 sont plus grosses, des dimensions de l'ordre du micron [19- 25]. Cette différence de morphologie entre les auteurs apporte beaucoup de confusions dans l'interprétation des images SEM des films.

Pour déterminer l'effet de la variation du pourcentage de méthane dans le gaz sur la composition chimique des films, nous avons réalisé des analyses par EDSX et par AES. La Figure II-20 donne l'évolution du taux de carbone de l'azote ainsi que celui du silicium en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux. Ces résultats sont obtenus en faisant la moyenne de plusieurs mesures effectuées à des endroits différents du même échantillon.

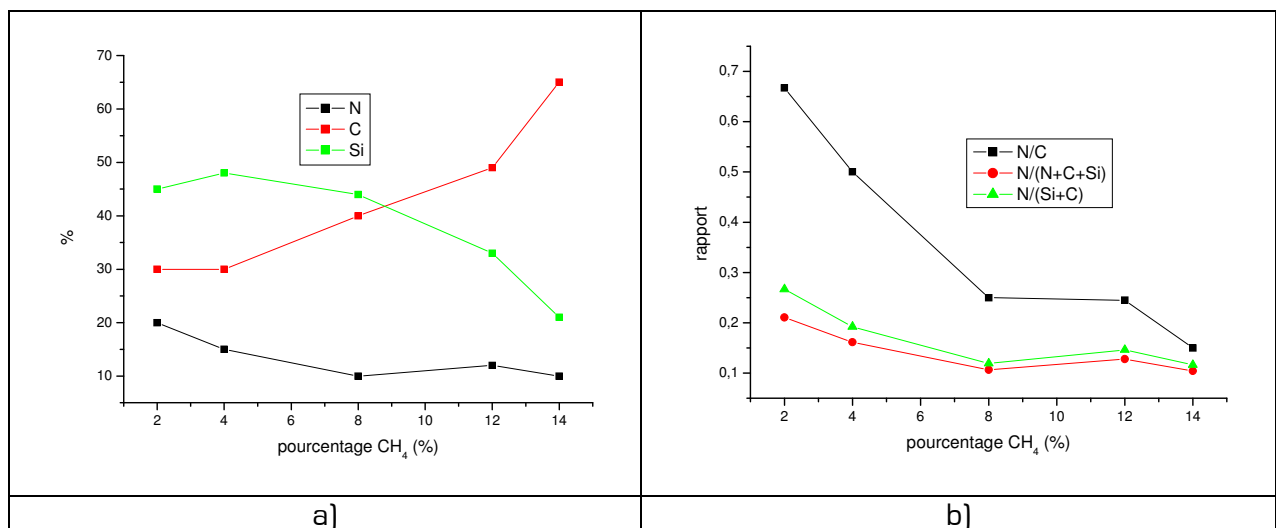


Figure II-20 : a) Taux du carbone, de l'azote et du silicium dans les films en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux b) rapport N/C , $N/(N+C+Si)$ et $N/(C+Si)$.

Les résultats des analyses par EDSX réalisées sur les cristallites indiquent que tous les films contiennent de l'azote, du carbone, du silicium et un peu d'oxygène. L'origine du silicium ainsi que les mécanismes de croissances sont discutés dans le chapitre 0. Le silicium provient de la gravure du substrat. Celle de l'oxygène est discutée un peu plus loin dans ce même paragraphe lors des caractérisations des films par XPS. Il provient essentiellement de l'oxydation après exposition à l'atmosphère. Les analyses Auger réalisées sur les billes observées sur certains films ont montré que ces dernières sont constituées uniquement de carbone.

La Figure II-20-a montre que le taux de carbone augmente lorsqu'on augmente le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux alors que celui de l'azote diminue. Par ailleurs, le taux de silicium augmente de 2 % à 4% ensuite diminue lorsqu'on continue à augmenter le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux.

La Figure II-20-b montre que les rapports N/C , $N/(C+Si+N)$, $N/(C+Si)$ diminuent quand on augmente le pourcentage de méthane. Cet enrichissement en carbone et appauvrissement des films en azote en augmentant le pourcentage de méthane a par ailleurs été observé par Cameo *et al.* [26], lors des dépôts de films amorphes de CN_x par ECR.

Le rapport N/C (0,5-0,7) pour tous les films obtenus reste faible par rapport à celui de $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ ($N/C=1,33$). Ce rapport n'est cependant pas un critère suffisant pour juger de la

présence ou non de la phase $\beta\text{C}_3\text{N}_4$. D'ailleurs, la fiche de référence numéros 50-1250 de la base JCPDS associée au $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ qui est citée dans la plupart des travaux sur ce matériau est basée sur un film qui ne contient que 30 % de N, 60 % de C et 10 % de O [27]. Il s'agit donc d'augmenter la proportion de cette phase, si elle est formée, dans les films, plutôt que d'obtenir la stœchiométrie exacte de cette phase. La tendance vers cette phase idéale passe obligatoirement par une augmentation du taux d'azote dans les films. Chen *et al.* [28] ont obtenu une augmentation du taux de $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ dans les films lorsque le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux N_2/CH_4 diminue dans le cadre de dépôt par CVD assisté par filament chaud. Il faut donc un faible taux de méthane dans le mélange gazeux pour obtenir une plus forte quantité d'azote dans les films.

Pour déterminer la structure et identifier les différentes phases présentes dans les films, nous avons réalisé la XRD sur les films déposés en faisant varier le pourcentage de méthane dans le gaz. La Figure II-21 représente un spectre typique de XRD en $\theta-2\theta$ d'un film réalisé avec une puissance micro-onde de 1000 W, un pourcentage de méthane de 2 %, un débit total de gaz de 50 sccm et une pression de 50 mbar.

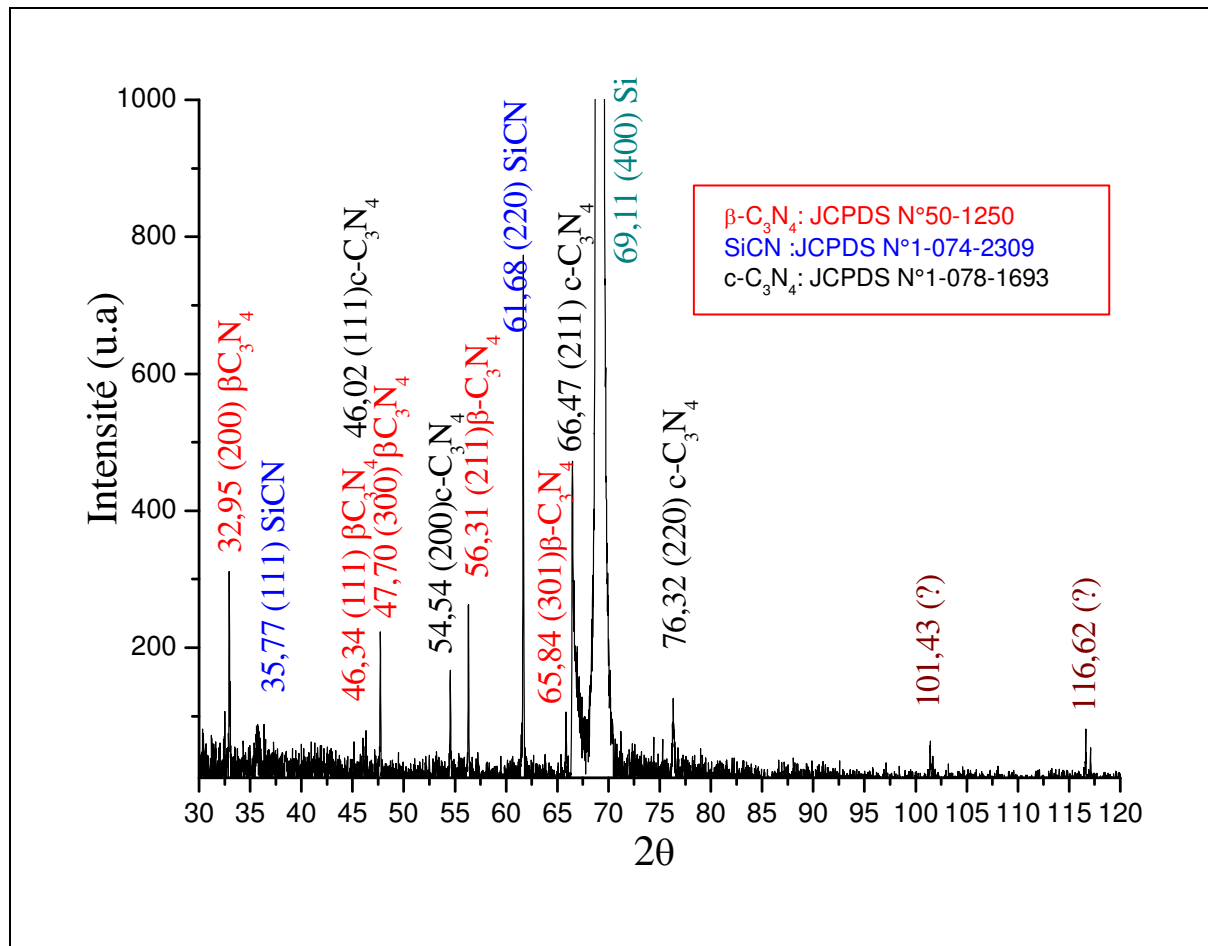


Figure II-21: Diffractogramme obtenu par XRD d'un film typique réalisé à 1000 W, 2 % de CH_4 , 50 sccm et 50 mbar. Rayons-X utilisés : $\text{K}\alpha\text{Cu}$ (1,54 Å).

Sur la Figure II-22, nous avons disposé des spectres XRD de films réalisés pour différents pourcentages de méthane dans le mélange gazeux.

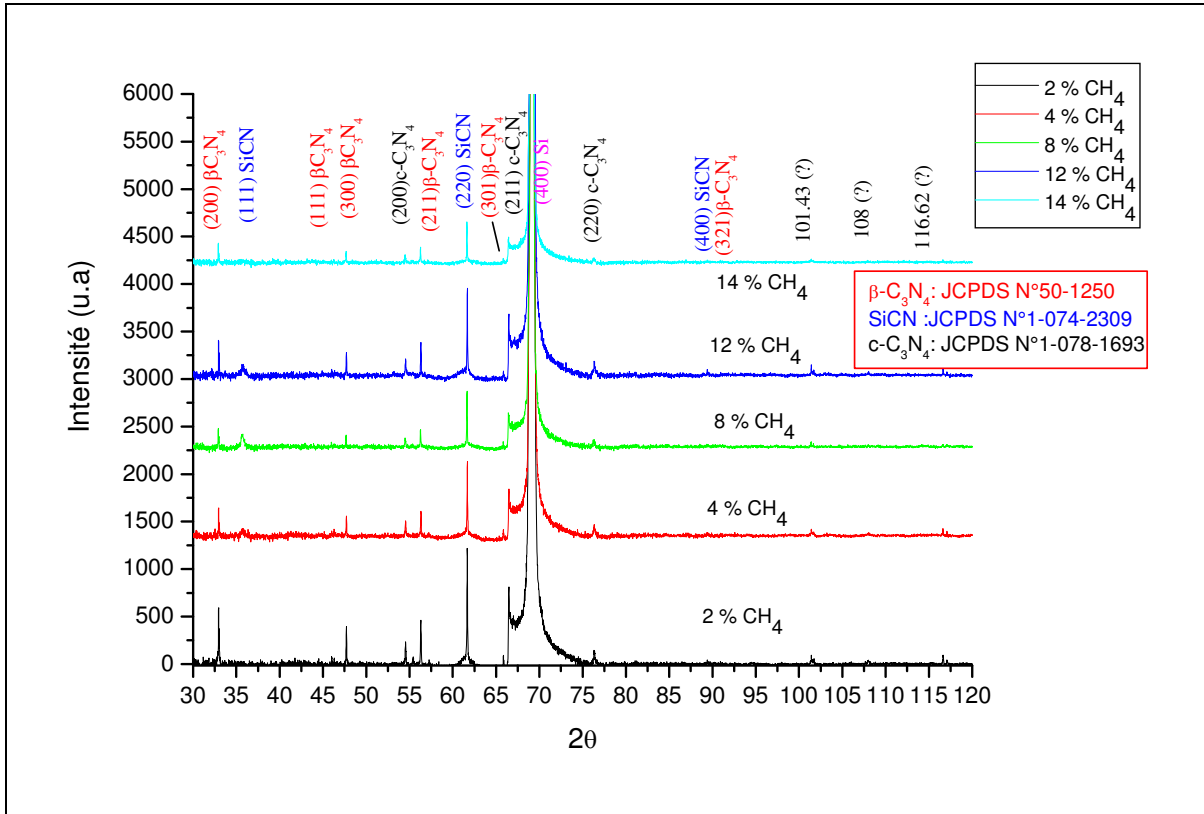


Figure II-22 : Spectres obtenus par XRD des films réalisés pour différents pourcentages de méthane dans le mélange gazeux N₂/CH₄

Nous n'observons pas de relation directe entre l'évolution des intensités des pics et le pourcentage de méthane sur la Figure II-22. Les spectres obtenus par XRD en θ - 2θ pour tous les films se ressemblent beaucoup. Cependant d'un spectre à l'autre nous constatons l'apparition ou la disparition de certains pics mais aussi une variation aléatoire des intensités des pics en faisant varier le pourcentage de méthane.

Expérimental							JCPDS					
							$\beta\text{C}_3\text{N}_4$ N°50-1250		C_3N_4 cubique N°1-78-1693		SiCN N°1-74-2309	
2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	2%	4%	8%	12%	14%	hkl	d (Å)	hkl	d (Å)	hkl	d (Å)
							100	5,565				
									100	3,43		
							110	3,213				
32,95	2,72	*	*	*	*	*	200	2,783				
35,78	2,51	0	*	*	*	*					111	2,52
									110	2,42538		
							101	2,259				
											200	2,18
							210	2,103				
46,02	1,97	*	*	*	*	*			111	1,98031		
46,34	1,95	*	*	0	*	0	111	1,95				
47,73	1,90	*	*	*	*	*	300	1,855				
54,55	1,68	*	*	*	*	*			200	1,715		
55,43	1,65	*	0	*	*	*						
56,32	1,63	*	*	*	*	*	211	1,598				
61,68	1,50	*	*	*	*	*	310	1,543	210	1,53391	220	1,54
65,84	1,42	*	*	*	*	*	301	1,481				
66,49	1,40	*	*	*	*	*			211	1,40029		
							221	1,345				
											311	1,31
76,32	1,25	*	*	*	*	*	320	1,277			222	1,26
							002	1,229				
									220	1,21269		
									221	1,14333		
							321	1,133				
							202	1,125				
89,39	1,1	*	0	0	*	*	411	1,089			400	1,09
101,44	1,00	*	*	*	*	*						
108,02	0,95	*	*	*	*	*						
116,64	0,91	*	*	*	*	*						
117,10	0,90	*	*	*	*	*						
132,77	0,84	*	*	0	*	*						

Tableau II-1 : Distances inter-réticulaires (d_{hkl}) calculées à partir des angles 2 θ mesurés sur les spectres XRD des films préparés à différents pourcentages de méthane (*= pics présents, 0= pics absents) et comparées à celles des fiches de la base de donnée JCPDS

Nous avons identifié et recensé dans le Tableau II-1, tous les pics présents sur tous les spectres XRD en faisant varier le pourcentage de méthane. Les distances inter-réticulaires [$d_{hkl} = 1,54056 / (2\sin(\theta))$] obtenues à partir des angles 2 θ des spectres XRD ont été comparées à celles de tous les composés à base de carbone, de silicium et d'azote de la base de données JCPDS. Cela nous a permis d'identifier trois phases (les plus plausibles): $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{c-C}_3\text{N}_4$ et c-SiCN . En effet, la majorité des d_{hkl} obtenues à partir des spectres XRD de nos films correspondent aux valeurs données dans les fiches JCPDS numéros 50-1250, 1-074-2309 et 1-078-1693 associées respectivement aux phases $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{c-C}_3\text{N}_4$ et c-SiCN .

Dans le Tableau II-1, nous constatons que quelques pics de certaines phases manquent, et par ailleurs d'autres pics ne correspondent à aucune phase de la base de données JCPDS. Par exemple, alors que la majorité des pics de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ semblent être présents dans les

diffractogrammes, on voit que les plans {100}, {110}, {101} et {210} sont absents de tous les clichés de XRD.

La technique de diffraction des rayons X est une technique très précise souvent utilisée pour analyser la structure des films cristallisés. Cependant, la théorie de Bragg peut parfois avoir des écarts pour des raisons diverses. En effet, une présence de texture ou une phase en quantité très faible ou une variation de paramètres de maille due à des contraintes peuvent être à l'origine de ces problèmes d'identification de phase.

Par ailleurs l'épaisseur des films peut également être une des causes. En effet, la XRD en θ - 2θ ne permet de voir que les plans parallèles à la surface. Muhl *et al.* [29] ont même souligné que vu les faibles masses atomiques du carbone et de l'azote, il faut au moins, des films d'épaisseur de 1 μm pour pouvoir observer des spectres clairs.

Cette difficulté d'identification des phases de C₃N₄ par XRD est très souvent rencontrée dans la littérature. Dawei *et al.* [30] ont même observé seulement 3 pics dans le cliché de XRD correspondant au $\beta\text{C}_3\text{N}_4$. Il faut noter que l'une des polémiques les plus controversées dans cette étude et rencontrée très souvent dans la littérature est le problème de l'identification des phases et la présence ou non de la phase $\beta\text{C}_3\text{N}_4$.

La XRD, à elle seule, ne permettant pas d'identifier clairement les phases, nous avons continué nos investigations en effectuant d'autres types de diffraction.

Pour cela, nous avons effectué la diffraction électronique à aire sélectionnée (SAED) aux mêmes endroits où les micrographies TEM ont été effectuées.

Cette technique est moins précise que la XRD mais à l'avantage de se faire sur une aire bien sélectionnée contenant des cristallites prélevées du film, déjà observées par TEM. Dans le Tableau II-1, nous avons reporté toutes les d_{hkl} calculés à partir des diamètres des anneaux des clichés de diffraction, puis nous les avons comparées aux fiches de la base de données JCPDS. La détermination de d_{hkl} à partir des diamètres des anneaux se fait à l'aide de la relation suivante, issue de la loi de Bragg.

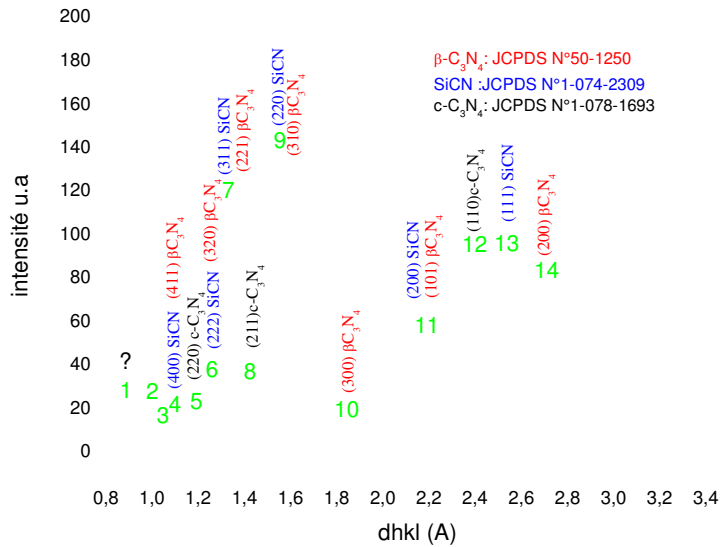
$$d_{hkl}(\text{\AA}) = \frac{C(\text{\AA}mm)}{D(mm)}$$

où C est une constante de l'appareil donnée par l'opérateur (C=L λ varie entre 49,6 et 50 $\text{\AA}mm$), et D le diamètre de l'anneau mesuré sur le cliché de diffraction. Les détails pour l'obtention de cette relation ainsi que la constante sont fournis en annexe 3.i du manuscrit.

La Figure II-23 présente en a) un cliché de diffraction électronique (1/4 du cliché) et en b) les intensités et indexations des anneaux à partir des fiches JCPDS. La Figure II-23-b) a été obtenue à partir d'un logiciel libre (ProcessDiffraction) de J. Labar [31] qui permet de quantifier les intensités diffracté à partir des niveaux de gris des anneaux. Ce logiciel peut être téléchargé gratuitement sur Internet à cette adresse : [32].



a)



b)

Figure II-23 : a) cliché de diffraction électronique typique d'un film réalisé à 4 % CH₄, 800 W, 50 mbar, 50 sccm b) d_{hkl} mesurée à partir du cliché de diffraction électronique avec le logiciel (ProcessDiffraction). Les numéros des pics sur b) correspondent aux anneaux de diffraction sur a).

La Figure II-23 montre que certains anneaux sont identifiés alors que d'autres ne le sont pas, comme nous avons pu le constater par XRD.

Sur la Figure II-24, nous avons disposé des clichés de diffraction électronique des films réalisés pour différents pourcentages de méthane afin de les comparer. Ces films sont réalisés à 1000 W, 50 mbar, 50 sccm, sur du Si pendant 8 h.

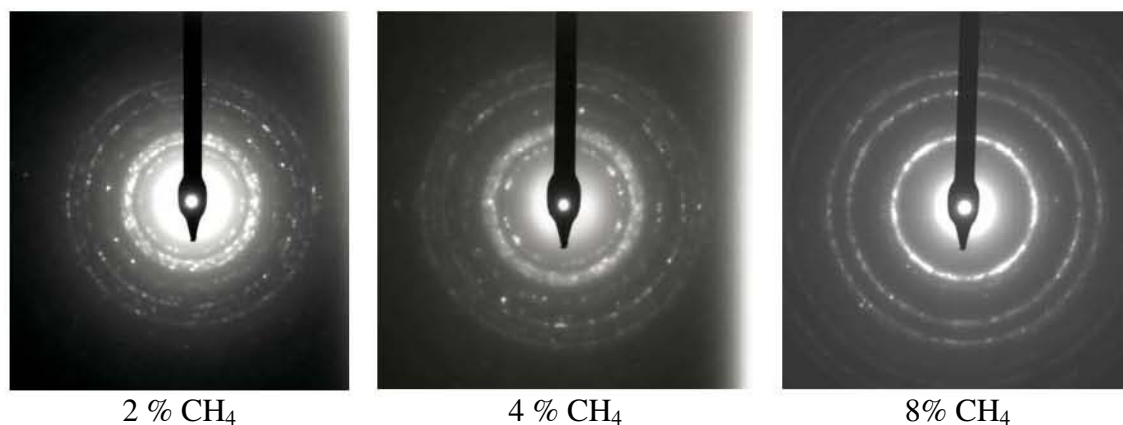


Figure II-24: Clichés de diffraction électronique pour différents pourcentages de méthane

Visiblement, tous les clichés de diffraction de la Figure II-24 ne présentent pas exactement les mêmes anneaux. Les clichés des films réalisés à 2 et 4 % de méthane présentent majoritairement des anneaux de faible diamètre par rapport à celui réalisé à 8 % de CH₄.

Nous avons reporté dans le Tableau II-1, toutes les d_{hkl} mesurées à partir de tous les anneaux observés sur les clichés de diffraction électronique des films obtenus en faisant varier le pourcentage de méthane.

Expérience		JCPDS					
		$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ (N°50-1250)		c-C ₃ N ₄ (N° 1-078-1693)		SiCN (N°1-074-2309)	
N°	d ±5% (Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)	hkl	d(Å)
1		100	5,565				
2				100	3,43		
3	3,20	110	3,213				
4	2,76	200	2,783				
5	2,54					111	2,52
6	2,42			110	2,42538		
7		101	2,259				
8						200	2,18
9		210	2,103				
10	1,98	111	1,95	111	1,98031		
11	1,87	300	1,855				
12	1,68			200	1,715		
13		211	1,598				
14	1,57	310	1,543	210	1,53391	220	1,54
15	1,44	301	1,481	211	1,40029		
16	1,34	221	1,345			311	1,31
17				220	1,21269		
18		320	1,277			222	1,26
19		002	1,229				
20	1,13	321	1,133	221	1,14333		
21		202	1,125				
22		411	1,089			400	1,09
23	1,03						
24	0,89						
25	0,74						

Tableau II-1: d_{hkl} obtenues à partir des anneaux de diffraction électronique des films réalisés en faisant varier le pourcentage de méthane dans le gaz, comparées aux d_{hkl} des fiches JCPDS

Nous constatons, dans le Tableau II-1, par exemple la présence du plan (110) du $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ qui apparaît de façon intense sur les clichés de diffraction électronique de la Figure II-24 pour les films obtenus à 2 et 4 % de méthane. En effet, ces films contiennent beaucoup plus d'anneaux correspondant à $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ et c-C₃N₄ plutôt qu'à c-SiCN alors que c'est l'inverse pour les films réalisés avec un pourcentage de méthane supérieur à 4 %. Chen *et al.* [28] ont également observé la présence de la phase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ dans leurs films lorsqu'ils diminuent le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux (entre 0,5 et 2 %). Les clichés de diffraction électronique nous ont permis d'observer des d_{hkl} qui n'ont pas été obtenus par XRD, comme par exemples les plans (110), (221) et (321) du $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Par ailleurs, certains plans importants [(101), (210)] n'ont pu être observés. Rivière et al [33] ont justifié cette absence de plan dans leurs film de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, par une orientation préférentielle des grains. Les d_{hkl} consignées dans le Tableau II-1 nous ont permis d'identifier les mêmes phases que celles qui sont trouvées par XRD ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, c-C₃N₄ et c-SiCN). Avec cette technique de caractérisation, nous avons constaté qu'aucun auteur n'a réussi à obtenir expérimentalement tous les anneaux de diffraction électronique correspondant à la phase

β -C₃N₄. Cependant, la présence d'un nombre suffisant de d_{hkl} coïncidant avec celles de cette phase permet aux auteurs d'annoncer la probable présence de cette dernière dans les films obtenus. C'est par exemple le cas de Hao *et al.* [34] et Wei *et al.* [35-37] qui ont pu relever 8 anneaux sur 15 donnés dans la fiche JCPDS-50-1250 et qui ont suggéré la présence de β -C₃N₄ dans leurs films. L'absence de certains anneaux dans les clichés de diffraction électronique peut être due à de nombreuses raisons. Badzian *et al.* [15], ont attribué cela à un désordre dans le film ou à des expansions de paramètre de maille. Yu *et al.* [27] ont également évoqué le problème de la présence d'oxygène dans les films, qui même à faible quantité, pourrait être à l'origine de l'absence de certains pics. Matsumoto *et al.* [38] ont longuement discuté du doute sur l'existence des phases de C₃N₄ suscité par cette incompatibilité entre les prédictions et les résultats expérimentaux au niveau des caractérisations par XRD et par SAED. En effet, ils ont réalisé des simulations par XRD et de SAED sur toutes les phases connues de C₃N₄ et ont comparé les d_{hkl} obtenues à celles qui sont obtenues dans la littérature par de nombreux auteurs. Ils ont conclu qu'il n'existe pas de résultat expérimental qui ne soit pas ambigu sur la synthèse des phases de C₃N₄. Ils pensent même, que l'un des premiers films réalisés en 1993 par Yu *et al.* [27] et qui est cité comme référence dans la base de donnée JCPDS est probablement du diamant désordonné mélangé au silicium.

Certains pics obtenus par XRD ou certains anneaux obtenus par SAED ont donnés des d_{hkl} que nous n'avons pas trouvé dans la base JCPDS, en cherchant toutes les combinaisons possibles à partir des éléments Si, C, N. cela pourrait laisser penser l'existence d'autres phases dans les films. Cependant, la thèse selon laquelle, les films seraient constitués d'une nouvelle et unique phase, non identifiée, est peu probable. En effet, les analyses réalisées par EDSX sur un ensemble de cristallites du même échantillon ne donnent pas les mêmes compositions chimiques. Par ailleurs les clichés de diffraction électronique réalisée à différents endroits à partir de cristallites d'un même groupe ne donnent pas exactement le même cliché de diffraction. Afin de vérifier si la texture pourrait être l'une des causes de l'absence de certains pics par exemple, nous avons réalisé plusieurs images, vues de dessus, en champ clair et des clichés de diffraction électronique correspondants sur un film typique en faisant varier l'angle d'observation et de diffraction ($a=0^\circ$, $b=-20^\circ$, $c=20^\circ$ et $d=-35^\circ$), Figure II-25.

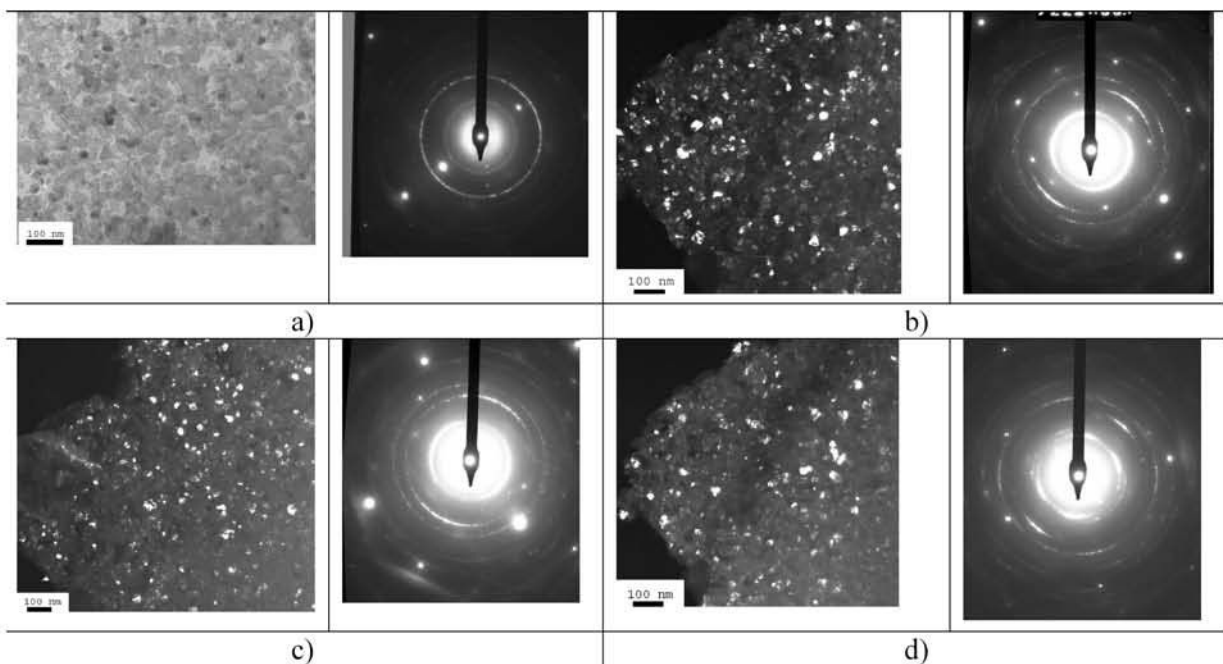


Figure II-25 : Clichés de diffraction électronique et micrographies vues de dessus, obtenus sur un film (CN_x, SiCN) en faisant varier l'angle d'observation ($a=0^\circ$ champ clair, $b=-20^\circ$, $c=20^\circ$ et $d=-35^\circ$ en champ sombre).

Les images en champ sombre de la Figure II-25 montrent effectivement que les cristallites qui diffractent (tâches blanches sur les images) changent lorsqu'on change l'angle d'observation. Les clichés de diffraction électronique ne révèlent pas non plus les mêmes anneaux de diffraction.

Les d_{hkl} calculées à partir des anneaux de diffraction ci-dessus sont consignées dans le Tableau II-2. La 1^{ère} colonne indique les angles sous lesquels les images et les clichés de diffraction électronique sont réalisés.

expérience		JCPDS					
		$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ N°50-1250		Cubique- C_3N_4 N° 1-078-1693		SiCN N°1-074-2309	
Angles	$d_{\pm 5\%}$ (Å)	hkl	$d(\text{Å})$	hkl	$d(\text{Å})$	hkl	$d(\text{Å})$
		100	5,57				
				100	3,43		
a, b	3,20	110	3,21				
		200	2,78				
a, b, c, d	2,54					111	2,52
				110	2,43		
		101	2,26				
a, d	2,20					200	2,18
		210	2,10				
a,	1,91	111	1,95	111	1,98		
		300	1,86				
				200	1,72		
		211	1,60				
a, b, c, d	1,55	310	1,54	210	1,53	220	1,54
a,	1,42	301	1,48	211	1,40		
a, b, c	1,31	221	1,35			311	1,31
				220	1,21		
b, d		320	1,28			222	1,26
		002	1,23				
		321	1,13	221	1,14		
		202	1,13				
	1,10	411	1,09			400	1,09
a, b, c, d	1,01						
a, b, c, d	0,90						
a, b, d	0,84						

Tableau II-2 : d_{hkl} obtenues à partir des anneaux de diffraction électronique d'un même film en faisant varier l'angle d'observation ($a=0^\circ$ champ clair, $b=-20^\circ$, $c=20^\circ$ et $d=-35^\circ$ en champ sombre), comparés aux d_{hkl} des fiches JCPDS.

Comme nous pouvons le constater dans ce tableau récapitulatif, tous les angles d'observation ne permettent pas d'observer la diffraction de certains plans et un seul angle d'observation ne permet pas non plus d'obtenir tous les anneaux de diffraction. Ces résultats sont complémentaires à ceux de la XRD et montrent que les films sont effectivement texturés et contiennent probablement les phases $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, $c\text{-C}_3\text{N}_4$ et $c\text{-SiCN}$.

Nous avons utilisé l’XPS pour déterminer les liaisons chimiques inter-atomiques présentes dans les films. Les détails sur le spectromètre et les conditions d’analyse sont donnés en annexe 3.e.

Pour cette étude, nous avons réalisé les analyses sans effectuer de bombardement ionique de la surface pour enlever la couche d’oxyde contrairement à ce que font très souvent certains auteurs. En effet dans notre cas, nous avons observé une modification non négligeable des liaisons chimiques lorsque nous bombardons la surface du film par les ions argon comme le présente la Figure II-26 sur le spectre du C1s avant et après bombardement ionique.

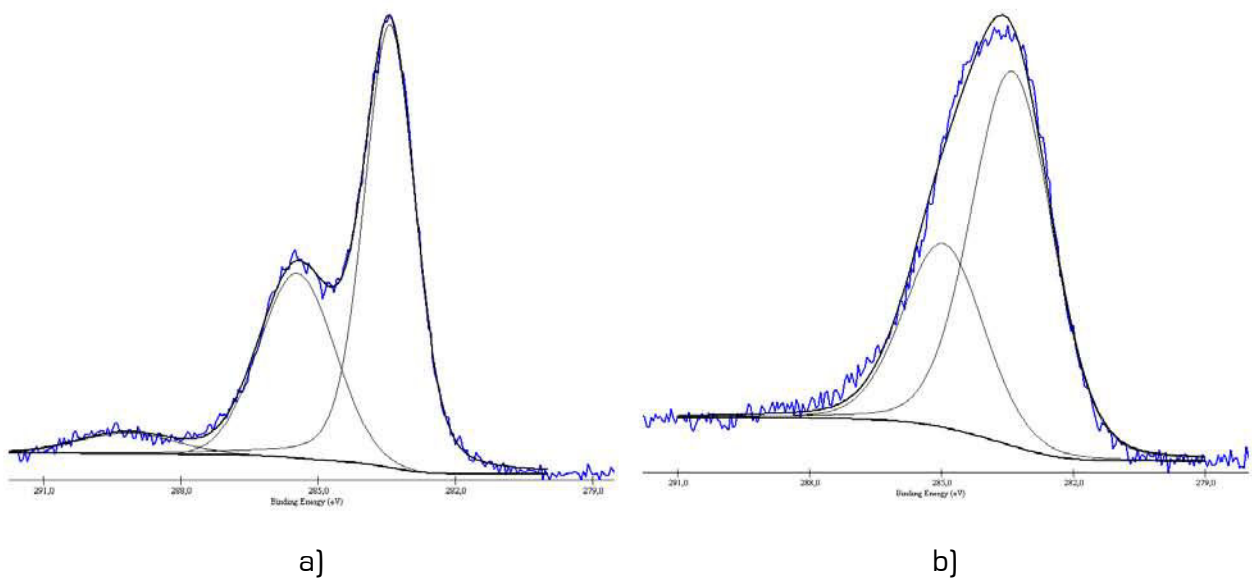


Figure II-26 : Spectre obtenu par XPS de C1s a) avant bombardement ionique, b) après 5 mn de bombardement par faisceau d’ions argon. En bleu les spectres et en noir les déconvolutions.

La Figure II-26 montre que le bombardement ionique entraîne une carburation très importante de la surface du film. Cela s’aperçoit par l’élargissement important du spectre du C1s après bombardement.

La Figure II-27 présente les spectres XPS du C1s, N1s, Si2p et O1s d’un film typique réalisé avec, 4 % de CH₄ dans le mélange gazeux N₂/CH₄, une puissance micro-onde de 800 W, une pression de 50 mbar et un débit total de 50 sccm. Les déconvolutions de type Gaussien-Lorentzien ont été réalisées à l’aide du logiciel XPSpeak4.1 [logiciel libre développé par R. W. M. Kwok, du département de chimie de l’Université de Hong Kong, téléchargeable gratuitement sur Internet à cette adresse [39]].

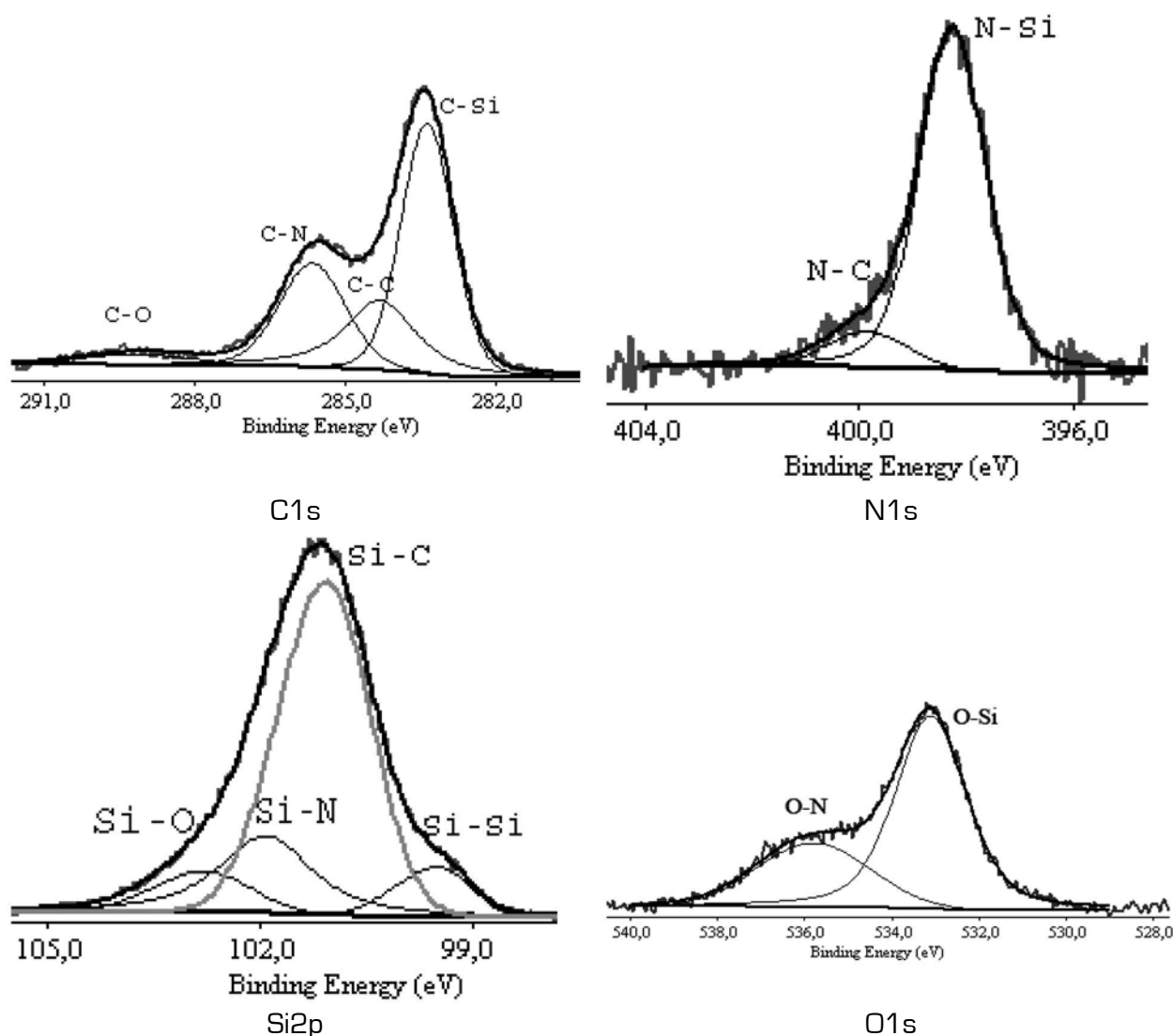


Figure II-27 : Spectres typiques obtenus par XPS de a) C1s, b) N1s, c) Si2p, déconvolués (gaussien-lorenzien) à l'aide du logiciel XPSpeak4.1.

Pour indexer les pics contenus dans les spectres obtenus par XPS, nous avons au préalable réalisé une étude bibliographique pour déterminer les énergies couramment attribuées aux liaisons chimiques présentes dans les films de type CN_x et SiCN. Des tableaux récapitulatifs de ces liaisons et des énergies de liaisons rencontrées dans la littérature sont donnés en annexe (voir 4.b).

Le Tableau II-3, récapitule les liaisons et les énergies de liaisons contenues dans les spectres du C1s, du N1s, du Si2p et du O1s. Ces liaisons ont été attribuées à ces énergies de liaison en effectuant des comparaisons avec les résultats de la littérature qui sont cités en référence dans la dernière colonne du Tableau II-3.

Les films étant très minces et poreux par endroit il est possible que les liaisons Si-Si observé sur le spectre de Si2p proviennent du silicium métal du substrat.

L'oxygène O1s, présente des énergies de liaison situées à 533,11 et 535,8 eV qui correspondent aux liaisons O-Si et O-N. La présence des liaisons oxygène s'expliquent par l'oxydation après synthèse et exposition du film à l'aire ambient.

	Energie de liaison	Type de liaison	Références
C1s	283,44	C-Si	[40, 41]
	284,3	C-C	[40,42 45]
	285,47	C-N	[35, 42, 43, 45, ,]
	289,17	C-O	[35, 48, 49]
N1s	398,26	N-Si	[42,43,46]
	399,88	N-C	[20,40,42,43,44,48,50]
Si2p	99,4	Si-Si	[44,47]
	100,9	Si-C	[51]
	101,9	Si-N	[46]
	102,6	Si-O	[51]
O1s	533,11	O-Si	[43]
	535,8	O-N ou O-H	[51]

Tableau II-3 : Liaisons chimiques obtenues à partir des spectres XPS de C1s, de N1s, de Si2p et de O1s dans un film typique (CN_x,SiCN).

Il existe parfois quelques légères différences (<1 eV) entre les résultats de la littérature, au niveau des énergies de liaison (voir Tableau A 7, Tableau A 8 et Tableau A 9 en annexe 4.b). Nos identifications sont basées sur les résultats de la littérature les plus proches des nôtres. En effet, cela peut être dû à l'environnement chimique. Titantah *et al.* [50] ont montré par exemple que l'énergie d'une liaison peut diminuer lorsque sa longueur augmente. Cet allongement peut être dû aux hybridations de type sp³ qui peuvent écranter les électrons de l'azote. Liu *et al.* [52] ont observé un décalage des énergies des liaisons vers les hautes énergies lorsque le taux d'azote dans le film augmente. D'après Bousseta *et al.* [53], plus le nombre de liaisons C-N augmentent, plus le pic de C1S se décale vers les plus hautes énergies (de 283,4 à 284,8 eV). Le pic de N1s se décale vers les faibles énergies lorsque la quantité des liaisons N-C augmente (de 399,3 pour l'azote pur à 398,6 eV). Tessier *et al.* [54] ont montré par exemple que l'énergie de liaison augmente légèrement lorsque le taux d'azote dans les films augmente.

Ces énergies de liaisons comparées à celles qui sont obtenues dans la littérature (voir Tableau II-3 et annexe 4.b), pour les mêmes types de liaisons, dans les mêmes types de films, confirment la présence des phases de type SiCN et CN_x. L'idée d'un mélange de phases proposée à partir des résultats de la XRD et de la SAED, sort renforcée, à partir des analyses réalisées par XPS car les déconvolutions donnent des résultats très satisfaisants.

II.6.c. Effet de la puissance micro-onde

Nous avons montré par OES dans le § II.5.b que l'augmentation de la puissance micro-onde favorise la dissociation des molécules, donc la création des radicaux et atomes qui contribuent au dépôt ou à la gravure du film. Dans cette partie, nous avons réalisé et caractérisé des films en faisant varier la puissance micro-onde. La pression reste fixée à 50 mbar, le débit total de gaz à 50 sccm et le pourcentage de méthane à 4 % au vu des résultats du § précédent. La durée de dépôt pour tous les films est de 8 heures. La Figure II-28 présente les micrographies obtenues par SEM pour les films réalisés en faisant varier la puissance micro-onde.

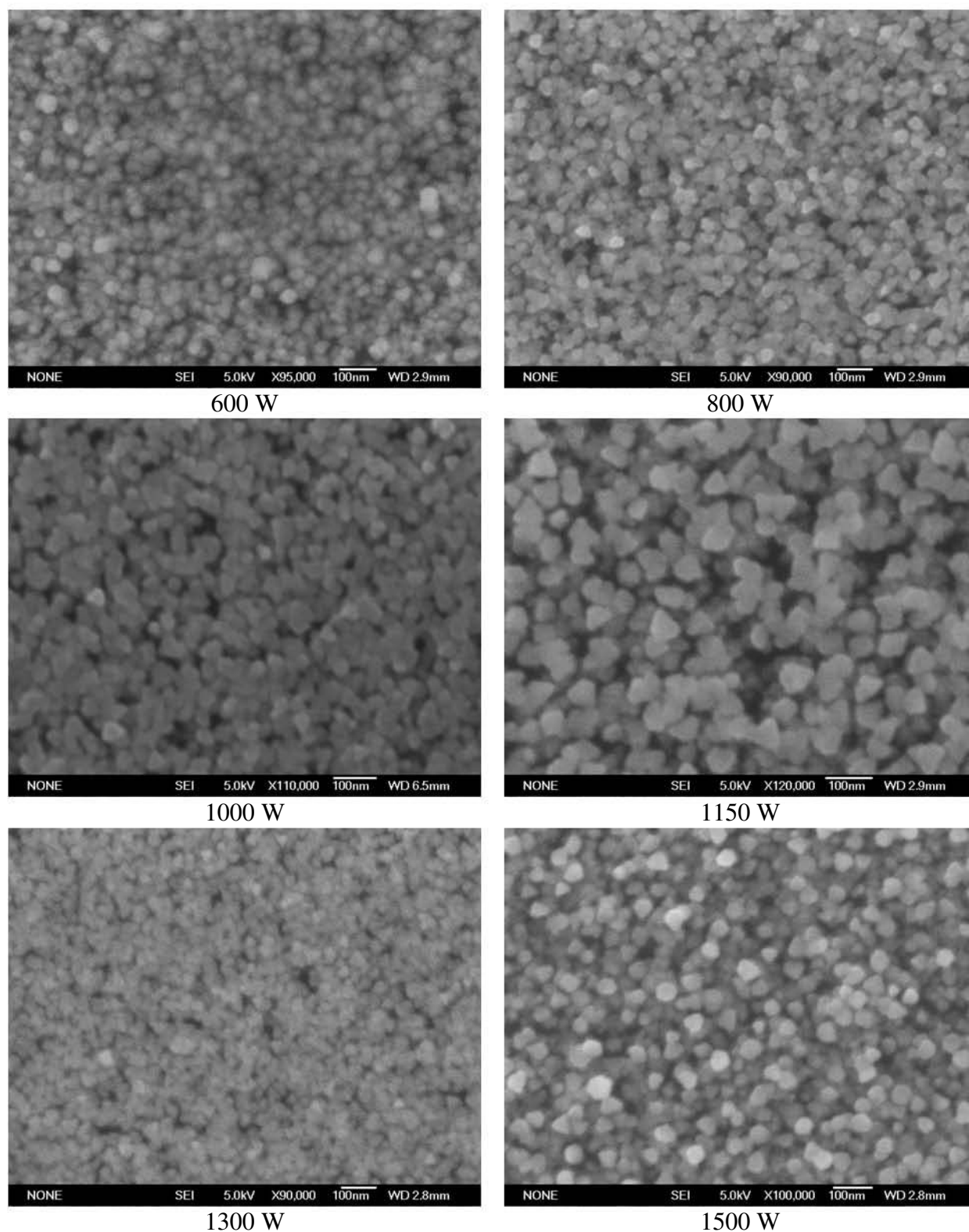


Figure II-28: Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés à différentes puissances micro-onde

Cette figure montre que le film réalisé à 600 W est constitué de cristallites de forme légèrement différentes de celles des autres films réalisés avec des puissances micro-onde plus importantes. Ces cristallites sont plutôt de forme sphérique alors qu'elles présentent des faces de forme tétraédrique, hexagonale ou cubique dans les autres cas à plus haute puissance micro-onde. L'augmentation de la température du substrat due à l'augmentation

de la puissance micro-onde peut être à l'origine du changement de forme des cristallites. Les cristallites du film obtenu avec une puissance micro-onde de 1150 W sont légèrement plus grosses que celles des autres films.

Nous avons caractérisé quelques-uns de ces films par AFM. La Figure II-29 présente des images AFM de deux de ces films.

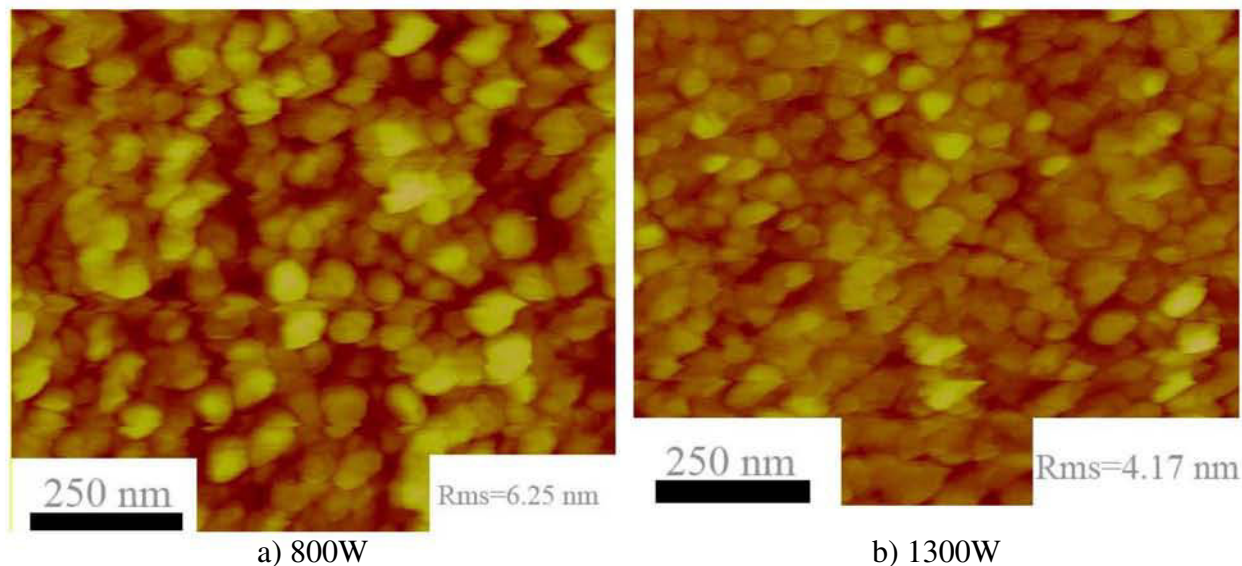


Figure II-29: Micrographies obtenues par AFM de deux films réalisés à 800 W et 1300 W

Ces observations confirment la structure granulaire du film telle qu'elle a été observée par SEM. La rugosité (Rms) des films ne varie pas beaucoup avec la puissance micro-onde. Elle est de l'ordre de 4 à 6 nm.

II.6.d. Effet du débit total de gaz

Pour vérifier l'effet du débit total sur la morphologie des films, nous avons réalisé des films en faisant varier le débit total de gaz de 50 à 150 sccm. Les autres paramètres sont les mêmes que précédemment et en plus la puissance micro-onde est fixée à 1000 W.

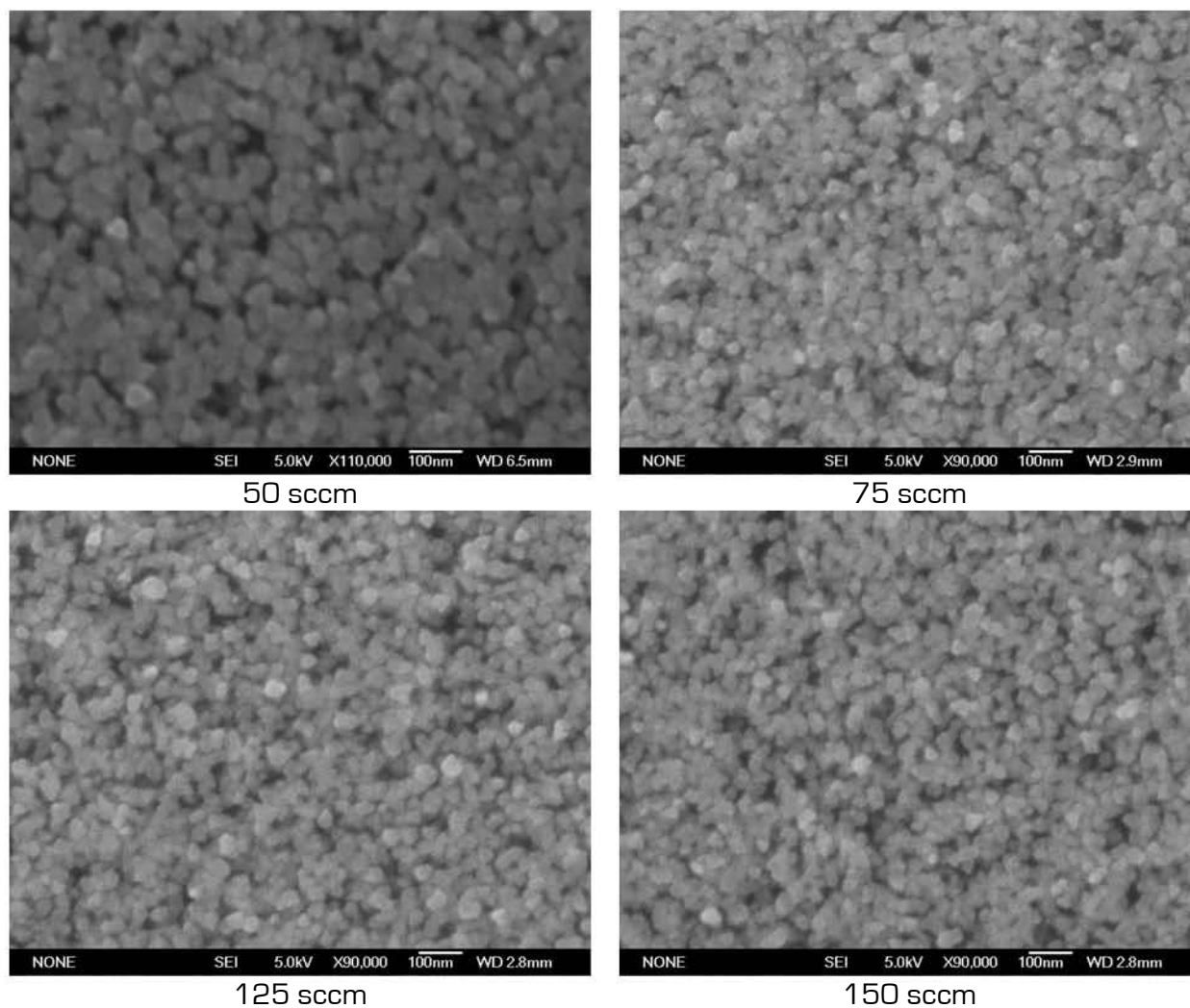


Figure II-30: Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés à différents débits de gaz.

Sur la Figure II-30, les micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés en faisant varier le débit total de gaz montre que façon générale, la morphologie des films n'est pas affectée par la variation du débit total de gaz.

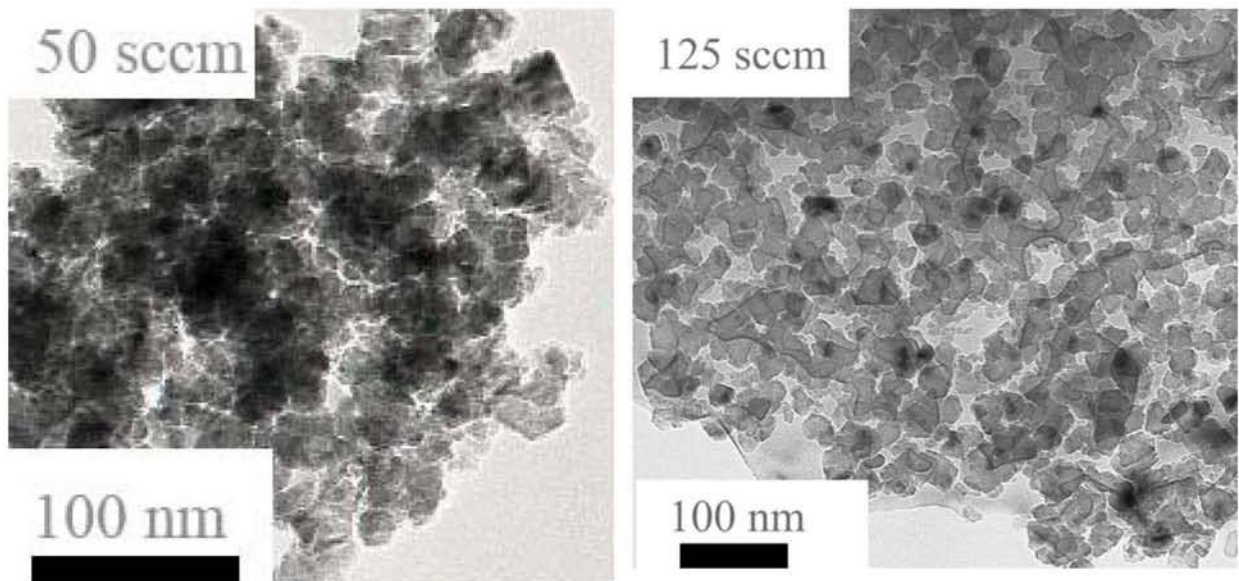


Figure II-31: Micrographies obtenues par TEM pour des films réalisés à différents débits de gaz

Les images obtenues par TEM, Figure II-31, montrent également que le débit total n'influence de façon considérable, ni la taille des grains, ni leur morphologie. Nous observons par contre que les bords des grains sont plus nets à fort débit (qu'à faible débit). La gravure chimique est probablement plus efficace à fort débit de gaz. Nous avons également réalisé des comparaisons, à partir des images obtenues par AFM, de l'état de la surface des films déposés pour deux débits de gaz différents (75 sccm et 125 sccm, voir Figure II-32).

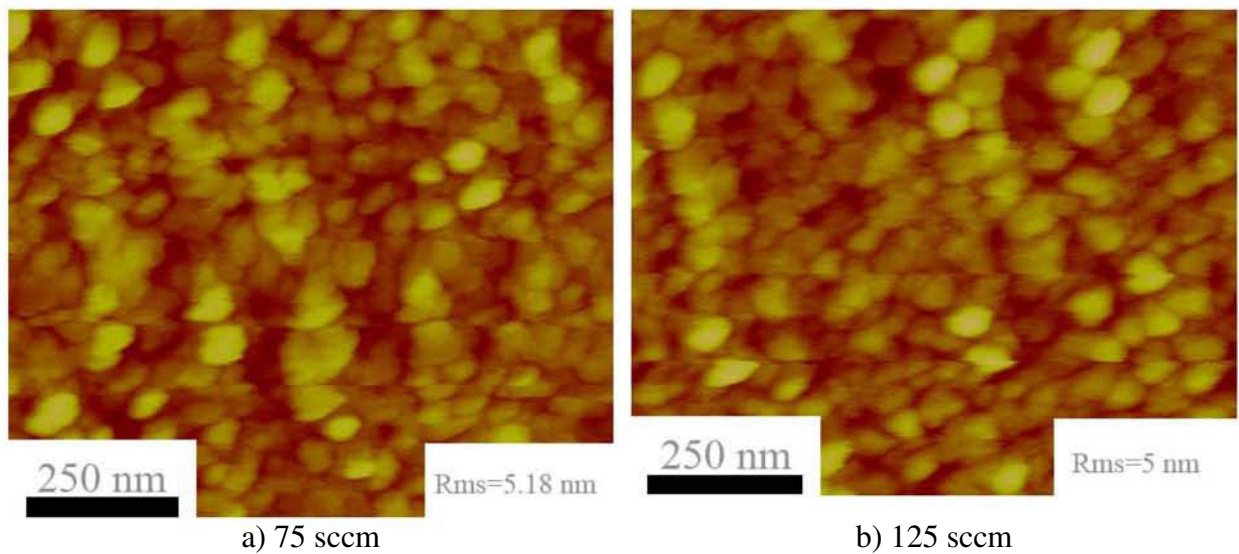


Figure II-32: Micrographies obtenues par AFM pour des films réalisés à différents débits de gaz

La Figure II-32 montre que les films sont très peu rugueux. La rugosité (Rms) des films varie très peu avec le débit total de gaz. Elle est de l'ordre de 5 nm. Le débit total de gaz sera donc fixé à 50 sccm pour la suite du travail lorsque cela est nécessaire. Ce choix tient à la fois compte des résultats de ce paragraphe mais aussi de la stabilité et de la forme du plasma qui ont été étudiées au § II.2.

II.6.e. Effet de l'hydrogène

Dans le § II.5.b, nous avons montré que l'hydrogène permettait à la fois de stabiliser le plasma, de réduire la température du gaz et de diminuer la quantité des radicaux CN et C₂. Nous avons donc réalisé un film, en rajoutant de l'hydrogène au mélange gazeux N₂/CH₄, afin de le comparer à un film réalisé sans apport d'hydrogène au mélange gazeux.

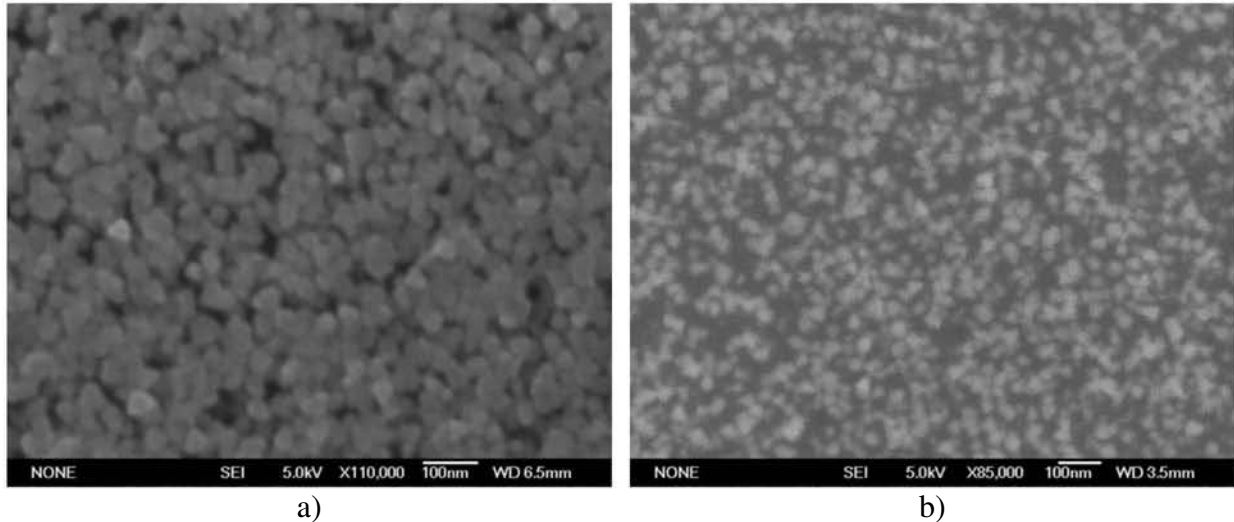


Figure II-33 : Micrographies obtenues par SEM obtenues pour des films réalisés a) sans hydrogène et b) avec 6 % d'hydrogène.

Les micrographies obtenues par SEM, présentées dans la Figure II-33, montrent que le film réalisé en ajoutant 6 % d'hydrogène au mélange N₂/CH₄ n'est pas continu et est encore à l'état de germination. Les cristallites de ce dernier sont plus petites que celles des autres films réalisés sans hydrogène. La présence d'hydrogène favorise donc le processus de gravure. En effet, dans le § II.5.b, nous avons observé par OES que l'ajout d'hydrogène au plasma N₂/CH₄ entraîne une plus forte diminution de C₂, par rapport à CN. Cela expliquerait une primauté du processus de gravure sur le dépôt lorsqu'on ajoute de l'hydrogène au mélange N₂/CH₄.

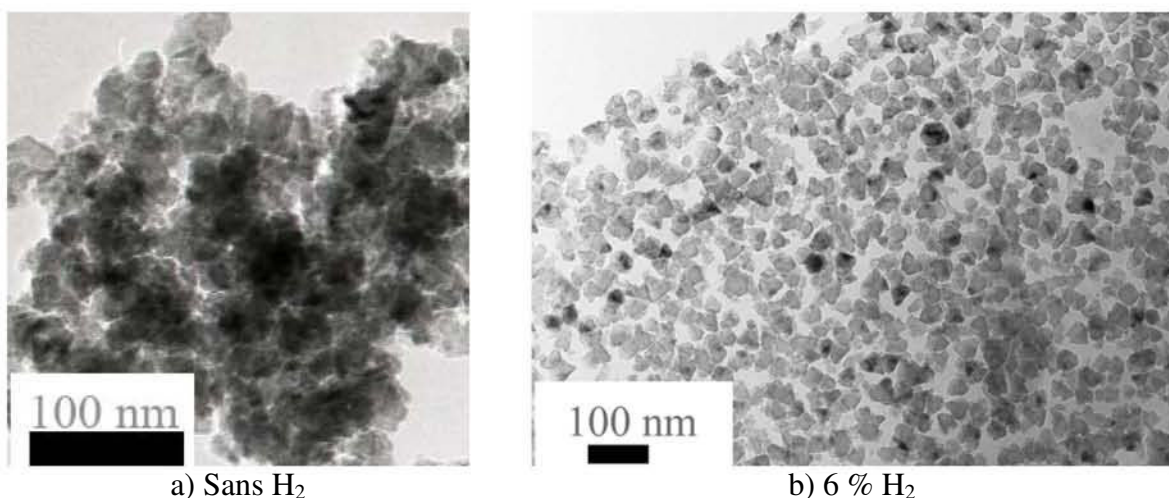


Figure II-34 : Micrographies obtenues par TEM pour des films réalisés a) sans hydrogène et b) avec 6 % d'hydrogène.

Les micrographies obtenues par TEM présentées dans la Figure II-34 confirment les résultats observés par SEM (Figure II-33) et montrent que les cristallites des films réalisés avec l'hydrogène sont parsemées et ne présentent aucune liaison entre-elles. Les analyses des micrographes réalisés par SEM et par TEM confirment les résultats du § II.5.b-5. La diminution importante de la quantité des radicaux responsables du dépôt par rapport à celles qui contribuent à la gravure des films, en présence de l'hydrogène, observée au § II.5.b-5 est favorable à la gravure du film.

II.6.f. Effet de l'argon

Nous avons observé au § II.5.b-6 que l'ajout d'argon au plasma N₂/CH₄ permettait d'augmenter l'intensité émise par les radicaux CN et C₂. Cette augmentation peut être due à une augmentation de la création des espèces ou simplement à une augmentation de l'excitation des espèces déjà créée, par transfert d'excitation de l'argon vers ces dernières. Pour déterminer l'effet de l'argon sur les films, nous avons réalisé un film en ajoutant 10 % d'argon au mélange N₂/CH₄ et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux d'un film réalisé sans apport d'argon dans les mêmes conditions expérimentales. La Figure II-35 montre les micrographies obtenues par SEM pour ces deux films.

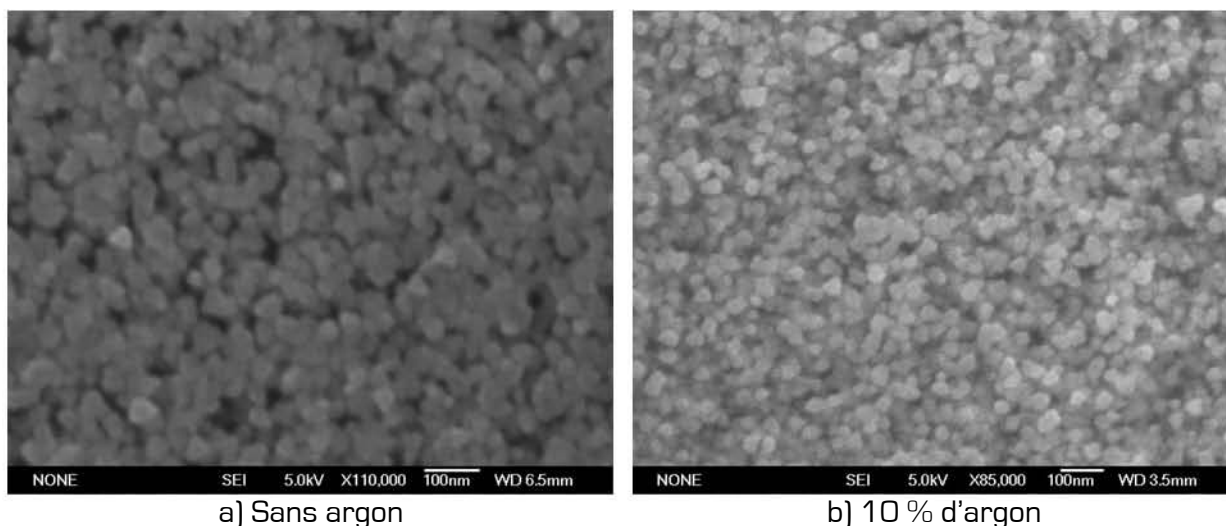


Figure II-35 : Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés a) sans argon et b) avec 10 % d'argon.

Le film réalisé en présence de 10 % d'argon dans le mélange gazeux semble être plus dense que celui qui est réalisé sans argon. Par contre, nous n'observons pas de différence notable au niveau de la morphologie des films.

Des micrographies TEM ont également été effectuées pour les films réalisés avec et sans argon dans le mélange gazeux et présenté dans la Figure II-36.

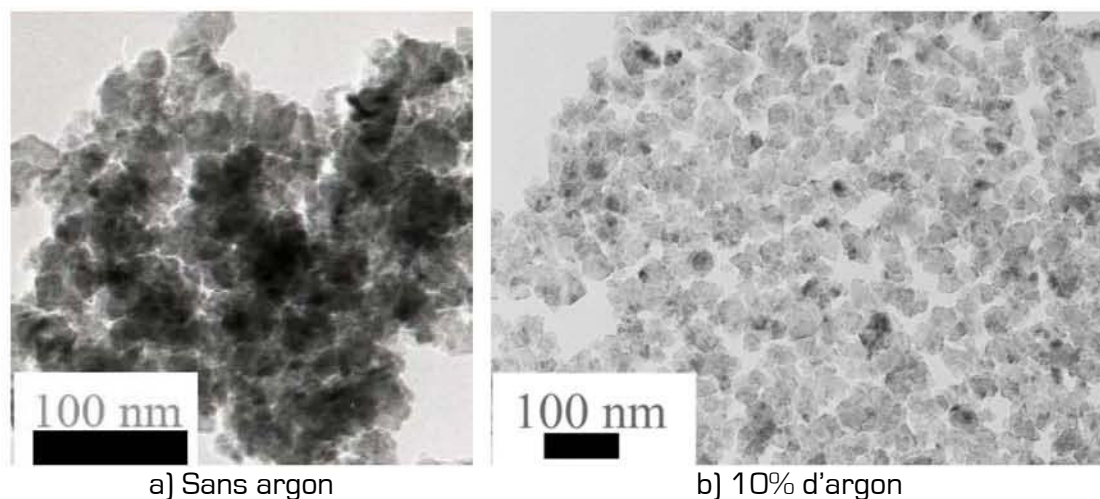


Figure II-36 : Micrographies obtenues par TEM pour des films réalisés a) sans argon et b) avec 10 % d'argon.

Les micrographies obtenues par TEM présentées sur la Figure II-36 montrent une légère diminution de la taille des cristallites avec la présence d'argon dans le gaz. Les cristallites des films obtenus ont la même morphologie, mais sont moins liées avec un mélange gazeux contenant de l'argon.

II.6.g. Effet de la durée du dépôt

Dans cette partie, nous allons d'abord nous intéresser à l'effet de la durée de dépôt, uniquement sur la morphologie des films. Nous traiterons dans le chapitre IV son effet sur la vitesse de dépôt. Les films sont réalisés exactement dans les mêmes conditions expérimentales (puissance= 800 W, pourcentage de méthane= 4 %, pression= 50 mbar, débit total de gaz= 50 sccm), mais avec des durées de dépôt différentes. La Figure II-37 montre les micrographies obtenues par SEM de ces films.

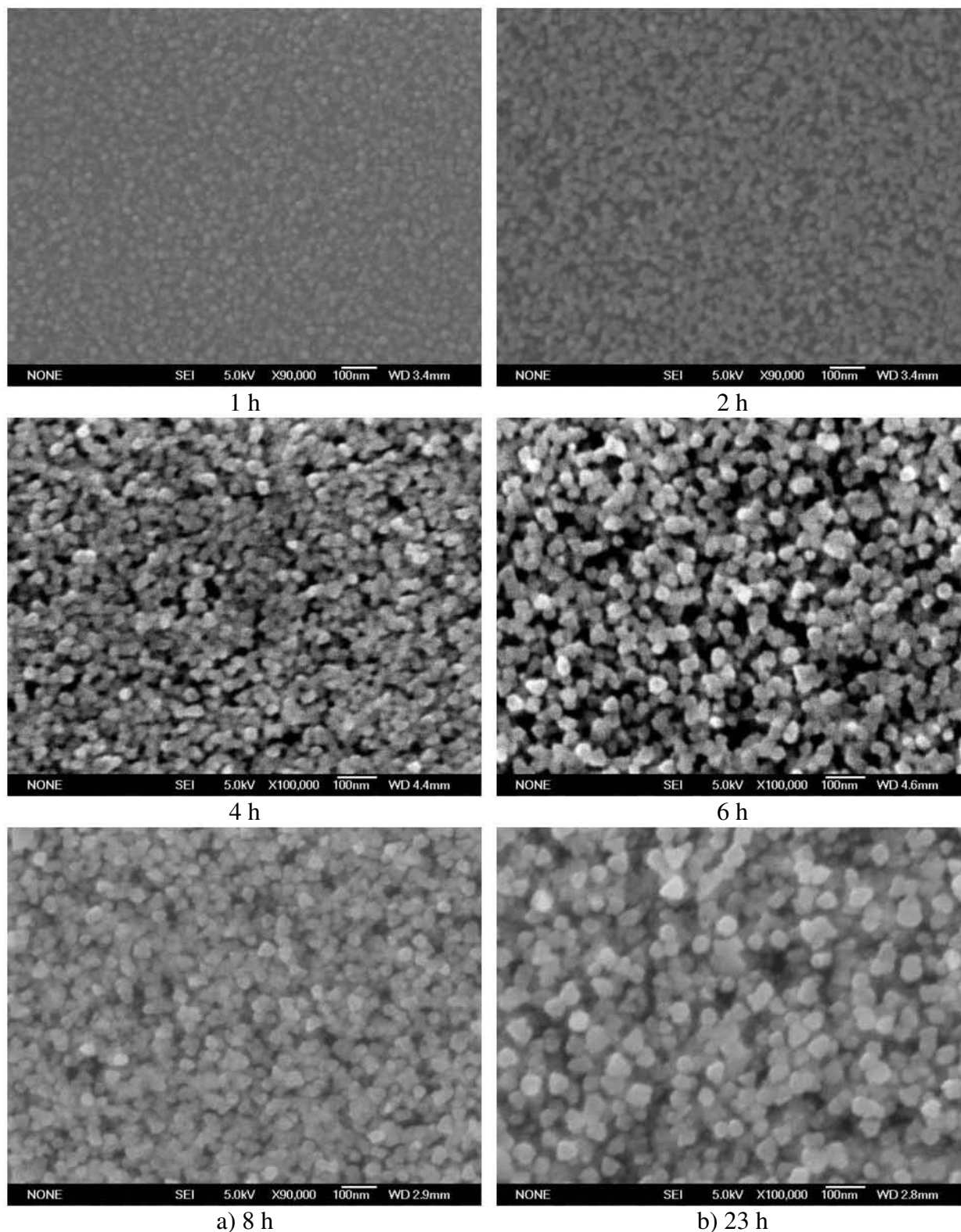


Figure II-37 : Micrographies obtenues par SEM pour des films déposés en faisant varier la durée de dépôt.

Nous observons sur ces images qu'à partir de 4 heures de dépôt, les films présentent presque la même morphologie générale. Les cristallites sont plutôt arrondies lorsqu'elles sont encore à l'état de germe (1 et 2 heures de dépôt). La taille des cristallites augmente avec la durée du dépôt jusqu'à 8 h et ensuite n'évolue presque plus.

La Figure II-38) présente des images obtenues par AFM pour deux films réalisés l'un pendant 8 h et l'autre pendant 23 h.

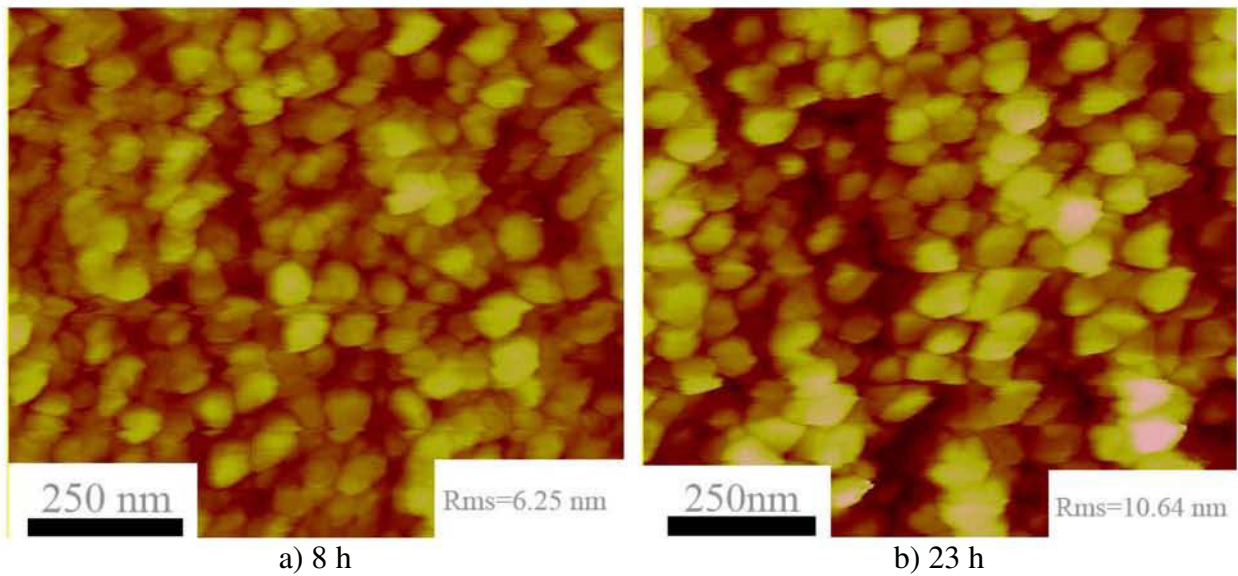


Figure II-38 : Images obtenues par AFM pour des films déposés pendant a) 8 heures et b) 23 heures

Les images obtenues par AFM (Figure II-38) montrent que la rugosité (Rms) des films augmente avec la durée de dépôt. Elle passe par exemple de 6 nm pour 8 heures de dépôt à 10 nm pour 23 heures de dépôt.

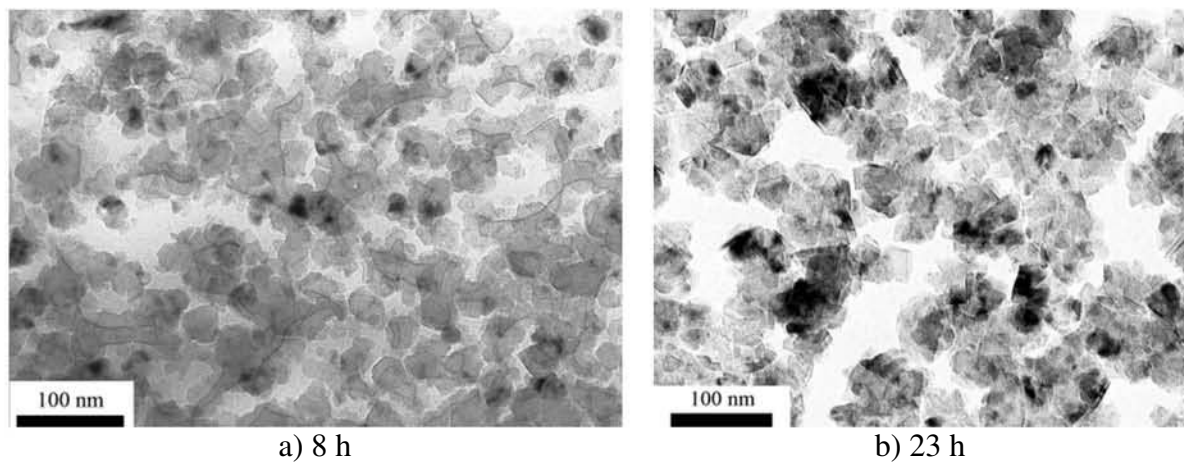


Figure II-39 : Images obtenues par TEM pour des films déposés pendant a) 8 heures et b) 23 heures

La structure générale des cristallites ne change pas dans les deux cas comme le montre la Figure II-39.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé dans un premier temps les études préliminaires nécessaires à l'obtention d'un plasma micro-onde N₂/CH₄ stable dans le temps et dans l'espace.

Cette étude nous a permis de délimiter les paramètres expérimentaux qui servent à réaliser des films de CN_x et de SiCN. Nous avons montré que la pression de gaz doit être comprise entre 30 et 70 mbar, la puissance micro-onde entre 600 et 1500 W, le débit total de gaz entre 30 et 150 sccm et le taux de méthane entre 2 et 14 %, pour pouvoir effectuer des dépôts de longues durées par MPACVD.

Nous avons ensuite effectué des diagnostics *in-situ* systématiques du plasma en fonction des paramètres expérimentaux par spectroscopie optique d'émission.

Les évolutions des intensités émises par les radicaux les plus émissifs contenus dans le plasma N₂/CH₄, que sont CN (388,3 nm) et C₂ (516,5 nm), ont été étudiées en fonction de ces paramètres.

Lorsque le pourcentage de méthane augmente dans le mélange gazeux l'intensité émise par les radicaux CN et C₂ augmentent brusquement jusqu'à 4 % ensuite diminuent légèrement. La réactivité du plasma est maximale autour de 4 % de CH₄ dans le mélange gazeux.

Des films ont ensuite été réalisés de façon systématique en fonction des paramètres expérimentaux cités précédemment. Cette étude nous a permis de montrer que 4 % de CH₄ dans le mélange gazeux N₂/CH₄ est la valeur maximale permettant d'éviter la formation de billes de carbone au-dessus des films.

Par ailleurs, nous avons montré à l'aide des analyses de composition chimique obtenues par EDXS que le taux d'azote dans les films diminue lorsque le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux augmente.

La présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux N₂/CH₄ favorise d'avantage le phénomène de gravure du film.

Les micrographes obtenus par SEM ont montré que les films de plus de 8 heures de dépôt présentent tous la même morphologie générale. Ils sont nanocristallins.

Des observations effectuées par TEM ont montré que ces nanocristallites présentent des formes variées, hexagonales, tétraédriques ou cubiques. La taille de ces cristallites varie entre 20 et 70 nm. La rugosité des films est de l'ordre de 4 à 10 nm.

Les analyses par XPS du C1s du Si2p et de N1s nous ont montré la présence des liaisons C-N, Si-N, et Si-C contenues communément dans les films de type CN_x et SiCN.

Des analyses de diffraction par rayons X couplées à des analyses de diffraction électronique nous ont permis de montrer que les films sont probablement constitués de mélange de phases.

Une comparaison des d_{hkl} obtenues par XRD et par SAED nous a permis d'identifier ces phases comme étant probablement du β -C₃N₄, du c-C₃N₄ et du c-SiCN. Cette étude est d'autant plus délicate que toutes les d_{hkl} attribuées aux phases en question n'ont été obtenues ni à partir des spectres XRD ni à partir des clichés de diffraction électronique. Cependant, des analyses par SAED sous différents angles d'observation ont montré la présence d'éventuel début de texture qui pourrait être l'une des raisons de l'absence de certains plans de diffractions.

II.8. Références bibliographiques

- [1] F. **Bénédic**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I, (2000).
- [2] T. **Lamara**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I, (2004).
- [3] M. **Belmahi**, F. Bénédic, J. Bougdira, H. Chatei, M. Remy, P. Alnot, Surf. Coat. Technol. 106 (1998) 53.
- [4] G. **Beshkov**, D. B. Dimitrov, S. Georgiev, D. J. Cheng, P. Petrov, N. Velchev, V. Krastev, Diam. Relat. Mater. 8 (1999) 591.
- [5] T. **Malkow**, Mater. Sci. Eng. A 302 (2001) 311.
- [6] M. N. **Uddin**, H. N, T. Kida, M. Yamazato, M. Nagano, Thin Solid Films 464 (2004) 170.
- [7] M. **Camero**, F. J. G. Vazquez, J. Ortiz, C. G. Aleixandre, Plasma Sources Sci. Technol. 13 (2004) 121.
- [8] J. M. **Bernard**, thèse de doctorat, Université Paris 7, Denis Diderot, (2004).
- [9] A. M. **Diamy**, J. C. Legrand, A. Moritts, A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 112 (1999) 38.
- [10] V. **Guerra**, P. A. Sa, J. Loureiro, Plasma Sources Sci. Technol. 12 (2003) 8.
- [11] A. **Qayyum**, S. Zeb, S. Ali, A. Waheed, M. Zakullah, plasma Chemistry and plasma processing 25 (2005) 551.
- [12] A. **Ricard**, SFV (ed.) (1995).
- [13] J. **Loureiro**, Physical Review E 47 (1993) 1262.
- [14] F. **Silva**, thèse de doctorat, Université ParisXIII (1998).
- [15] A. **Badzian**, T. Badzian, J. of Refractory Metals & Hard Materials 15 (1997) 3.
- [16] T. **vandevalede**, M. N .Meykens, C. Quaeys, L. M. Stals, I. Gouzman, Diam. Relat. Mater, 7 (1998) 152.
- [17] H. **Chatei**, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, Surf. Coat. Technol.98 (1998) 1013.
- [18] Y. **Fu**, C. Q. Sun, H. Du, B. Yan, Surf. Coat. Technol. 160 (2002) 165.
- [19] D. X. **Shi**, X. F. Zhang, L. Yuan, Y. S. Gu , Y.P. Zhang , Z.J. Duan, X.R. Chang , Z.Z. Tian , N.X. Chen, Applied Surface Science, 148 (1999) 50.
- [20] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, X.R. Chang, Z. Z. Tian, D. X. Shi, X. F. Zhang, Mater. Sci. Eng. B78 (2000) 11.
- [21] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, X. R. Chang, Z. Z. Tian, D.X. Shi, X.F. Zhang, L. Yuan, Surf. Coat. Technol. 127 (2000) 260.
- [22] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, Mater. Sci. Eng. B 85 (2001) 38.
- [23] Y. S. **Gu**, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian, N. X. Chen, C. Dong, D. X. Shi, X. F. Zhang, L. Yuan, Journal of materials 34 (1999) 3117.
- [24] Y. S. **Gu**, Y. P. Zhang, Z. J. Duan, X. R. Chang, Z. Z. Tian, D. X. Shi, L. P. Ma, X. F. Zhang, L. Yuan, Mater. Sci. Eng. A 271 (1999) 206.
- [25] Y. **Sakamoto**, M. Takaya, Surf. Coat. Technol. 169 (2003) 321.
- [26] M. **Camero**, R. Gago, C. G. Aleixandre, J. M. Albella, Diam. Relat. Mater. 12 (2003) 632.
- [27] K. M. **Yu**, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hasen, A. Y. Liu, I. C. Wu, Phys. Rev. B 49 (1994) 5034.
- [28] Y. **Chen**, L. Guo, E. G. Wang, Journal of Crystal Growth 179 (1997) 515.
- [29] S. **Muhl**, J. M. Mendez, Diam. Relat. Mater. 8 (1999) 1809.
- [30] W. **Dawei**, F. Dejun, G. Huaixi, Z. Zhihong, M. Xianqan, F. Xiangjun, Physical review B 56 (1997) 4949.
- [31] J. L. **Lábár**, Ultramicroscopy, 103 (2005) 237.]
- [32] <http://www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif.htm>
- [33] J.P. Rivière, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E.L. Mathé, J. Chaumont, Materials Letters 61 (2007) 2855
- [34] J. **Hao**, T. Xu, W. Liu, Mater. Sci. Eng. A 408 (2005) 297.
- [35] J. **Wei**, J. Appl. Phys. 89 (2001) 410.

- [36] J. **Wei**, P. Hing, Z. Q. Mo, *Wear* 225 **(1999)** 1141.
- [37] J. **Wei**, *Journal of Applied Physics* 92 **(2002)** 6525.
- [38] S. **Matsumoto**, E. Q. Xie, F. Izumi, *Diam. Relat. Mater.* 8 **(1999)** 1175.
- [39] <http://www.uksaf.org/software.html>
- [40] E. **Xie**, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, *Optical Materials* 23 **(2003)** 151.
- [41] H. K. **Woo**, Y. Zhang, S. T. Lee, C. S. Lee Y. W. Lain, K. W. Wong, *Diam. Relat. Mater.* 6 **(1997)** 635.
- [42] E. J. **Liang**, J. W. Zhang, J. Leme, C. Moura, L. Cunha, *Thin Solid Films* 469 **(2004)** 410.
- [43] P. **Gao**, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, C. Dong, *Surf. Coat. Technol.* 201 **(2007)** 5298.
- [44] W. **Cheng**, J. Jiang, Y. Zhang, H. Zhu, D. Shen, *Materials Chemistry and Physics* 85 **(2004)** 370.
- [45] P. **Cao**, W.T. Zheng, Z. Jiang, Z. Jin, Z. Mu, C. Dong, *Materials Chemistry and Physics* 72 **(2001)** 93.
- [46] L. C. **Chen**, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, T. J. Chuang, *Diam. Relat. Mater.* 5 **(1996)** 514.
- [47] J. **Hao**, T. Xu, W. Liu, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 **(2005)** 3671.
- [48] A. **Majumdar**, J. Schäfer, P. Mishra, D. Ghose, J. Meichsner, R. Hippler, *Surf. Coat. Technol.* 201 **(2007)** 6437.
- [49] H. K. **Woo**, Y. Zhang, S. T. Lee, C. S. Lee Y. W. Lain, K. W. Wong, *Diam. Relat. Mater.* 6 **(1997)** 635.
- [50] J.T. **Titantah**, D. Lamoen, *Diam. Relat. Mater.* 16 **(2007)** 581.
- [51] <http://www.lasurface.com>
- [52] J. **Hao**, W. Liu, Q. Xue, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 **(2007)** 136.
- [53] A. **Bousseta**, M. Lu, A. Bensahoula, A. Schultz, *Appl Phys. Lett.* 56 **(1994)** 696.
- [54] P.Y. Tessier, R. Kre N'guessan, B. Angleraud, V. Fernandez, N. Mubumbila, G. Turban, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 295.

Chapitre III

**Réalisation de films minces de CN_x et SiCN par
Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par
Plasma Micro-onde en régime Pulsé (PMPACVD)**

III. Chapitre III : Réalisation de films minces de CN_x et de SiCN par Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde en régime Pulsé (PMPACVD)

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié et utilisé le plasma micro-onde dans le mélange gazeux N₂/CH₄ en régime continu pour la synthèse des films. Dans ce chapitre, nous effectuerons des études sur les décharges micro-onde, avec le même mélange gazeux, mais cette fois-ci en mode pulsé. Cette technique a par ailleurs été prouvée comme étant une méthode de synthèse permettant d'améliorer la qualité et la vitesse de dépôt des films dans le cas du diamant [1]. Nous présenterons d'abord la technique du plasma micro-onde pulsé, ensuite, nous réaliserons par spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps des études du plasma en fonction des paramètres du pulse. Enfin, nous réaliserons et caractériserons des films en fonction des paramètres du pulse. Les paramètres du plasma dans cette étude sont fixés en fonction des études précédentes faites en mode continu. La pression de gaz dans la chambre du réacteur sera maintenue à 50 mbar, le débit total de gaz sera fixé à 50 sccm et le pourcentage de méthane sera de 4 %.

III.2. Principe et objectifs

La technique du plasma micro-onde en régime pulsé consiste à générer et à interrompre le plasma micro-onde périodiquement en un temps très bref (de l'ordre de la milliseconde).

L'objectif principal en utilisant cette technique est de pouvoir injecter dans le plasma des puissances micro-onde crêtes importantes, sans augmenter la température du substrat. Elle permet donc d'augmenter le taux de dissociation des molécules et donc la concentration des espèces sans affecter la température moyenne du gaz. Elle nous aidera à comprendre les processus de création et de perte des espèces qui contribuent au dépôt et à la gravure du film, dans la décharge et dans la post-décharge. En effet en régime pulsé, nous avons l'avantage de pouvoir découpler ces deux phénomènes. La décharge gouverne principalement les processus de création des espèces alors que la post-décharge est dominée par la perte de ces dernières.

Le générateur micro-onde utilisé dans cette partie est le même que celui qui a servi pour faire les études en mode continu (SAIREM GMP 60, 0-6000 W). Pour cette étude en mode pulsé, le générateur micro-onde est piloté par un générateur de fonction basse fréquence (0-1000 Hz). La tension appliquée de 0 à 10 V sur le générateur de fonction correspondent à la gamme de puissance délivrée par le générateur micro-onde de 0 à 6000 W. Il a un temps de montée et de descente (marche/arrêt) très rapides, de l'ordre de 50 μs.

Les principaux paramètres qui interviennent dans ce mode de décharge sont : la fréquence, le rapport cyclique et la durée de la post-décharge. Le Tableau III-1 récapitule et définit succinctement ces paramètres. La Figure III-1 donne un schéma du pulse avec ses différentes parties telles que visualisées sur un oscilloscope.

Paramètre de pulse	Symbole	Définition
Fréquence	f (Hz)	$f = \frac{1}{T}$: Nombre de fois que le plasma est éteint puis rallumé en une seconde
Rapport cyclique	α (%)	$\alpha = \frac{t_d}{t_d + t_{pd}} = \frac{t_d}{T}$: Rapport entre le temps de décharge et la période du pulse [durée de la décharge + durée de la post-décharge]
Post-décharge	T_{pd} (ms)	Temps pendant lequel le plasma est éteint.

Tableau III-1: Paramètres du pulse du générateur de fonction basse fréquence pour la commande du générateur de décharge micro-onde pulsé.

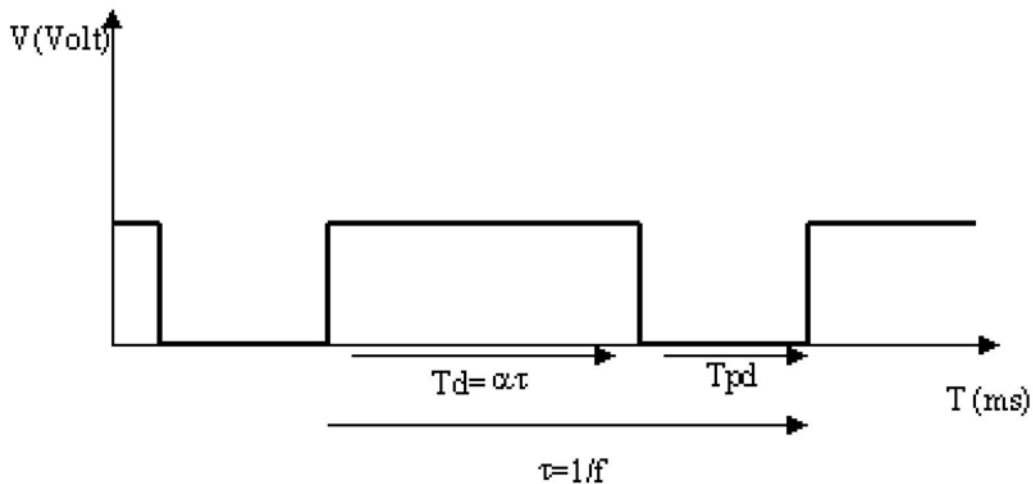


Figure III-1 : Schéma du pulse du générateur de fonction basse fréquence pour la commande du générateur de décharge micro-onde pulsé.

Nous avons effectué, comme en mode continu, une étude préliminaire pour déterminer la gamme de paramètres du pulse exploitables. La stabilité du générateur et du plasma nécessitent que les paramètres du pulse varient dans la gamme délimitée dans la Figure III-2.

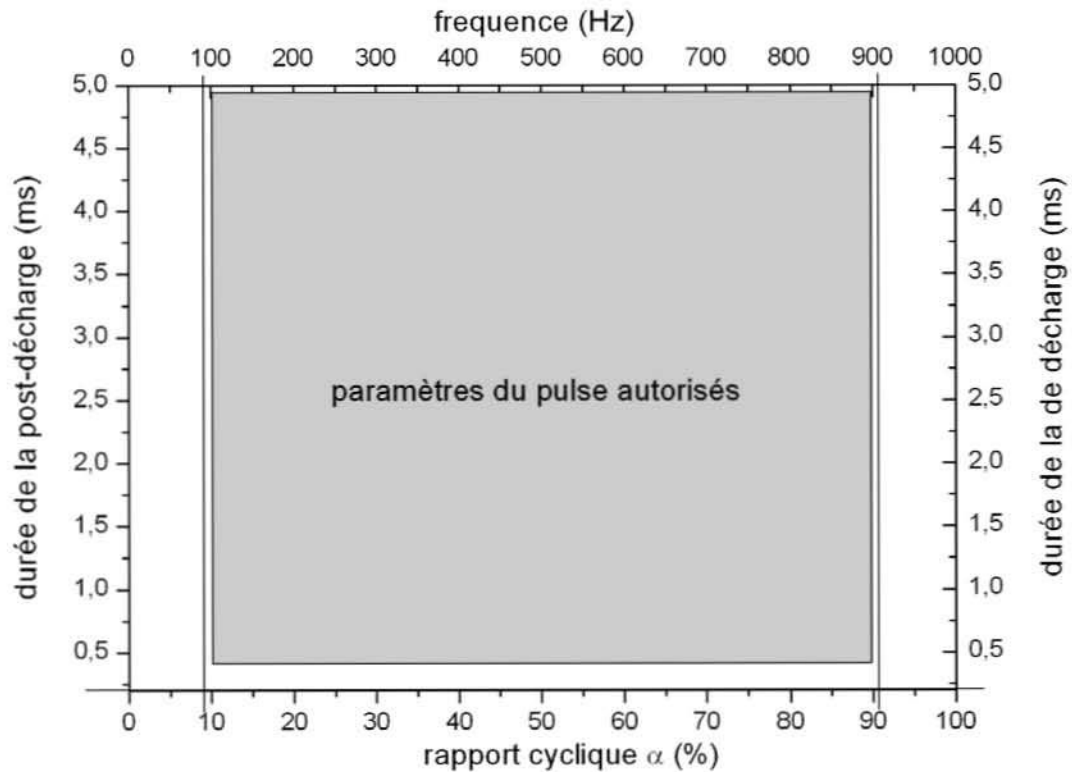


Figure III-2 : Zone de stabilité du générateur et du plasma micro-onde N_2/CH_4 , en mode pulsé

Nous allons donc dans un premier temps étudier par Spectroscopie Optique d'Emission Résolue dans le Temps (TROES), l'évolution des espèces émissives présentes dans le plasma, en fonction des paramètres du pulse.

III.3. La spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps.

La TROES est une technique qui permet de suivre la création et la destruction les espèces radiatives, respectivement pendant la décharge et la post-décharge. Elle est basée sur le même principe que la OES et dite résolue dans le temps parce qu'elle permet d'observer les intensités des espèces émissives sur un laps de temps très court (de l'ordre de la nanoseconde à la μs).

Pour cette étude, nous avons suivi comme en mode continu, l'évolution des intensités émises par les deux espèces les plus importantes dans les décharges micro-onde pulsées N_2/CH_4 , à savoir CN [$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$, $\Delta v=0$] à 388,34 nm du système violet et C_2 [$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$, $\Delta v=0$] à 516,52 nm de la bande de Swan.

L'objectif de cette étude est d'identifier et de favoriser la création des espèces qui contribuent au dépôt et de minimiser celles qui sont responsables de la gravure du film. Nous voulons également connaître le gain en terme de création des espèces par rapport au mode continu. Pour le dispositif expérimental, nous utilisons un générateur basse fréquence (GBF) qui permet de générer un pulse comme celui de la Figure III-1 du §

précédent. Le signal de ce pulse est appliquée à l'aide d'une télécommande sur le générateur micro-onde. La Figure III-3 montre une superposition d'un signal typique du GBF et celui de l'intensité émise par une espèce du plasma.

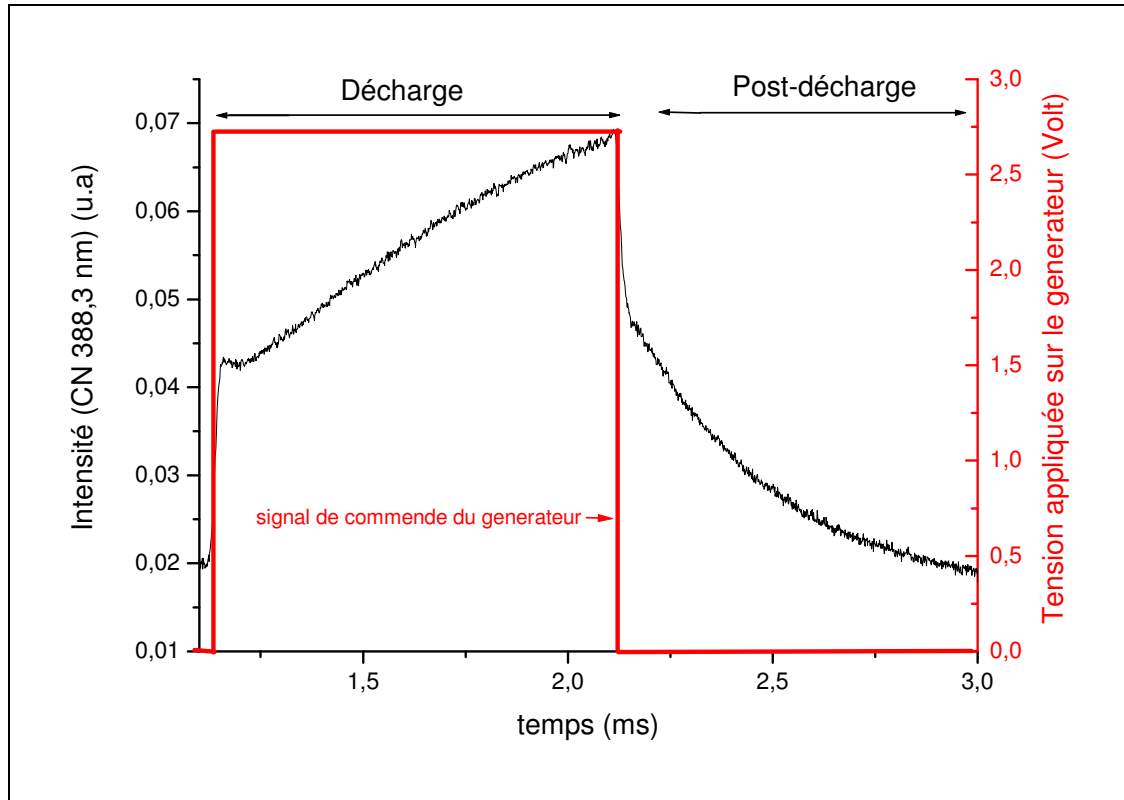


Figure III-3: Signal typique ($\alpha= 50 \%$, $f= 500 \text{ Hz}$) de commande du générateur superposé à l'intensité émise par CN 388,3 nm.

Nous avons présenté sur la Figure III-4, les intensités émises par les radicaux CN et C_2 pour pouvoir interpréter les différentes parties d'un spectre typique obtenu par TROES.

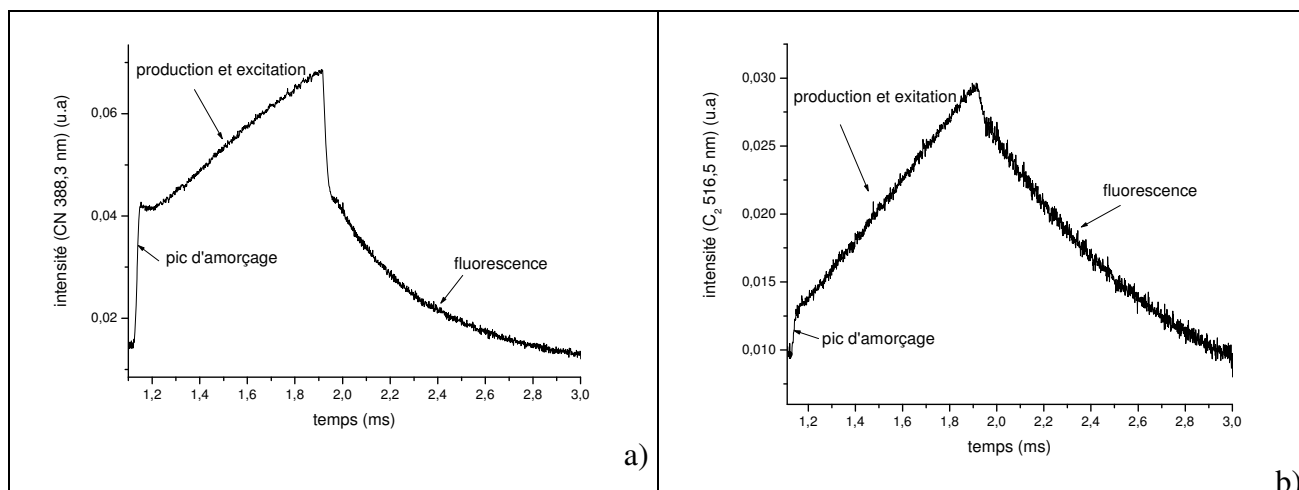


Figure III-4 : Intensité émise par a) CN (388.3 nm) et b) C₂ (516.5 nm), pour des spectres typiques obtenus par TROES

Nous observons sur la Figure III-4 un pic d'amorçage en début de décharge très intense. Cette phase de la décharge correspond aux processus d'excitation électronique. Elle dure environ 50 μ s. L'état d'équilibre de l'énergie des électrons s'établissant très rapidement, 20 ns d'après Bonaventura *et al.* [2] dans le cas d'un plasma micro-onde [9,4 GHz] d'azote à 1 mbar et 100 kW. Cette phase de saut brutal correspond donc majoritairement à l'excitation des espèces déjà créées.

Ensuite, il y a la phase de production et excitation des radicaux. Dans cette phase, il y a simultanément production d'espèces supplémentaires et excitation électronique ou vibrationnelle.

La post-décharge est également divisée en deux parties. Il y a une première phase de perte brusque qui correspond à la coupure d'apport d'énergie micro-onde. Ensuite, il y a une phase de fluorescence qui est probablement due aux états métastables des espèces. En effet, les métastables ont une durée de vie plus grande que les autres états. Elle est de l'ordre de quelques millisecondes voir de la seconde, alors que celle des états excités est de l'ordre de la nanoseconde. D'après Henriques *et al.* [3], l'état triplet N₂ ($A^3\Sigma_u^+$) qui a une faible énergie seuil (6,2 eV) a une durée de vie de 2 secondes. Il est donc capable de stocker de l'énergie et de la transmettre plus tard dans la post-décharge à d'autres espèces pour de multiples réactions comme l'excitation des radicaux CN et C₂. Ces observations ont par ailleurs été faites par d'autres auteurs, comme le présente la Figure III-5.

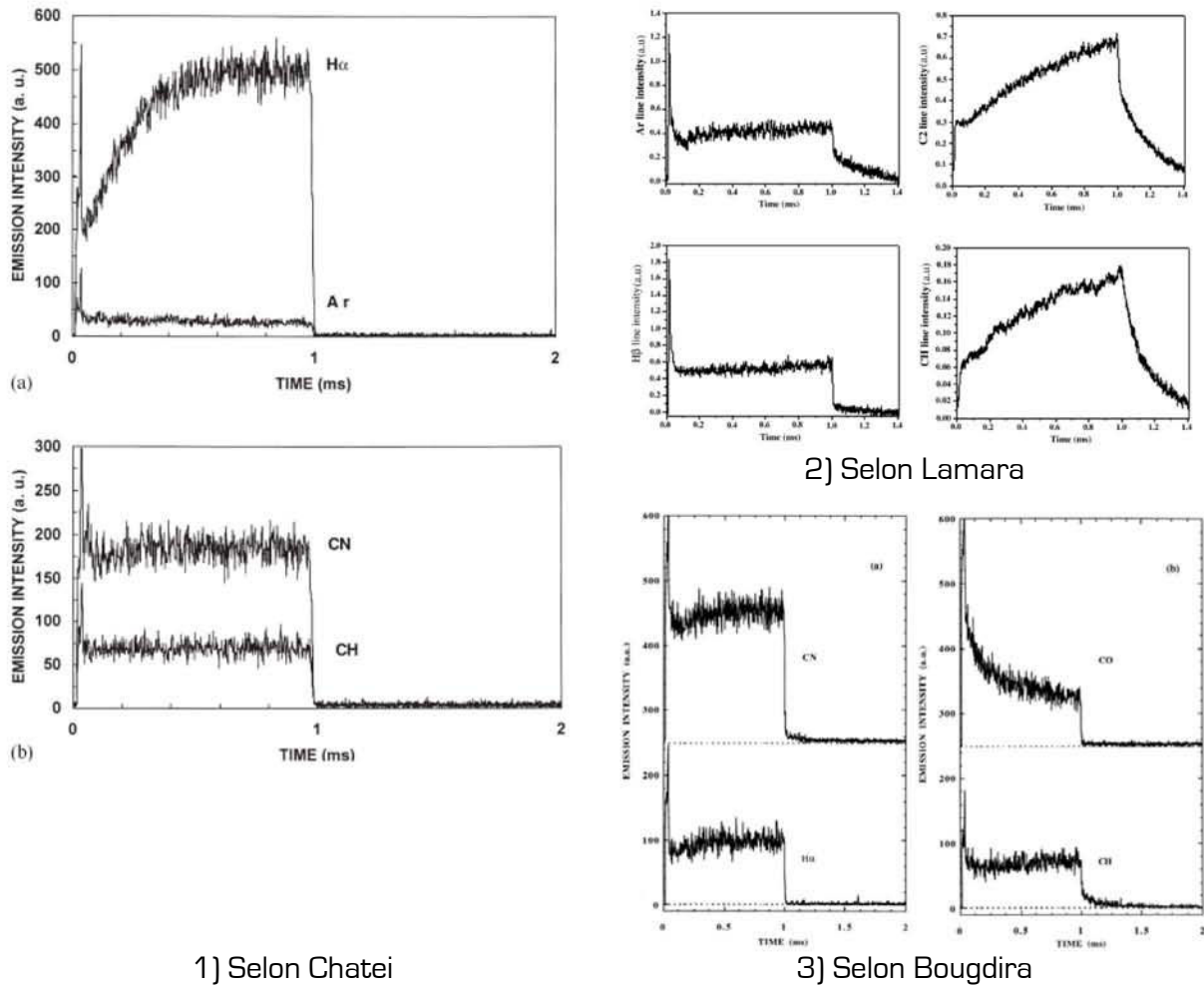


Figure III-5 : Evolution des intensités émises par des espèces dans la décharge et la dans la post-décharge selon Chatei [4], Lamara [1] et Bougdira [5]

En 1998, Bougdira *et al.* [5] ont observé, dans le cadre du dépôt de film de diamant par plasma micro-onde pulsé dans le mélange gazeux $N_{2(0-5\text{scem})}/CO_{2(21\text{ sccem})}/CH_{4(15\text{ sccem})}$, une augmentation progressive de l'intensité émise par CN et une diminution de celle émise par CO alors que celles émises par CH et $H\alpha$ atteignent au bout de 40 μs leurs états d'équilibres dans la phase de décharge. Ils pensent que l'excitation de $H\alpha$ et de CH se produit par un processus direct de dissociation excitative de CH_4 alors que CN nécessite une étape de création et recombinaison entre l'azote atomique et les radicaux carbonés avant d'être excité. Dans la post-décharge, ils ont observé plutôt une coupure immédiate de l'émission des radicaux CN, CO et $H\alpha$ mais pas celle de CH (Figure III-5). Pour eux, la durée de vie de l'état radiatif CH étant de 530 ns, l'émission de CH en post-décharge ne peut se justifier que par l'action des espèces métastables [transfert d'énergie] sur ces dernières ou éventuellement de la chimiluminescence. En effet, pour eux, ce comportement de CH en post-décharge n'étant pas observé dans les mélanges $N_2/CH_4/H_2$, cette fluorescence en post-décharge est due aux effets des métastables oxygénés. Chatei *et al.* [4] ont également effectué une étude sur les mécanismes de création et de perte des espèces CN, CH et $H\alpha$ dans les plasma micro-onde pulsé dans un mélange $H_{2(99,24\%)}/CH_{4(0,4\%)}/N_{2(0,36\%)}$ [4,6]. Dans leur cas, c'est plutôt l'intensité émise par $H\alpha$ qui continue à augmenter pendant la phase de décharge, tandis que celles de CH et CN atteignent tout de suite leur état d'équilibre après l'amorçage. Pour eux, la phase d'augmentation de l'intensité émise par $H\alpha$ pendant la

décharge est la résultante de l'équilibre entre la création et la perte. Après la coupure de la décharge, toutes les espèces arrêtent d'émettre. Ces espèces sont donc des espèces excitées électroniquement.

Dans le cas de Lamara [1], avec un mélange gazeux H_2/CH_4 [1,5 %], il observe une stabilisation immédiate de l'hydrogène mais pas C_2 et CH. Il pense également que l'hydrogène est une espèce excitée électroniquement alors que la formation de CH et de C_2 nécessite des temps plus longs.

Dans notre cas, les intensités émises par CN et C_2 se stabilisent lentement après l'allumage de la décharge alors que celle de $H\alpha$ se stabilise tout de suite. Par contre dans la post-décharge, ces dernières ne cessent d'émettre de la lumière. Nous observons comme dans la décharge, mais en sens inverse (diminution), une période de stabilisation progressive de l'intensité émise. C'est probablement une période d'établissement d'équilibre entre les pertes et éventuellement les créations. Ici le terme « création » veut dire formation et/ou simplement excitation des espèces déjà créées. En effet nous ne disposons pas de moyen de dissocier la part de l'émission provenant des espèces déjà formées dans la décharge et qui sont encore présentes en post-décharge de celles qui proviennent éventuellement d'une réelle formation supplémentaire de radicaux en post-décharge. Cette réaction des espèces face à l'énergie micro-onde montre qu'il s'agit bien d'un effet purement électronique en début et fin de décharge alors que pendant la décharge et la post-décharge, il y a production ou excitation des espèces par d'autres processus autre qu'électronique [transfert d'énergie de métastable, transfert d'énergie de vibration, transfert d'énergie thermique...].

Sur la Figure III-6, nous présentons les évolutions des intensités émises par CN et C_2 en début de décharge et de post-décharge.

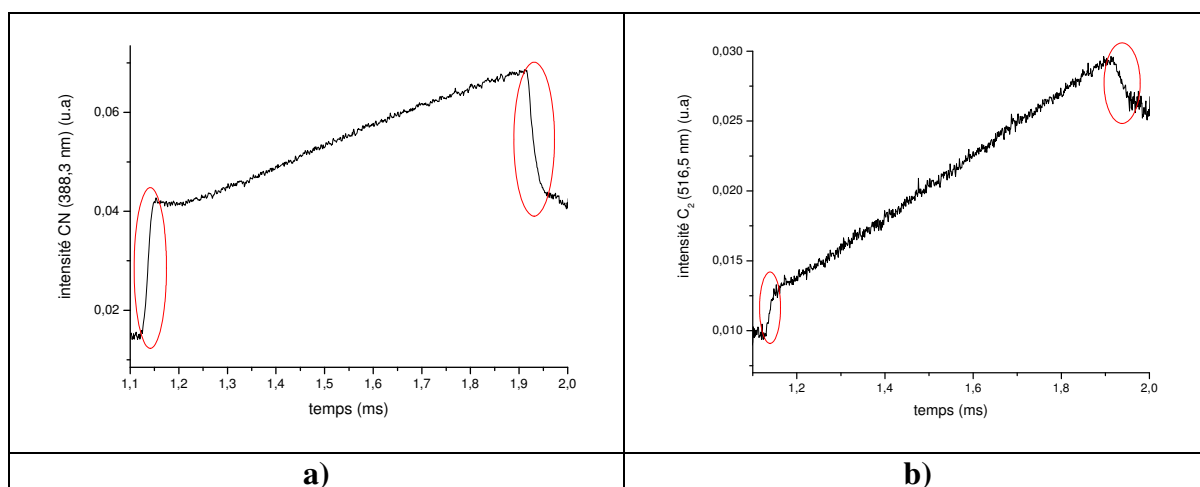


Figure III-6 : Evolution des intensités émises par a) CN (388,3 nm) et b) C_2 (516,5 nm) en début de décharge et de post-décharge. Les paramètres du pulse sont : $\alpha = 40\%$, $f = 500\text{ Hz}$, $P_{moy} = 1000\text{ W}$.

Nous observons sur la Figure III-6 que l'amplitude du saut d'intensité en début de décharge est égale à celle de la chute en fin de décharge pour les deux types de radicaux. Les processus en début de décharge et de post-décharge ont probablement la même cause. Il s'agit bien de la part de l'excitation des espèces dont l'origine est électronique. Par ailleurs, la part électronique de l'excitation du radical C_2 est beaucoup moins importante par rapport à celle de CN.

III.4. Caractérisation des décharges et films obtenus

III.4.a. Effet du rapport cyclique

Pour cette étude, la fréquence du pulse a été fixée à 500 Hz. Cette valeur a été choisie dans un premier temps parce qu'elle donne une meilleure stabilité du plasma et du générateur et des travaux de Lamara [1]. Le rapport cyclique permet d'intervenir sur la puissance micro-onde. En effet, la puissance crête (puissance injectée pendant la

décharge) est obtenue par la relation suivante :
$$P_{\text{crête}} = \frac{P_{\text{moyenne}}}{\alpha}$$

Diminuer le rapport cyclique à puissance moyenne constante revient donc à augmenter la puissance crête. Cela entraîne une augmentation du taux de dissociation des molécules pendant la décharge et par conséquent une augmentation de la formation des radicaux dans la décharge. Dans le Tableau III-2, nous avons consigné les paramètres du pulse en fonction du rapport cyclique.

Paramètres du pulse, $P_{\text{moyenne}} = 1000 \text{ W}$, $f = 500 \text{ Hz}$				
α (%)	$P_{\text{crête}}$ (W)	T_d (ms)	T_{pd} (ms)	échantillon
20	5000	0,4	1,6	A
30	3333	0,6	1,4	
40	2500	0,8	1,2	
50	2000	1	1	B
60	1666	1,2	0,8	C
80	1250	1,6	0,4	D

Tableau III-2 : Paramètres du pulse du générateur micro-onde en faisant varier le rapport cyclique. La dernière colonne du tableau donne les noms des échantillons réalisés.

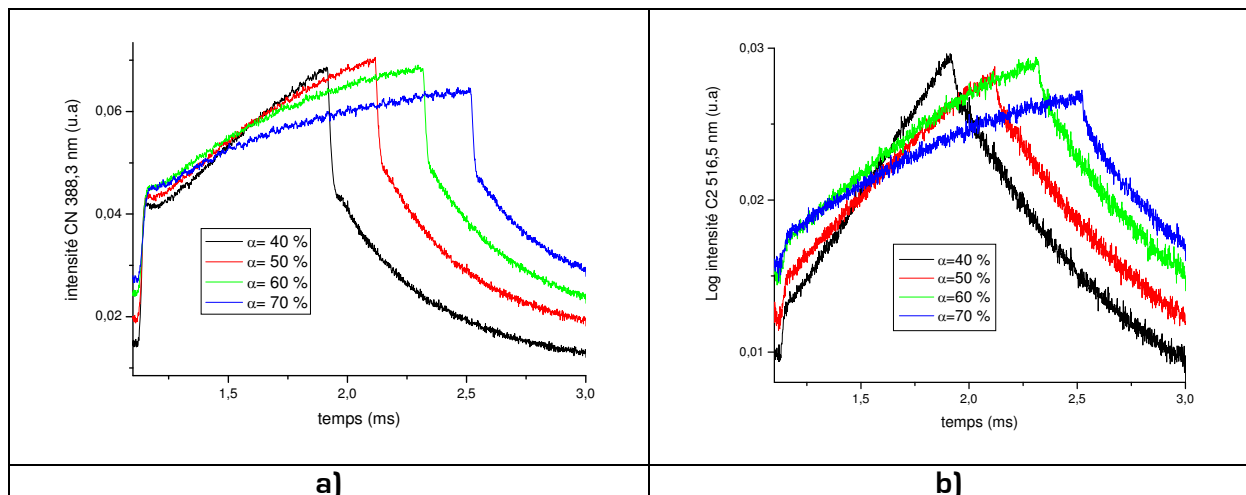


Figure III-7 : Evolution des intensités émises par CN (388,3 nm) et C_2 (516,5 nm) dans la décharge et dans la post-décharge du plasma pulsé en fonction du rapport cyclique.

A faible rapport cyclique, la puissance crête injectée étant plus élevée, le taux de création de l'azote atomique est plus important, ce qui favorise la création des radicaux tout au long de la décharge. Dans le cas de C_2 , la contribution électronique sur l'intensité émise en début de décharge est plus faible comparée à celle de CN. Pendant la décharge, la production de C_2 se comporte comme celle de CN en fonction du rapport cyclique. Dans la décharge, la pente des intensités émises diminue lorsque le rapport cyclique augmente. La post-décharge sera étudiée dans le § III-4-d.

La probabilité de dissocier les molécules à faible rapport cyclique est plus importante qu'à fort rapport cyclique où les molécules sont soumises à une énergie relativement plus faible pendant une durée relativement plus longue.

Nous avons réalisé des films en faisant varier le rapport cyclique du pulse du générateur. Tous les paramètres des pulses pour réaliser ces échantillons sont dans le Tableau III-2. La Figure III-8 montre les micrographies obtenues par SEM pour ces films.

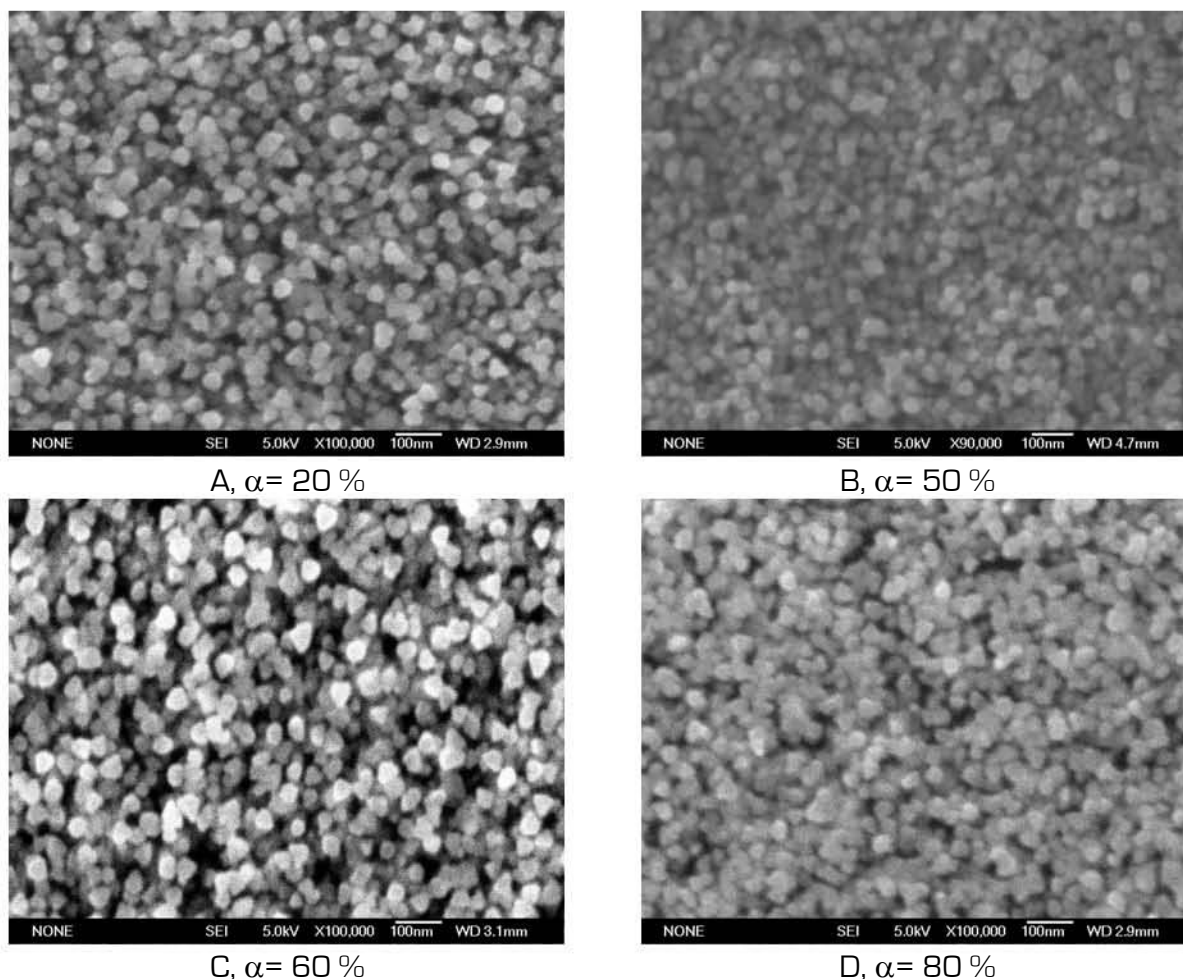


Figure III-8: Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés en faisant varier le rapport cyclique.

Ces images montrent que la morphologie générale des films n'a pas changé par rapport aux films obtenus en mode continu. Les films semblent légèrement plus denses à faible rapport cyclique.

Nous avons effectué des analyses par microscopie à transmission pour observer les cristallites qui composent les films réalisés en faisant varier le rapport cyclique du pulse (Figure III-8).

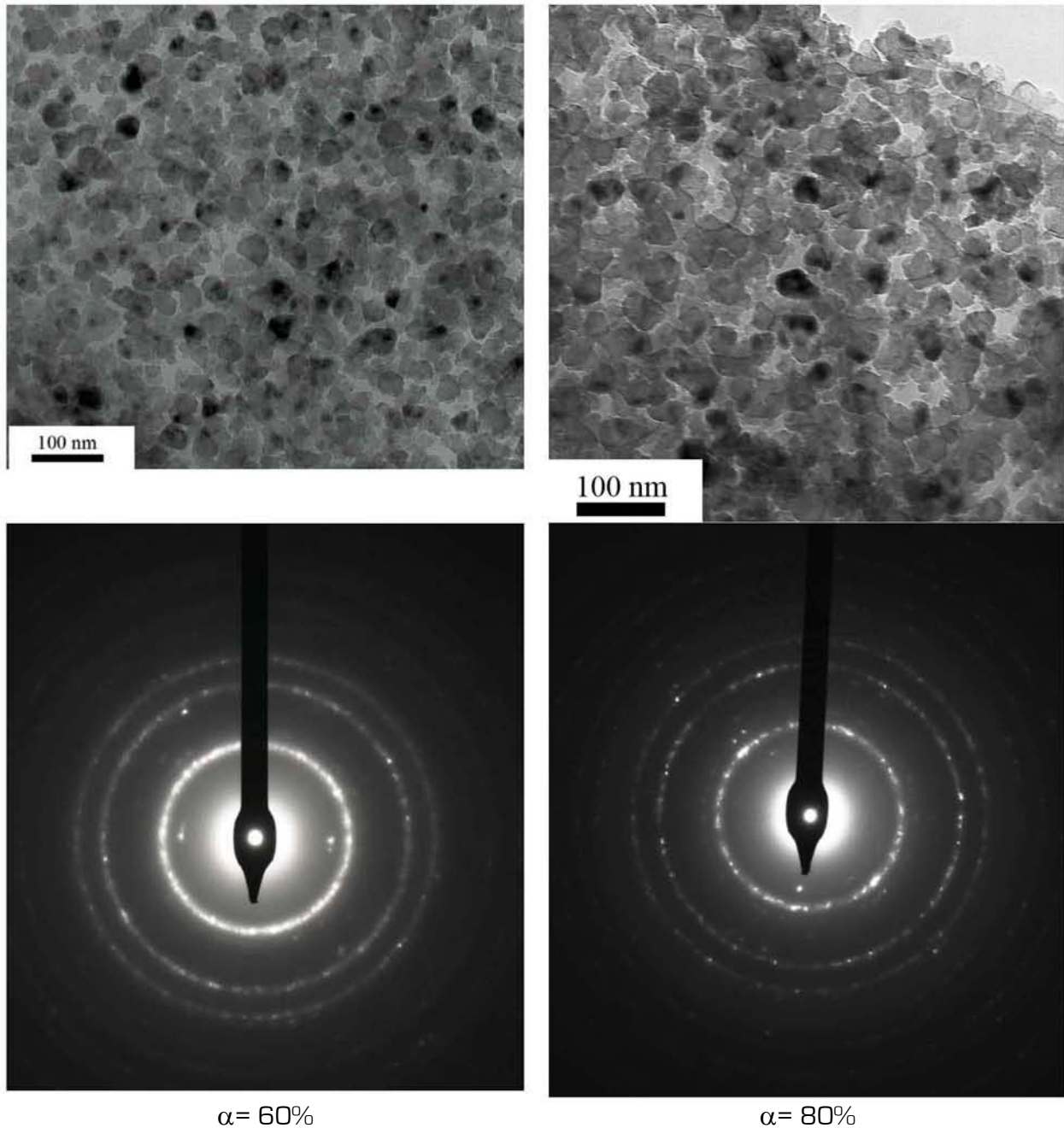


Figure III-9: Images obtenues par TEM (vue de dessus) et clichés de diffraction électronique des films réalisés pour deux rapports cyclique différents.

Sur La Figure III-9, nous présentons les micrographies obtenues par TEM et les clichés obtenus par SAED pour deux rapports cycliques différents. Nous n'observons pas de changement important au niveau de la taille ni de la forme des cristallites par rapport à celles des films obtenus en mode continu. Les cristallites sont majoritairement de forme arrondie ou hexagonale et leur taille varie entre 20 et 50 nm.

Les clichés de diffraction électronique ne montrent pas de différence entre les films réalisés, en faisant varier le rapport cyclique. Ces films ont la même structure et contiennent probablement les mêmes phases que ceux qui sont réalisés par MPACVD en mode continu (voir chapitre II).

Les films réalisés ont été analysés en XPS à la fois pour identifier les liaisons chimiques présentes dans les films et pour évaluer l'évolution de leur composition chimique en fonction des paramètres du pulse. L'oxygène observé à la surface des films provient uniquement de l'oxydation après remise à l'air, et sachant qu'il n'y a pas eu de bombardement ionique de la surface avant l'analyse, nous avons soustrait la quantité d'oxygène observé des résultats, avant de calculer les pourcentages des éléments. Les liaisons Si-Si ont également été soustraites des résultats parce que nous pensons que ces liaisons proviennent probablement du silicium métal qui n'a subi aucune recombinaison avec les autres éléments du film.

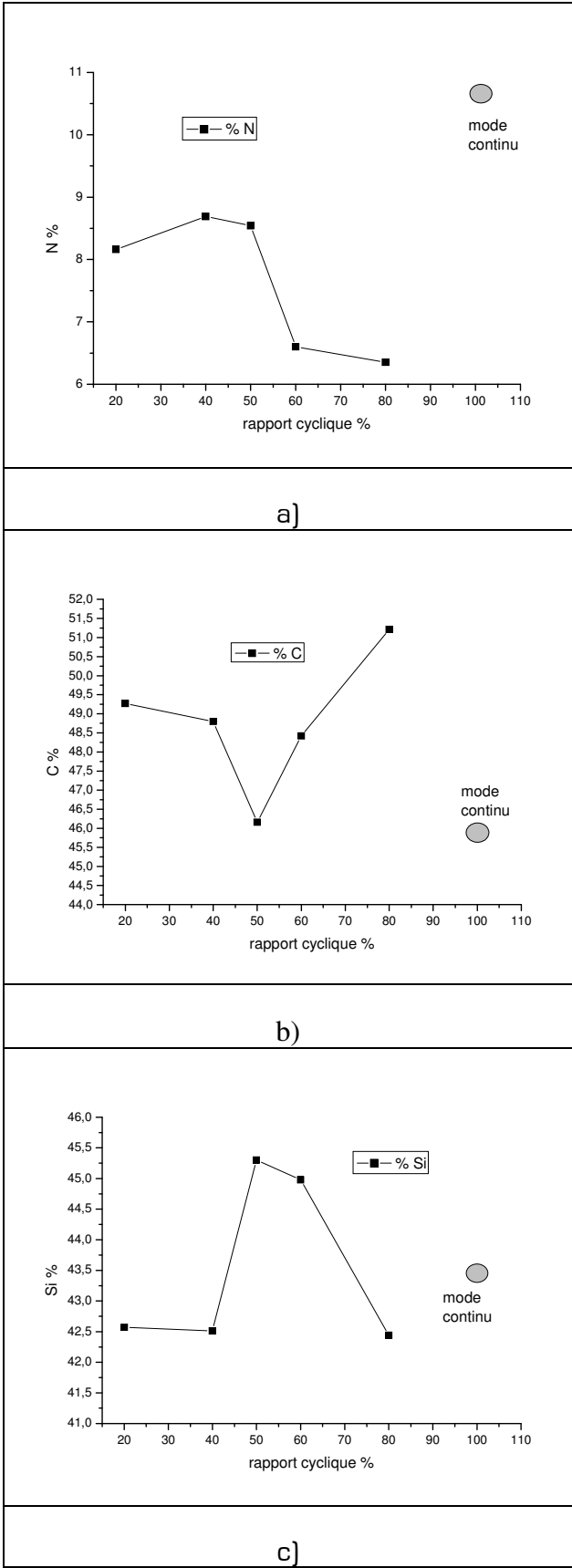


Figure III-10 : Evolution de la composition chimique des films obtenue par XPS en fonction du rapport cyclique

Les compositions chimiques des films observés par XPS sur les Figure III-10-a et c montrent que le taux d'azote et de silicium atteignent leurs maxima pour un rapport cyclique autour de 50 % alors que celui du carbone atteint le minimum (Figure III-10-b). Les variations ne sont pas assez significatives. Par contre, la Figure III-10-a montre que le taux d'azote contenu en surface des films est plus important en mode continu par rapport au mode pulsé alors que sur la Figure III-10-b c'est le contraire pour le carbone.

III.4.b. Effet de la fréquence

Dans cette partie, la fréquence du pulse est le paramètre qui contrôle le taux de création des espèces par le biais de la durée de la décharge en fonction de la fréquence du pulse à partir de la relation : $T_d = \alpha T = \frac{\alpha}{f}$. Le rapport cyclique étant fixé à 50 % pour cette étude, $T_d = T_{pd}$.

En augmentant la fréquence, on réduit la période et donc la durée de la décharge ainsi que celle de la post-décharge. L'objectif est donc de trouver une fréquence qui permette d'avoir suffisamment de temps pour créer le maximum d'espèces qui contribuent au dépôt tout en minimisant la gravure du film.

Dans le Tableau III-3 se trouvent tous les paramètres du pulse lorsque nous faisons varier sa fréquence

Paramètres du pulse, $P_{moyenne} = 1000 \text{ W}, \alpha = 50 \%, T_{pd} = T_d$		
F (Hz)	T_d (ms)	échantillon
100	5	A
200	2,5	
300	1,66	
400	1,25	
500	1	B
600	0,83	C
700	0,71	D
800	0,63	E

Tableau III-3 : Paramètres du pulse du générateur micro-onde en fonction de la fréquence. La dernière colonne donne le nom des échantillons réalisés.

De la même façon que dans le paragraphe précédent, nous avons tracé les intensités émises par CN et C₂ observées par TROES en fonction de la fréquence du pulse. Le temps a été normalisé par rapport à la période et l'intensité par rapport au maximum pour chaque fréquence.

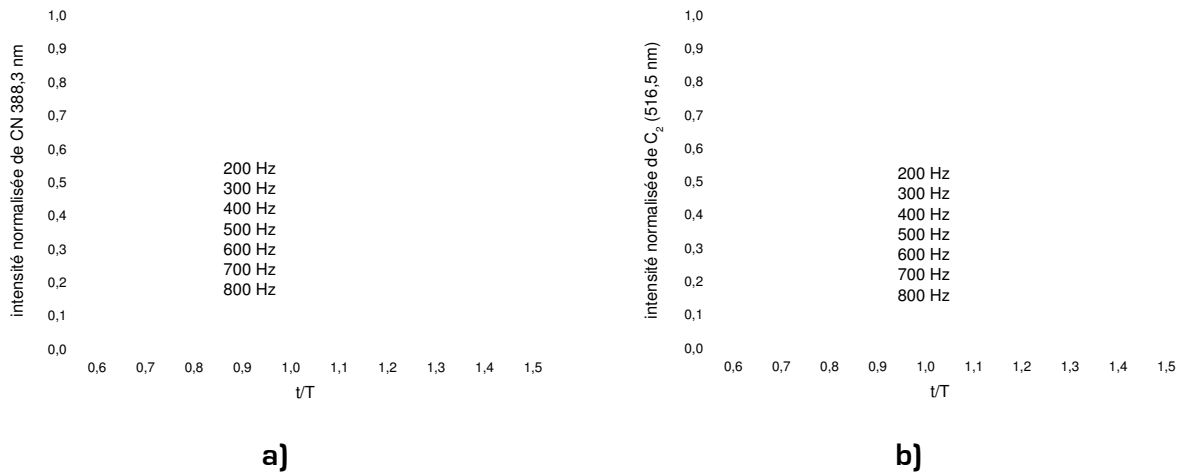


Figure III-11: Intensité émise par a) CN (388,3 nm) et b) C₂ (516,5 nm) en fonction de la fréquence du pulse

La Figure III-11 montre que lorsque la fréquence augmente, la part des radicaux qui continuent à émettre dans la post-décharge augmente. La post-décharge sera étudiée dans le § III-4-d. En effet, l'augmentation de la fréquence entraîne une diminution de la période et donc de la durée de la décharge et de la post-décharge. La quantité de métastables en état de transférer de l'énergie aux autres radicaux diminue lorsque la durée de post-décharge augmente.

Nous avons réalisé des films en faisant varier la fréquence du pulse. Tous les paramètres du pulse utilisés pour réaliser ces dépôts sont consignés dans le Tableau III-3. La Figure III-12 montre les images obtenues par SEM pour ces films.

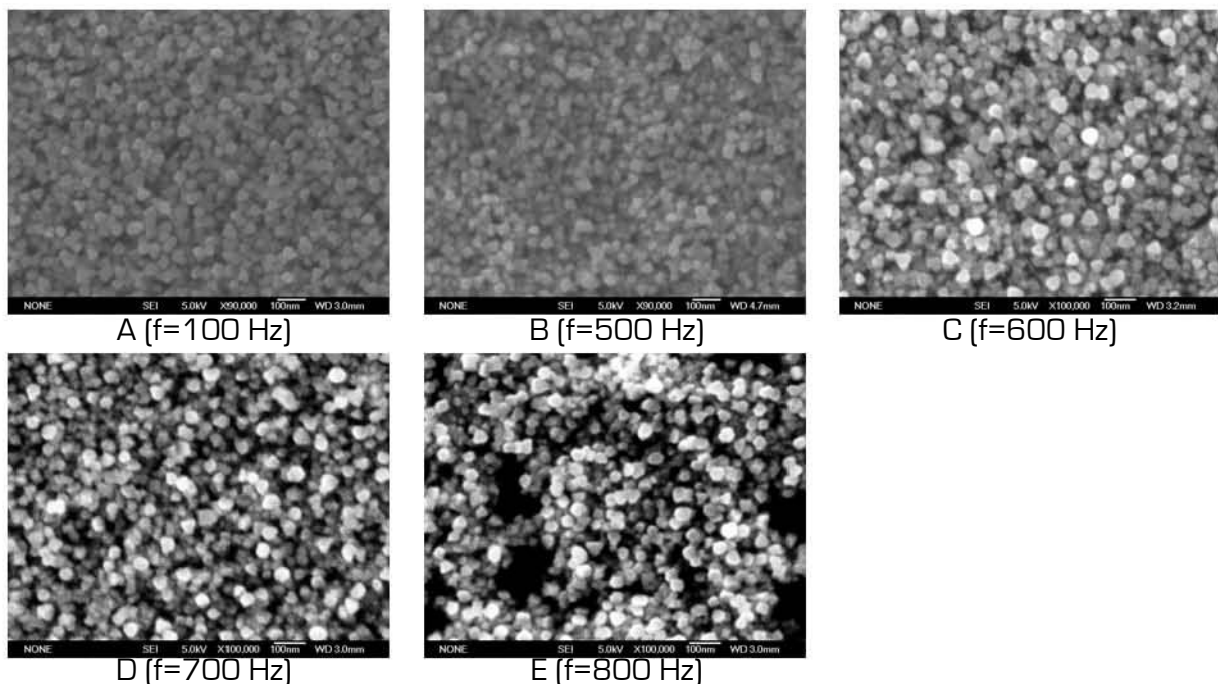


Figure III-12: Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés en faisant varier la fréquence du pulse.

La Figure III-12 montre que les films réalisés à 700 et 800 Hz présentent une discontinuité à certains endroits. Cette discontinuité est probablement due à la gravure du film qui est plus importante dans ces conditions. La Figure III-13 présente les observations effectuées par TEM et les clichés de SAED pour deux échantillons réalisés à 100 et 800 Hz.

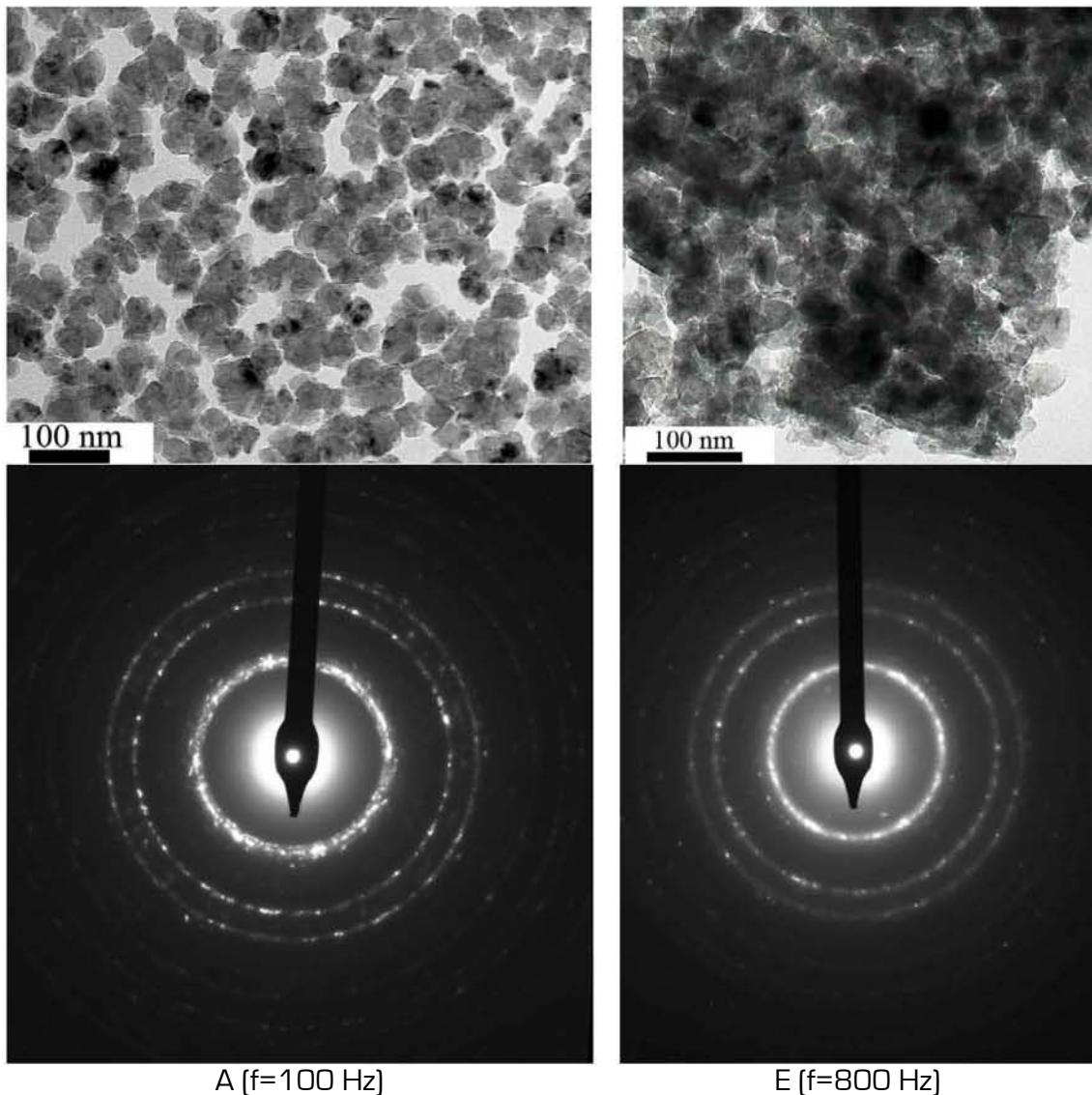


Figure III-13: Micrographies obtenues par TEM (vue de dessus) et clichés de diffraction électronique des films réalisés à 100 et 800 Hz

Ces micrographes montrent que la structure des cristallites ne change pas avec la fréquence du pulse. Ces cristallites présentent des faces majoritairement de forme arrondie ou hexagonale. Les clichés de diffraction réalisés par SAED (Figure III-13) aux mêmes endroits que les observations TEM montrent que la structure du film ne change pas lorsqu'on change la fréquence du pulse.

Des analyses de compositions et de liaisons chimiques sur ces films, réalisés en fonction de la fréquence du générateur de pulse, ont été faites par XPS. La Figure II-14

présente l'évolution de la composition chimique des films en fonction de la fréquence du pulse.

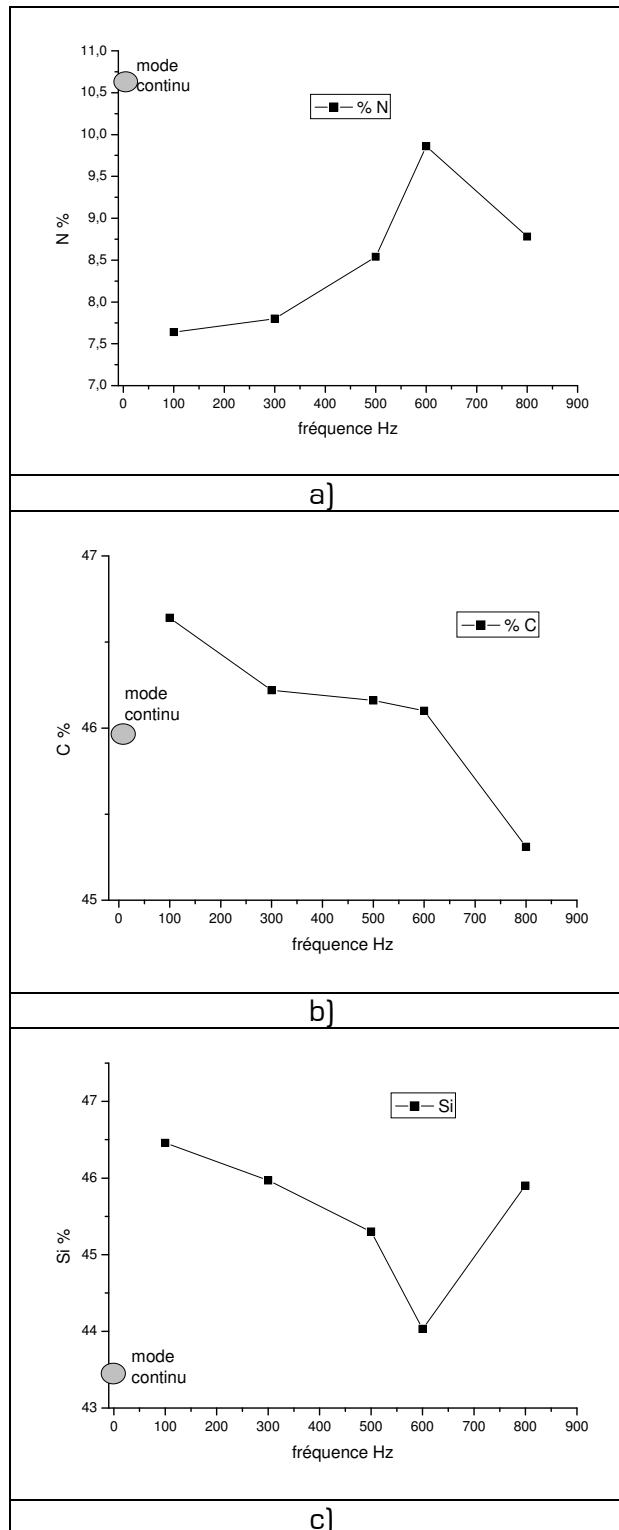


Figure III-14 : Evolution des compositions chimiques des films, obtenues par XPS en fonction de la fréquence du pulse

La Figure III-14 montre que le taux d'azote dans les films augmente lorsque la fréquence du pulse augmente jusqu'à 600 Hz ensuite il diminue. L'évolution du taux du silicium est

exactement le contraire de celle de l'azote. Le taux de carbone par contre diminue lorsque la fréquence du pulse augmente. Le taux d'azote dans les films est relativement faible et reste toujours inférieur à celui d'un film réalisé en mode continu quelle que soit la fréquence du pulse. Le taux de silicium en régime pulsé par contre est supérieure à celui du film réalisé en mode continu, quelle que soit la fréquence. Cela laisse penser que l'azote atomique crée de façon plus importante en mode pulsé par rapport au mode continu sert principalement à graver le silicium plutôt qu'à s'incorporer dans les films.

III.4.c. Effet de la durée de post-décharge

Dans cette partie, nous nous intéressons particulièrement à la post-décharge. En effet, pendant cette partie du cycle, le générateur micro-onde est éteint. Il n'y a donc pas de source d'énergie extérieure pour la dissociation des molécules. Cependant, les radicaux continuent de rayonner dans la post-décharge comme nous avons pu le constater dans les deux paragraphes précédents. Faire varier la durée de la post-décharge revient à modifier la durée des actions des espèces (créées pendant la décharge) sur les processus de dépôt et de gravure du film. Pour cette étude, la durée de la décharge est fixée à 1 ms et la puissance moyenne à 1000 W. La Figure III-15 donne l'évolution de la fréquence et du rapport cyclique du pulse en fonction de la durée de la post-décharge à l'aide de la relation

suivante : $T_{pd} = \frac{\alpha}{f} - T_d$.

Le Tableau III-4 résume tous les paramètres du pulse en fonction de la durée de la post-décharge.

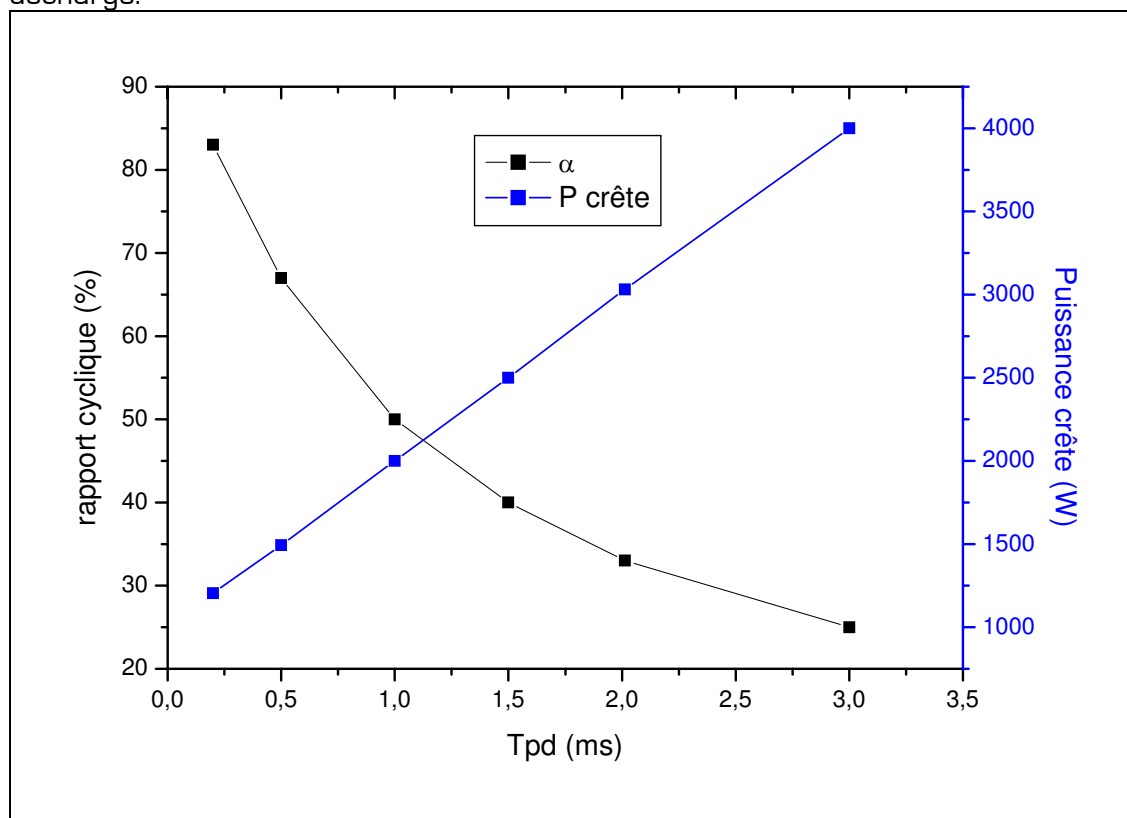


Figure III-15 : Rapport cyclique et puissance crête du générateur micro-onde en fonction de la durée de la post-décharge

L'augmentation de la durée de la post-décharge entraîne la diminution du rapport cyclique et de la fréquence, par conséquent une augmentation de la puissance micro-onde crête comme le montre la Figure III-15.

Paramètres du pulse, Td= 1 ms				
f(Hz)	α (%)	P _{crête} (W)	T _{pd} (ms)	échantillon
833	83	1205	0,2	A
667	67	1493	0,5	B
500	50	2000	1	
400	40	2500	1,5	
333	33	3030	2	C
250	25	4000	3	D

Tableau III-4 : Paramètres de pulse du générateur micro-onde en faisant varier la durée de la post-décharge.

Sur la Figure III-16, nous avons représenté les intensités normalisées des radicaux par rapport au maximum [qui correspond à la fin de la décharge] en fonction de la durée de la post-décharge.

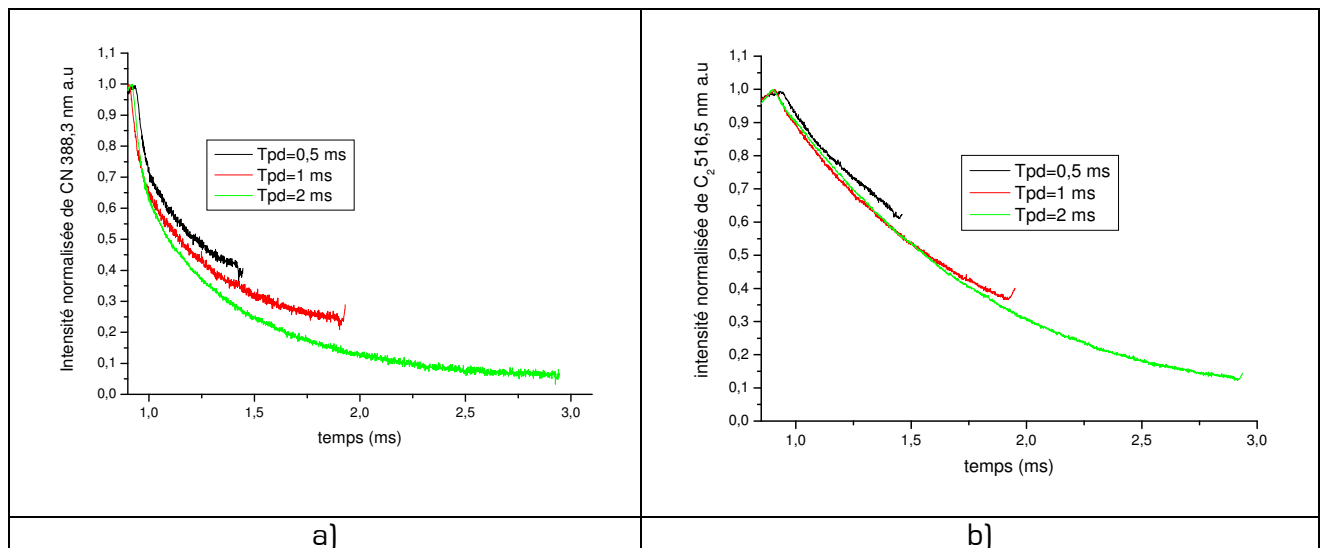


Figure III-16: Intensité normalisée émise par a) CN (388,3 nm) et b) C₂ (516,5 nm) dans un plasma micro-onde pulsé, <800 W>, 50 mbar, 50 sccm, 4% CH₄ en fonction de la durée de la post-décharge.

Pour les longues durées de post-décharge, toutes les espèces créées pendant la décharge auront longuement le temps de participer au processus de dépôt et de gravure. Le temps caractéristique de perte sera étudié d'avantage au § III-4-d.

En fonction des paramètres du plasma, une longue post-décharge peut favoriser le dépôt comme la gravure selon que les espèces contribuant au dépôt sont majoritaires ou minoritaires.

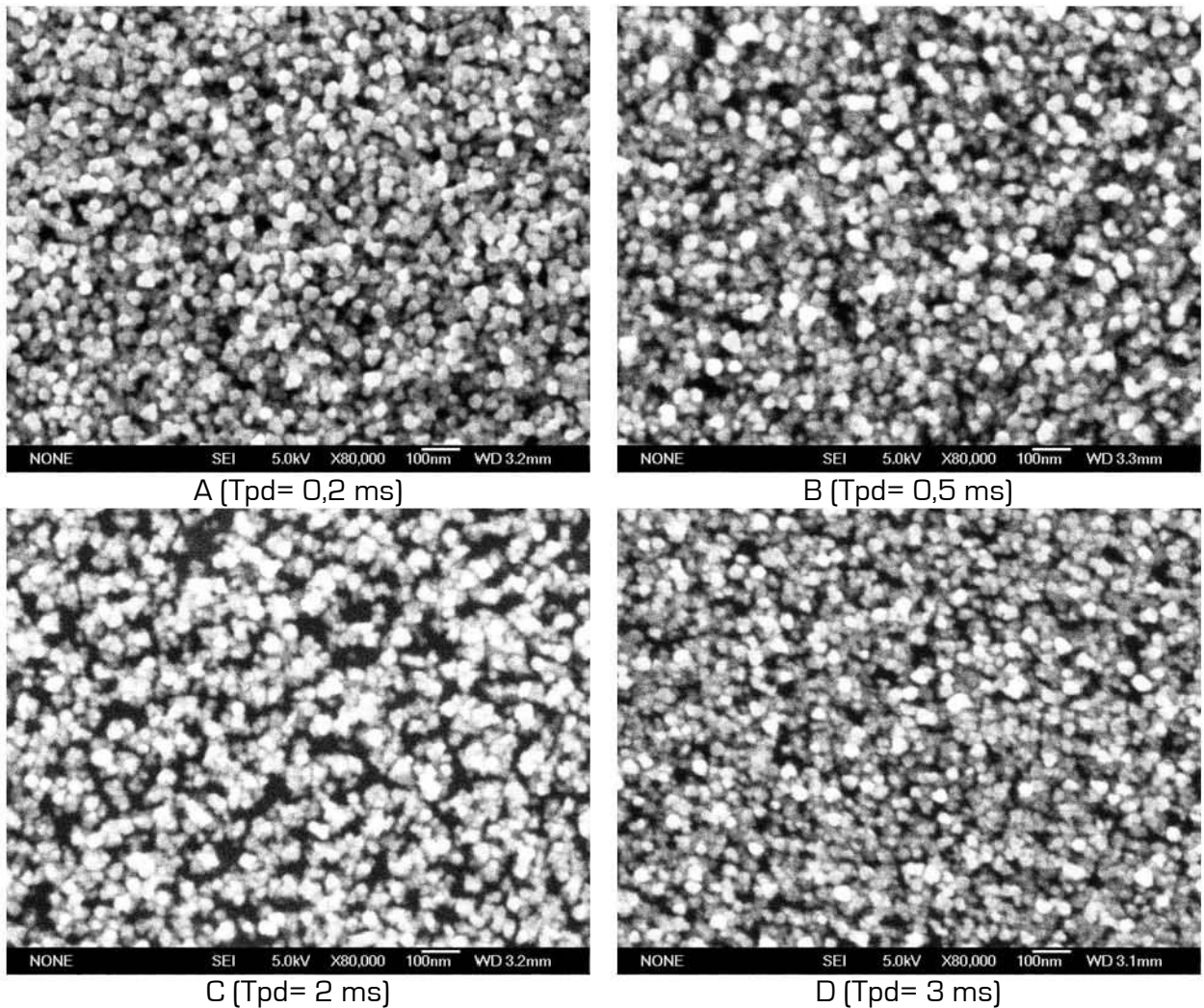


Figure III-17: Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés en faisant varier la durée de la post-décharge (les paramètres du pulse sont dans le Tableau III-4)

Les images obtenues par SEM dans la Figure III-17 montrent que la taille moyenne des cristallites diminue quand on augmente la durée de la post-décharge. Cela s'explique par une longue phase de gravure pendant la post-décharge. Pendant cette phase, la gravure serait donc dominante par rapport au dépôt. Par ailleurs, comme le montre la Figure III-15, la puissance crête augmente avec la durée de post-décharge, ce qui entraîne une augmentation du taux de dissociation et donc une augmentation de la densité d'azote atomique qui contribue à la gravure. Les films deviennent d'ailleurs moins denses puisqu'on arrive à apercevoir le substrat pour des temps de post-décharge supérieurs à 2 ms.

Les films réalisés en faisant varier la durée de la post-décharge ont été analysés par XPS. La Figure III-18 présente l'évolution des taux des principaux éléments contenus dans les films en fonction de la durée de la post-décharge.

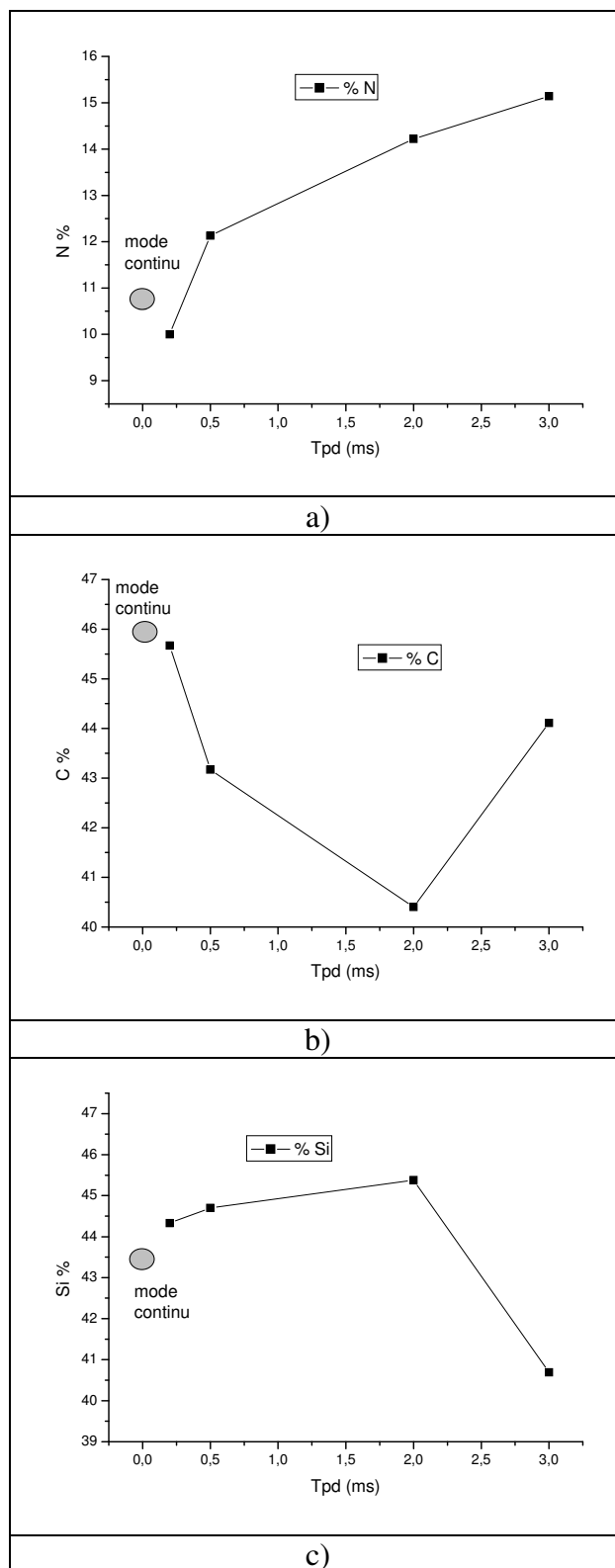


Figure III-18 : Evolution de la composition chimique des films obtenue par XPS en fonction de la durée de la post-décharge.

La Figure III-18-a montre que le taux d'azote dans les films augmente lorsque la durée de la post-décharge augmente. Le taux de carbone (Figure III-18-b) diminue lorsque la durée de la post-décharge augmente jusqu'à 2 ms et augmente ensuite, alors que le taux de silicium

évolue en sens inverse. A partir de 0,5 ms de durée de post-décharge, le taux de d'azote devient plus important en mode pulsé par rapport au mode continu. Le taux de carbone est relativement plus faible en mode pulsé par rapport au mode continu, quelle que soit la durée de la post-décharge.

III.4.d. Caractérisation de la post-décharge par la Technique du Double Pulse (TDP)

Dans cette partie, nous allons nous intéresser particulièrement à la post-décharge. Le rayonnement observé en post-décharge dans le paragraphe précédent est du à des mécanismes d'excitation autres que l'énergie micro-onde. En effet dans la post-décharge, l'apport d'énergie extérieure [micro-onde] pour l'excitation des espèces étant supprimé, nous avons besoin d'une énergie juste nécessaire pour l'excitation sans permettre la création d'espèces supplémentaires.

La Technique du Double Pulse (TDP) permet d'analyser le plasma en post-décharge à l'aide d'un petit pulse de réexcitation électronique, généré dans la post-décharge. Cette technique à déjà été utilisée par De Poucques et Lamara [7,8], dans le cadre de leurs travaux de thèse réalisés au laboratoire pour analyser des plasmas micro-onde en régime pulsé dans le mélange gazeux H_2/CH_4 .

III.4.d.1:Schéma du montage

Pour obtenir le signal permettant de faire le diagnostic dans la post-décharge, nous avons juxtaposé deux générateurs de fonction basse fréquence. Le premier servant à générer le plasma et le second à ré-exciter le plasma dans la post-décharge afin de faire l'acquisition du signal. Les deux signaux passent par un sommateur avant d'être communiqués au générateur micro-onde, (voir Figure III-19). Un programme réalisé sous Labwindows permet d'acquérir le signal de la TROES et d'envoyer à l'oscilloscope. L'acquisition est déclenchée sur le front montant du signal de commande du générateur. La Figure III-19 présente schématiquement le montage permettant d'obtenir le double pulse qui va servir à commander le générateur micro-onde. L'acquisition du signal est faite de la même façon qu'en TROES.

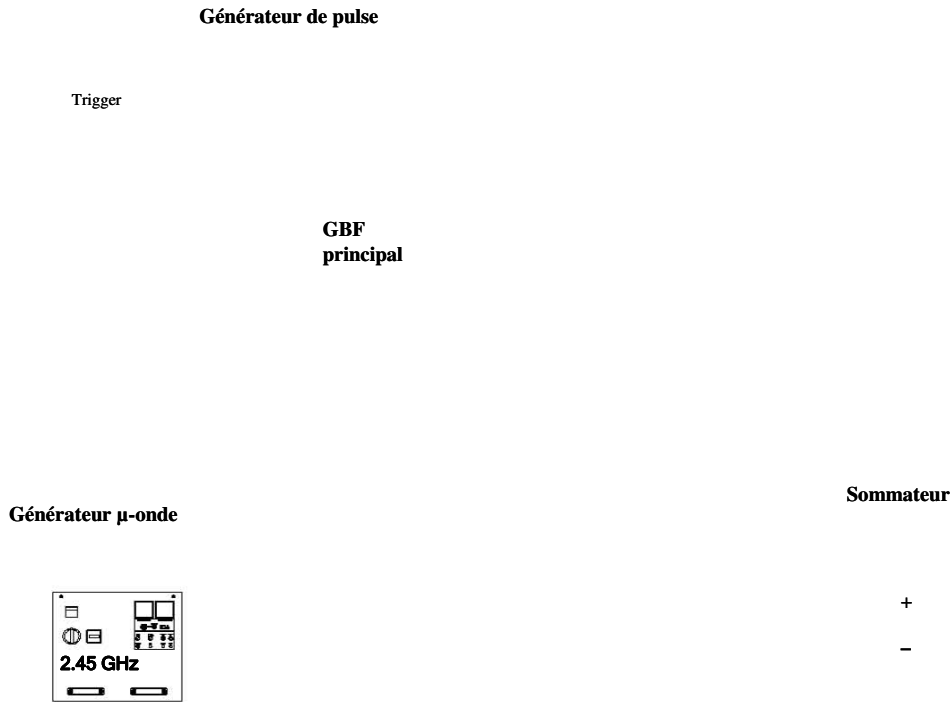


Figure III-19: Schéma de montage de la TDP.

Des signaux typiques de commande du générateur et de l'intensité émission par une espèce du plasma (CN 388,3 nm) sont présentés sur la Figure III-20.

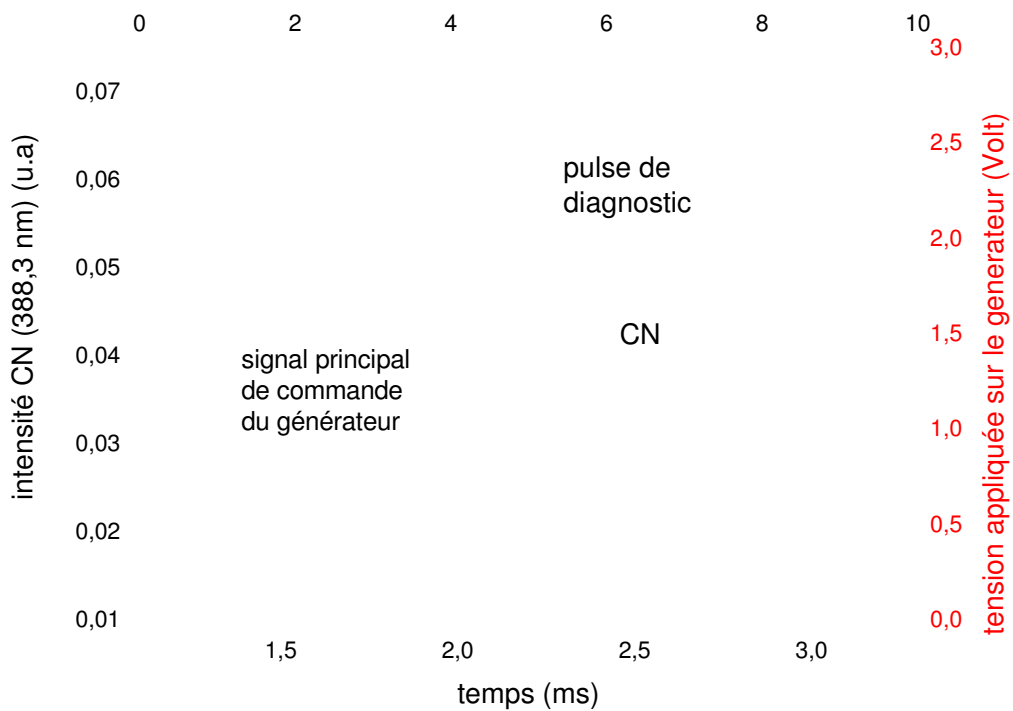


Figure III-20 : Signal typique de double-pulse et Intensité émise par CN (388,3 nm) correspondante.

III.4.d.2 : Optimisation du pulse de diagnostic

Le pulse de diagnostic permet de ré-exciter les espèces en post-décharge afin de pouvoir les observer par TROES. Il doit donc être le plus bref possible afin d'éviter une création d'espèces supplémentaires pendant la post-décharge.

Nous avons donc procédé à la ré-excitation des espèces dans la post-décharge avec un petit pulse de diagnostic de durée variable afin d'optimiser cette durée. La Figure III-21 montre la forme de l'intensité émise par le radical CN (388,3 nm) en faisant varier la largeur du pulse de diagnostic.

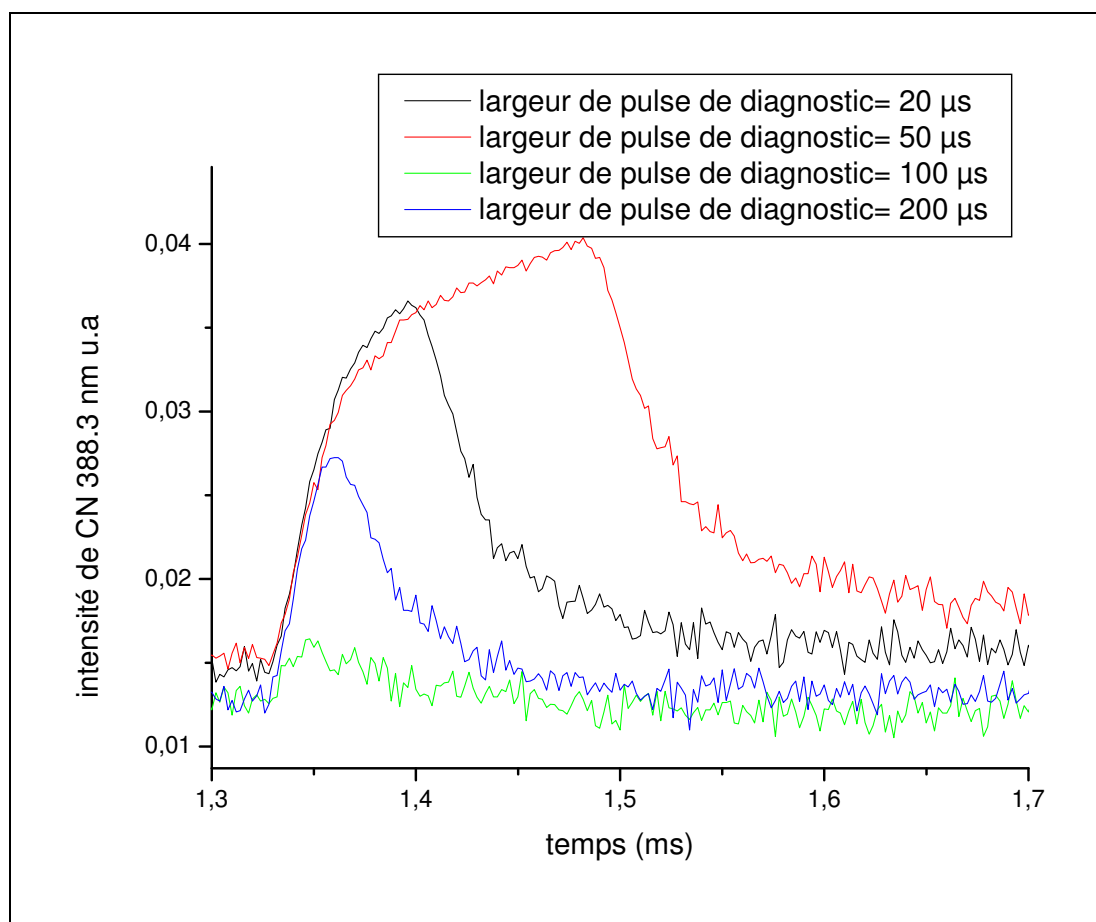


Figure III-21: Intensité émise par CN (388,3 nm), en fonction de la durée du pulse de diagnostic dans la post-décharge.

Nous observons sur cette figure, que le pulse de 50 µs est le mieux adapté pour effectuer cette étude. En effet, c'est celui qui est suffisant pour exciter les radicaux CN dans la post-décharge mais pas trop (non plus) pour continuer à créer des espèces supplémentaires comme c'est le cas pour les pulses de largeur 100 et 200 µs. Pour la suite, les études en post-décharge par TDP seront effectuées avec un pulse de largeur 50 µs.

III.4.d.3 : Temps caractéristique de perte des radicaux en post-décharge

Nous avons utilisé la technique du double pulse pour étudier la durée de vie des radicaux CN et C₂ en post-décharge. Pour cela, nous avons enregistré l'intensité émise par ces radicaux dans la post-décharge en appliquant le pulse de diagnostic à différent endroit tout au long de la durée de la post-décharge. Sur la Figure III-22, nous avons tracé les intensités émises par ces radicaux en fonction de la position [temporelle] du pulse de diagnostic dans la post-décharge. La Figure III-23 donne le rapport de ces intensités.

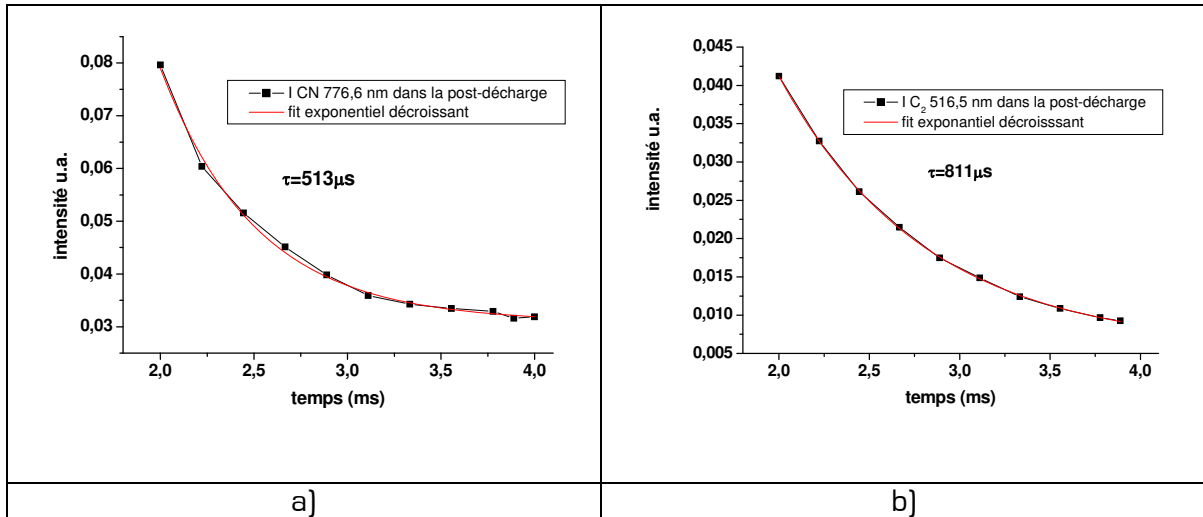


Figure III-22: Evolution des intensités émises par a) CN et b) C₂ dans la post-décharge.

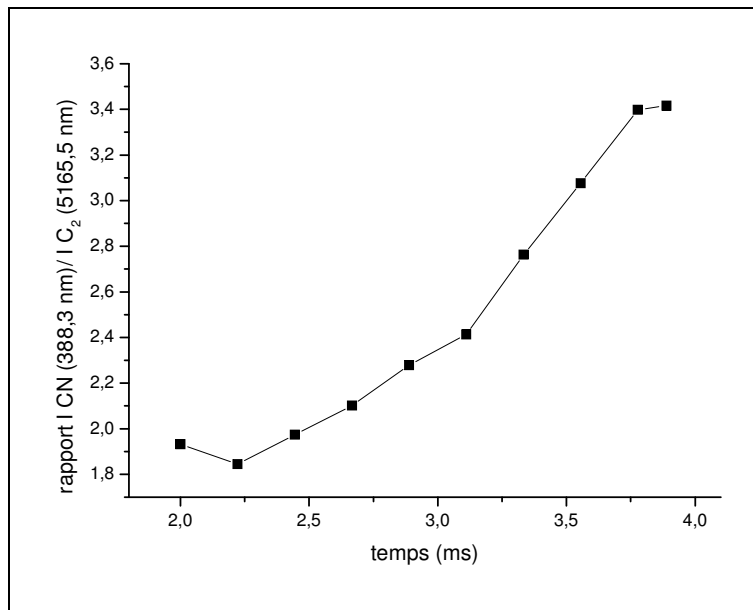


Figure III-23 : Rapport des intensités émises par CN et C₂ dans la post-décharge.

Les temps caractéristiques de perte de ces radicaux sont obtenus à partir d'une extrapolation de la courbe de la Figure III-22 par une équation de type : $I = I_0 e^{-\frac{(t-t_d)}{\tau}}$ avec $t_d < t < t_{pd}$ dans la post-décharge. La Figure III-22 montre que pour les mêmes conditions de plasma et de pulse, le temps caractéristique de pertes de C₂ est plus important que celui de CN. L'augmentation du rapport des intensités sur la Figure III-23 montre qu'à partir de 0,25 ms après le début de la post-décharge, l'intensité émise par C₂ diminue plus vite que celle émise par CN. Nous avons mesuré ce temps caractéristique de perte pour ces deux radicaux en faisant varier les paramètres du pulse. L'évolution des intensités émises par

les espèces obtenue par TDP en post-décharge étant pratiquement la même que celle obtenue par TROES, le temps caractéristique de perte sera calculé à partir des courbes des figures III-7, III-11 et III-16. La Figure III-24 montre l'évolution du temps caractéristique de perte de ces radicaux en post-décharge en fonction de la fréquence, du rapport cyclique et de la durée de la post-décharge.

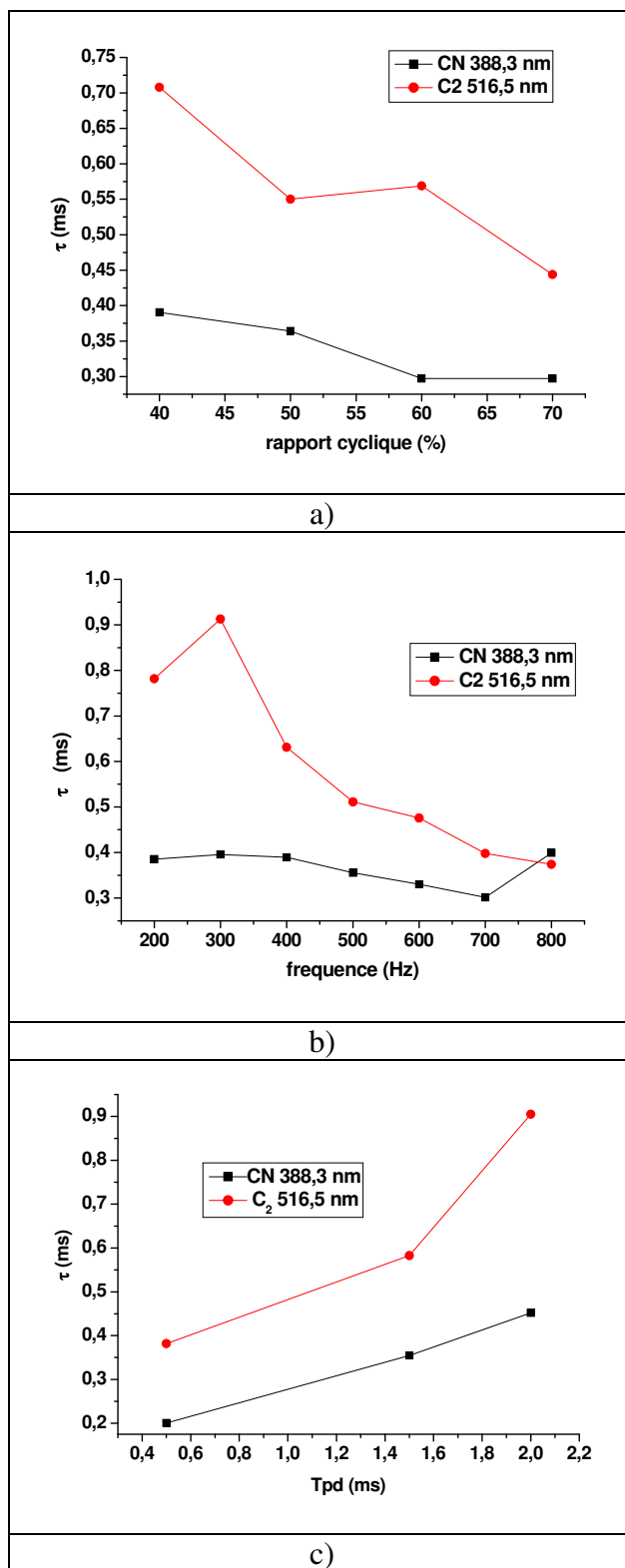


Figure III-24 : Evolution du temps caractéristique de perte des espèces dans la post-décharge en fonction a) du rapport cyclique, b) de la fréquence, c) de la durée de la post-décharge

Le temps caractéristique de perte diminue lorsqu'on augmente la fréquence et le rapport cyclique (Figure III-24-a et b). Dans ces deux cas, comme le montre les Tableau III-2 et Tableau III-3, il y a indirectement une augmentation de la durée de la post-décharge lorsque la fréquence ou le rapport cyclique diminue. Par ailleurs, la Figure III-24-c montre une augmentation du temps caractéristique lorsqu'on augmente directement la durée de la post-décharge. Le temps caractéristique de perte augmente donc dans tous les cas lorsqu'on augmente la durée de la post-décharge.

III.5. Mécanismes de création et de perte de l'azote atomique et du carbone atomique

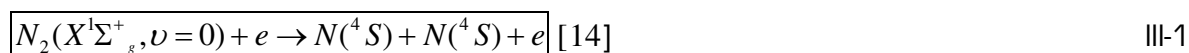
Le carbone et l'azote sont les éléments issus de la dissociation de N₂ et CH₄ qui composent le gaz plasmagène. Les espèces présentes dans le plasma (CNH, CN, C₂, CH_x, H, N et C) participent directement ou indirectement au dépôt et à la gravure des films. Cependant, des mystères restent sur la façon dont ils sont formés et détruits dans ce type de plasma N₂/CH₄, à relativement haute pression et haute puissance. Les espèces responsables de la gravure et celles qui contribuent au dépôt des films de type CN_x par MPACVD dans un mélange gazeux N₂/CH₄ ne sont pas identifiés clairement dans la littérature. La plupart des études effectuées sur les mécanismes de création et de perte des espèces actives des plasmas N₂ ou N₂/CH₄ ont été effectuées en post-décharge et très souvent à basse pression et faible puissance. Les conditions expérimentales sont parfois très différentes des nôtres. Ce fut par exemple le cas des travaux de Bernard [9] et de Ricard [10] pour l'étude des espèces présentes dans l'atmosphère de Titan. Diamy *et al.* [11,12] ont également effectué des mesure des densités de carbone et azote atomiques dans des plasmas micro-onde N₂/CH₄ avec une très faible quantité de méthane (0,01-0,075 sccm). Ils ont montré par exemple que la présence de 0,01 % de CH₄ dans un plasma N₂/CH₄ permet d'augmenter la densité d'azote atomique d'un facteur 2. Ces expériences sont souvent faites par OES en post-décharge (régime d'écoulement), par titration de [NO] [13] ou par spectroscopie de masse.

À partir des résultats obtenus en plasma micro-onde, en régime continu et particulièrement en régime pulsé, nous allons proposer une liste non exhaustive des mécanismes de création et de perte des espèces significatives du plasma micro-onde dans le mélange N₂/CH₄.

III.5.a. Création et pertes dans la décharge

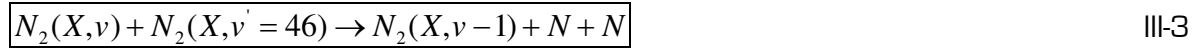
Les créations du carbone et de l'azote atomique peuvent se faire par des phénomènes de collisions dissociatives multiples (collisions électroniques, transfert d'énergie vibrationnelles, autodissociation...).

L'azote atomique peut se produire de plusieurs façons à partir des relations de type :

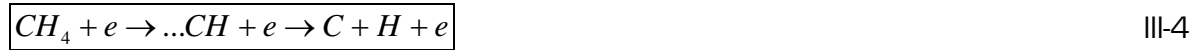


L'azote moléculaire dans son état fondamental dispose de 46 états vibrationnels. Après ce dernier niveau d'énergie vibrationnelle, il se dissocie pour former les deux atomes d'azote. Son énergie de dissociation est de 9,76 eV. Dans notre type de décharge (relativement

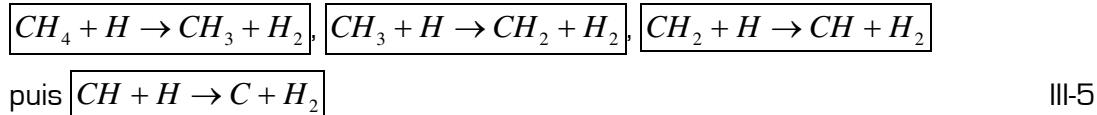
haute pression], cette source de production d'azote atomique est probablement la plus importante. Cette réaction se produit suivant la relation suivante :



Le carbone atomique peut s'obtenir à travers des processus de dissociation successifs du méthane comme suit :



Il peut aussi se dissocier de la façon suivante:



Les pertes de C et N dans la décharge sont principalement dues aux formations de CN, C₂ et N₂:

➤ Par recombinaison à trois corps



M étant une molécule du mélange gazeux (N₂ ou CH₄)

➤ Par recombinaison sur la paroi par diffusion et par agitation thermique.



Cette voie de recombinaison est pratiquement négligeable, vu l'éloignement du plasma par rapport aux parois du réacteur. Par contre, d'après Janca *et al.* [16], la paroi refroidie peut être responsable de la perte en post-décharge, d'une partie de l'azote atomique à travers des relations de type:



La formation de HCN à travers la relation ci-dessus pourrait être probablement l'origine de des taches jaunâtres observées sur la paroi du réacteur.

➤ Par gravure du carbone en surface du film par l'azote atomique :



N[S] représente l'azote atomique dans son état fondamental alors que N[P] et N[D] sont des états métastables. CN[X] est le niveau fondamental de CN. CN[B] et CN[A] sont les états de niveau d'énergie supérieur.



La gravure du carbone en surface du film par l'azote atomique est une source de formation de CN volatile très importante dans nos décharges [18]. Chatei *et al.* [4] ont montré que dans un plasma continu ou pulsé H₂/CH₄/N₂, la réactivité du plasma avec la surface du film

à une part très importante dans la formation des radicaux CN. Ils ont également montré [19] que l'observation du radical CN par OES est une empreinte de la gravure du carbone par l'azote atomique. Pour dissocier la part de radical CN provenant du volume de celle qui provient de la surface du film par gravure, ils ont réalisé l'expérience suivante. Ils ont arrêté l'arrivée de méthane dans le réacteur dans deux cas différents, l'un où un film de diamant est présent dans le réacteur et l'autre sans ce film. Au bout de 4 mn, l'intensité émise par le radical CN dans le cas où il y a un film de diamant garde 25 % de sa valeur initiale alors que celle dans le cas où il n'y avait pas de films a chuté brutalement dès la coupure de l'arrivée de méthane et tend à s'annuler. La part de CN provenant de la gravure de la surface est donc non négligeable.

III.5.b. Pertes dans la post-décharge

En post-décharge, il n'y a plus d'énergie nécessaire à la création de l'azote et du carbone atomique, à partir des molécules injectées dans le réacteur, il ne reste donc plus que des processus de perte de ces derniers. Dans notre cas, nous observons la continuité de l'émission du radical CN dans la post-décharge. Le carbone et l'azote atomiques pourraient donc se perdre en se recombinant pour former le radical CN. Son excitation en post-décharge serait donc due au transfert d'énergie des métastables $N_2[A^3\Sigma^+_u]$ vers ce dernier. Henriques *et al.* [3] ont réalisé une étude numérique sur l'effet des métastables dans le cas d'un plasma micro-onde, basse pression, dans un mélange gazeux N_2 -Ar. Il ont montré que le triplet métastable $N_2[A^3\Sigma^+_u]$ avec sa faible énergie seuil (6,2 eV) et sa longue durée de vie (2 s) pourrait stocker de l'énergie et la réutiliser plus tard pour des processus de type excitation, ionisation, dissociation ou de réchauffement de gaz.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la technique du plasma micro-onde en régime pulsé pour la synthèse des films minces de CN_x et de SiCN dans le mélange gazeux N₂/CH₄. La technique de la spectroscopie optique d'émission résolue dans le temps nous a permis de suivre l'évolution des espèces radiatives comme CN et C₂ dans la décharge et dans la post-décharge.

Dans un premier temps, nous avons analysé les phases de décharge et de post-décharge en fonction des paramètres du pulse, c'est à dire en fonction du rapport cyclique, de la fréquence et de la durée de la post décharge.

Nous avons observé que les espèces radiatives (CN et C₂) continuent d'émettre dans la post-décharge quel que soit le paramètre du pulse. Cela est principalement dû aux actions (transfert d'énergie) des espèces métastables (principalement N₂[A³Σ⁺_v]) qui continuent à exciter ces radicaux majoritairement créés dans la décharge.

Les micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés en faisant varier les paramètres du pulse nous ont permis d'observer une gravure beaucoup plus importante des films au delà d'une fréquence de pulse de 700 Hz. Nous avons également constaté une diminution de la taille des cristallites lorsque la durée de la post-décharge augmente.

Des études de la post-décharge par la technique du double pulse nous ont permis de montrer que l'augmentation de la durée de la post-décharge entraîne une augmentation du temps caractéristique de perte des radicaux CN et C₂.

Nous avons montré à l'aide des analyses par XPS que le taux d'azote dans les films augmente avec la durée de la post-décharge.

Des mécanismes de création du carbone et de l'azote atomique sont proposés.

Le régime pulsé ne nous a pas permis d'observer de changement considérable en termes de vitesse de dépôt, de morphologie et de structure des films par rapport au régime continu.

Le chapitre suivant sera consacré à l'étude des mécanismes de croissance afin de comprendre d'avantage les études précédentes effectuées par MPACVD en mode continu et en mode pulsé.

III.7. Références bibliographiques

- [1] T. **Lamara**, M. Belmahi, J. Bougdira, F. Benedic, G. Henrion, M. Remy, Surf. Coat. Technol. 174 (**2003**) 784.
- [2] Z. **Bonaventura**, D. Trunec, M Mesko, P. Vasina, V. Kudrle, Plasma Sources Sci. Technol. 14 (**2005**) 751.
- [3] J. **Henriques**, E. Tatarova, V. Guerra, C. M. Ferreira, Journal of Applied Physics 91 (**2002**) 5623.
- [4] H. **Chatei**, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, Surf. Coat. Technol. 116 (**1999**) 1233.
- [5] J. **Bougdira**, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J. K. Kruger, H. Chatei, J. Derkaoui, Thin Solid Films 325 (**1998**) 7.
- [6] H. **Chatei**, J. Bougdira, M. Remy , P. Alnot, C. Bruch, J. K. Krtiger, Diam. Relat. Mater. 6 (**1997**) 505.
- [7] L. **Poucques**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I, (**2000**).
- [8] T. **Lamara**, thèse de doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I, (**2004**).
- [9] J. M. **Bernard**, thèse de doctorat, Université Paris 7, Denis Diderot, (**2004**).
- [10] A. **Ricard**, G. Cernogora, M. Fitaire, L. Hochard, N. Kouassi, C. Speller, J. R. Vacher, Planet Space Sci. 43 (**1994**) 41.
- [11] A. M. **Diamy**, L. Hoclard, J. G. Legrand, A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 98 (**1998**) 1377.
- [12] A. M. **Diamy**, J. C. Legrand, A. Moritts, A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 112 (**1999**) 38.
- [13] S. **Bockel**, A. M. Diamy, A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 74 (**1995**) 474.
- [14] J. **Henriques**, E. Tatarova V. Guerra, C. M. Ferreira, Journal of Applied Physics 91 (**2002**) 5623.
- [15] T. **Belmonte**, L. Lefevre, T. Czerwiec, H. Michel, A. Ricard, Thin Solid Films 341 (**1999**) 27.
- [16] J. **Janca**, A. Talsky, F. Kroma, L. Hochard, A. Ricard, Plasma Chemistry and Plasma Processing 14 (**1994**) 197.
- [17] K. **Kutasi**, Z. Donko, M. Mohai, L. Nemes, G. O. Marosi, Vacuum 68 (**2003**) 311.
- [18] G. **Dinescu**, E. Aldea, M. L. De Giorgi, A. Luches, A. Perrone, A. Zocco, Applied Surface Science (**1998**) 697.
- [19] H. **Chatei**, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, Surf. Coat. Technol. 98 (**1998**) 1013.

Chapitre IV

**Mécanismes de croissance des films minces de
CN_x et de SiCN par MPACVD**

IV. Chapitre IV : Mécanismes de croissance des films minces de CN_x et de SiCN par MPACVD

IV.1. Vitesse de croissance

Pour déterminer la vitesse de dépôt des films, nous avons réalisé plusieurs films dans les mêmes conditions expérimentales en faisant varier seulement la durée de dépôt. La puissance micro-onde= 1000 W, la pression de gaz= 50 mbar, le débit total de gaz= 50 sccm, le pourcentage de méthane= 4%, la température du substrat est environ 900 °C.

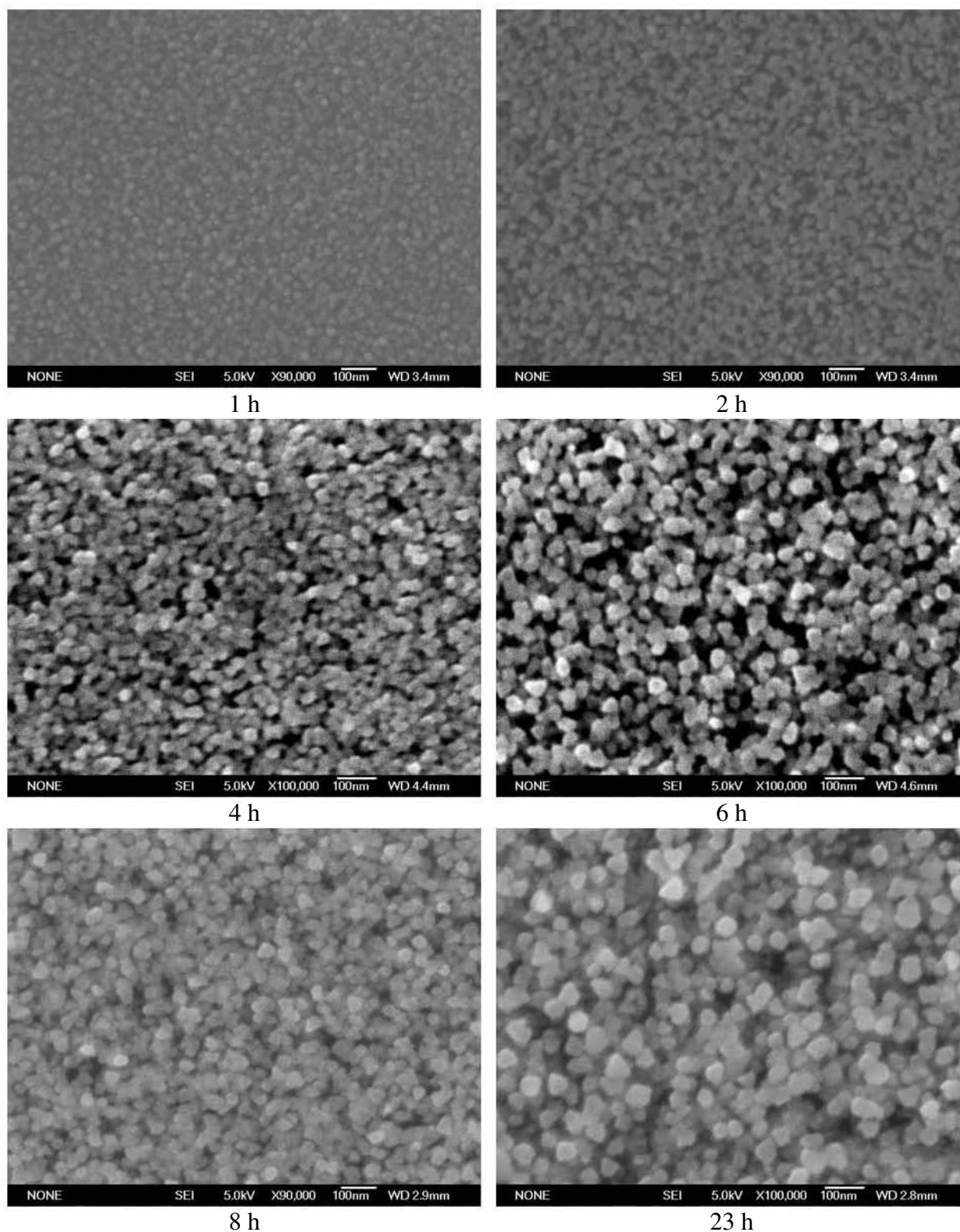


Figure IV-1 : Micrographies obtenues par SEM pour des films réalisés en faisant varier la durée de dépôt.

La Figure IV-1 montre que les films déposés pendant 1 et 2 heures sont encore à l'étape de la germination. Le film commence à être continu à partir de 6 heures de dépôt. Nous avons réalisé des images par TEM sur des coupes transverses des films réalisés à 8 et 23 heures de dépôt (Figure IV-2).

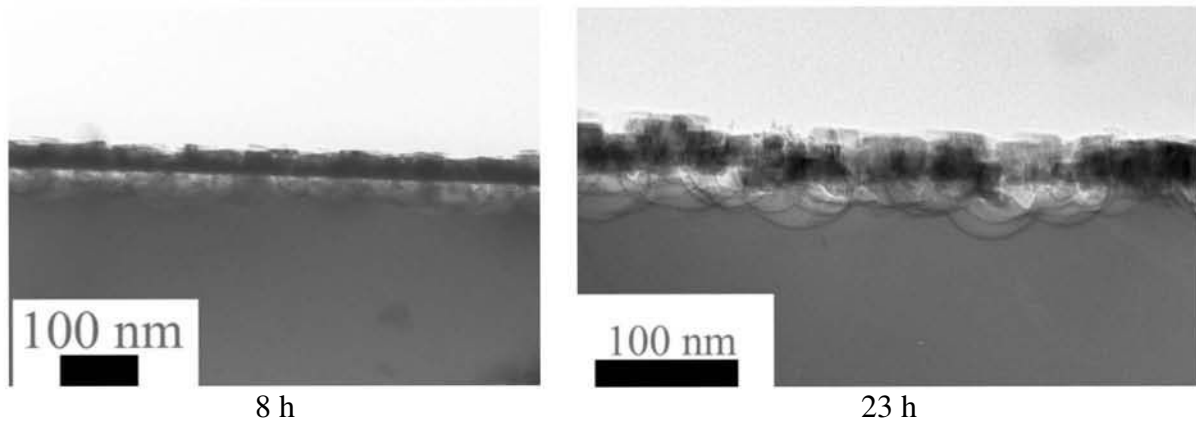


Figure IV-2 : Micrographies obtenues par TEM en coupe transverse pour des films déposés pendant 8 heures et 23 heures

La Figure IV-2 montre que les films réalisés à 8 h et 23 h ont pratiquement la même épaisseur. A partir de 8 heures de dépôt, quelle que soit la durée du dépôt, on s'aperçoit sur l'image obtenue par TEM (Figure IV-2) que les films ont pratiquement la même épaisseur. Elle est de l'ordre de la taille moyenne des cristallites, soit environ 50 nm. Il est donc difficile de déterminer exactement la vitesse de dépôt puisqu'elle n'est visiblement pas linéaire. Cependant, nous pouvons affirmer qu'elle est très faible. Elle est inférieure au nanomètre par mn jusqu'à ce que la surface du substrat soit totalement recouverte par le film et très faible après.

Cette étude a été faite aussi bien en mode continu qu'en mode pulsé. La Figure IV-3 présente, les micrographies obtenues par TEM en coupe transverse sur deux films réalisés avec des rapports cycliques différents.

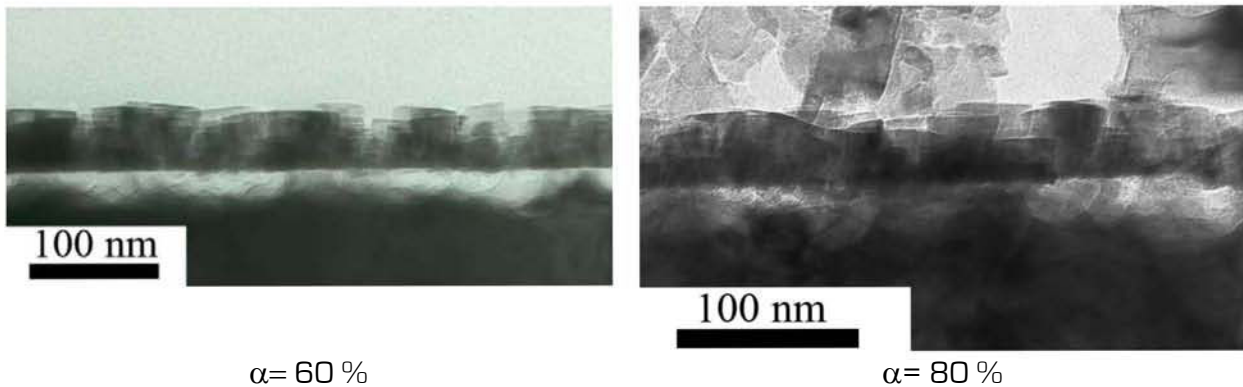


Figure IV-3: Micrographies obtenues par TEM en coupe transverse pour deux films réalisés par MPACVD en mode pulsé pour deux rapports cycliques différents.

La Figure IV-4 présente, les micrographies obtenues par TEM en coupe transverse sur deux films réalisés avec des fréquences différentes.

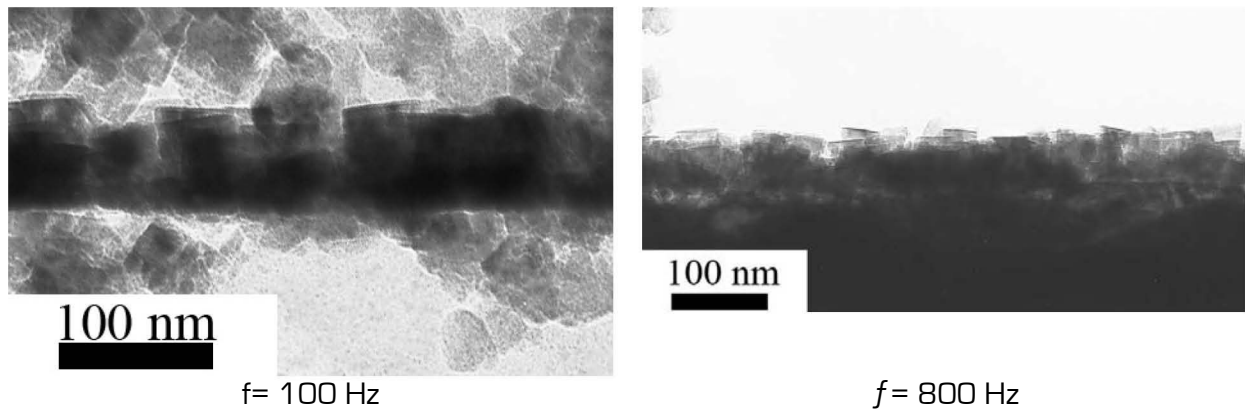


Figure IV-4: Micrographies obtenues par TEM en coupe transverse pour deux films réalisés par MPACVD en mode pulsé pour deux fréquences différentes

Les Figure IV-3 et Figure IV-4 montrent que la vitesse de dépôt ne dépend ni du rapport cyclique ni de la fréquence du pulse. Elle ne dépend pas non plus du mode du plasma micro-onde [continu ou pulsé] lorsqu'une épaisseur d'environ 50 nm est atteinte.

La question qui se pose est de savoir quelles sont les raisons de cette faible vitesse de dépôt et surtout de cette limitation de croissance. Nous allons proposer des mécanismes de croissance des films de CN_x et SiCN par MPACVD dans un mélange gazeux N₂/CH₄ pour expliquer cela.

IV.2. Approches sur les mécanismes de croissance

A partir des observations faites, par SEM et par TEM en coupe transverse, au niveau de la vitesse de dépôt des films sur le silicium, nous avons constaté la participation du substrat au processus de dépôt. Cette hypothèse est soutenue par la présence de silicium dans les films, observée lors des analyses de la composition chimique par EDSX. Nous avons donc réalisé des dépôts sur un autre type de substrat qui a confirmé le même mode de croissance. Il s'agit d'un substrat constitué de silicium recouvert d'une fine couche de 100 nm de Si₃N₄.

La Figure IV-5 présente les micrographies obtenues par TEM réalisées en coupe transverse sur les films déposés sur Si et Si/Si₃N₄.

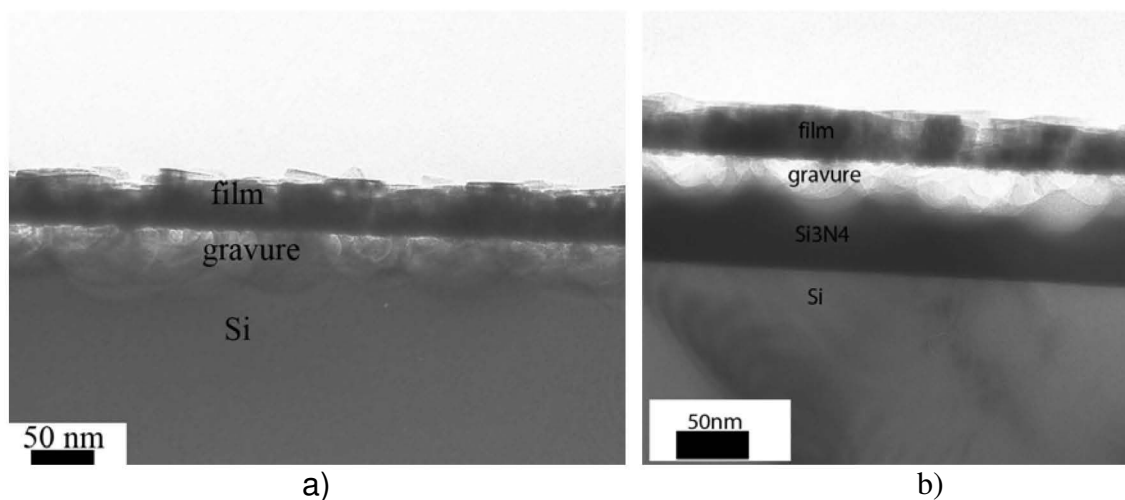


Figure IV-5: Micrographies en coupe transverse obtenues par TEM pour des films réalisés sur a) un substrat de Si, b) un substrat de Si/Si₃N₄

Nous pouvons constater dans les deux cas, à l'interface entre le substrat et le film, une zone creuse « en forme de dents de scie ». Cette forme d'attaque du substrat correspond à une gravure chimique isotrope du substrat, vu la forme sphéroïdale des creux. Elle aurait été plus directionnelle s'il s'agissait d'une gravure physique. Ces observations, associées au phénomène de limitation de vitesse de croissance observé plus tôt, nous conduisent à proposer des hypothèses suivantes sur les mécanismes de croissance. Nous pensons que pendant le dépôt, il y a des sites préférentiels de gravure et des sites préférentiels de germination. Les agents de gravure sont probablement l'azote atomique et accessoirement l'hydrogène atomique. Les produits de la gravure sont, CN, SiN, SiH, CN :H, SiN :H, SiC :H. La croissance se fait donc sur les sites de germination et la gravure entre ces sites. Les deux processus se déroulent simultanément sur des sites non identifiés dont la densité est pour le moment incontrôlée.

Pour observer les conséquences de ce mode de croissance, nous avons réalisé un profil d'analyse par EDSX sur la coupe transverse de la multicouche Si/Si₃N₄/film. Cette analyse a été faite en suivant le trait marqué sur la Figure IV-6-b.

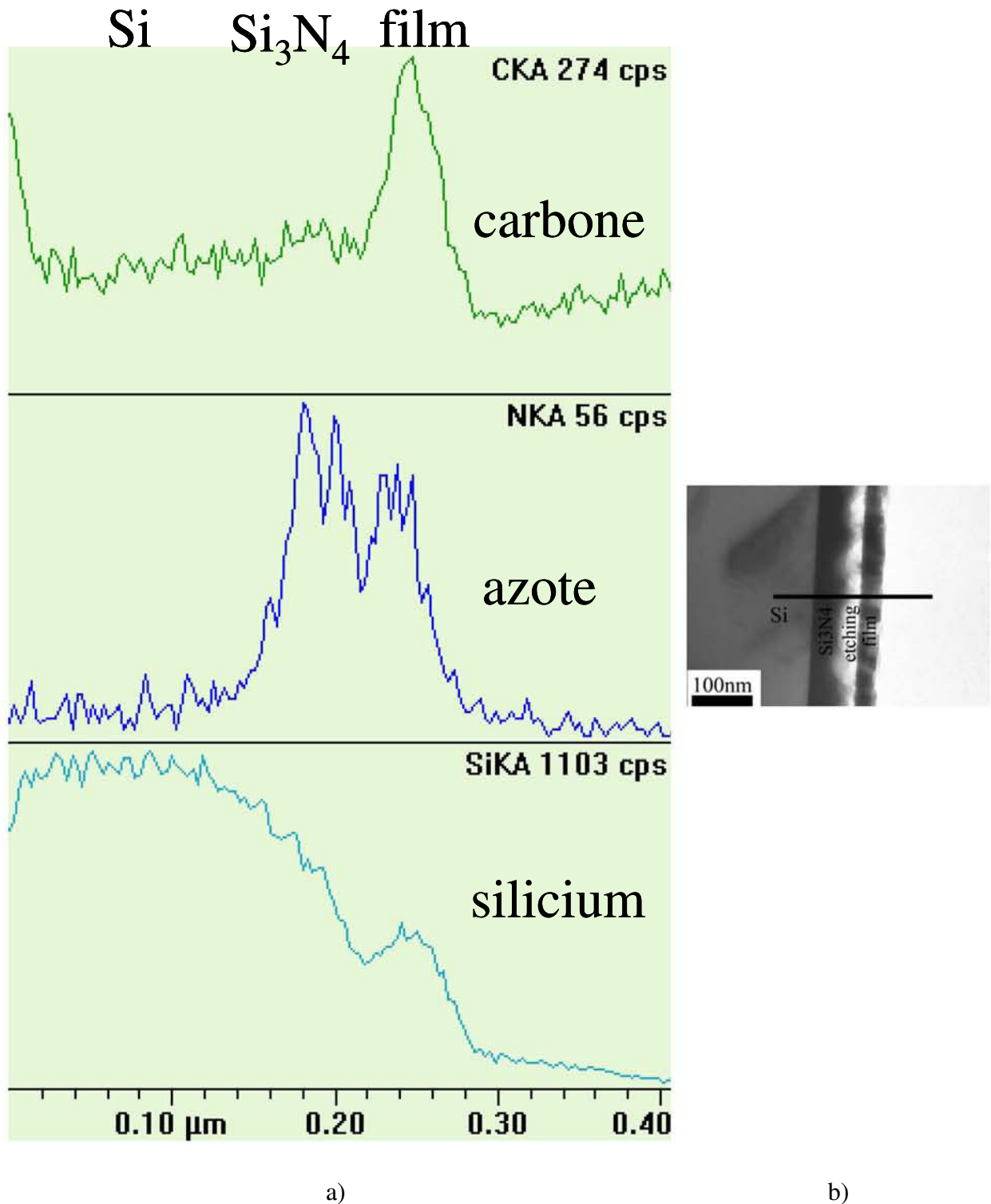


Figure IV-6: Cartographie chimique obtenue par EDSX sur le profil d'une structure composée d'un film déposé sur un substrat Si/Si₃N₄ (a). Cette analyse est réalisée suivant le trait marqué sur l'image obtenue par TEM (b)

Sur cette cartographie chimique, nous pouvons observer que la quantité absolue de tous les éléments [C, Si, N] augmente de la surface vers le centre du film. Ensuite elle diminue pour atteindre la zone creuse correspondant à la gravure de la sous-couche de Si₃N₄. Dans la sous-couche de Si₃N₄, la quantité de silicium et d'azote augmentent. Enfin, dans le substrat, nous pouvons constater que la quantité de silicium atteint son maximum alors que celle de l'azote et celle du carbone diminuent jusqu'au minimum.

La Figure IV-7-a et b présente des spectres de SIMS dynamique réalisés sur un film typique déposé à 2 % CH₄, 1000 W, 50 mbar, 50 sccm. En a), nous avons représenté l'évolution des intensités du C [12 uma] et du Si [28 uma] en fonction de la durée de pulvérisation. En b), il y a les intensités du SiN [42 uma] et celle du Si. L'intensité de l'azote seule n'est pas représentée ici faute de possibilité de détection par le SIMS.

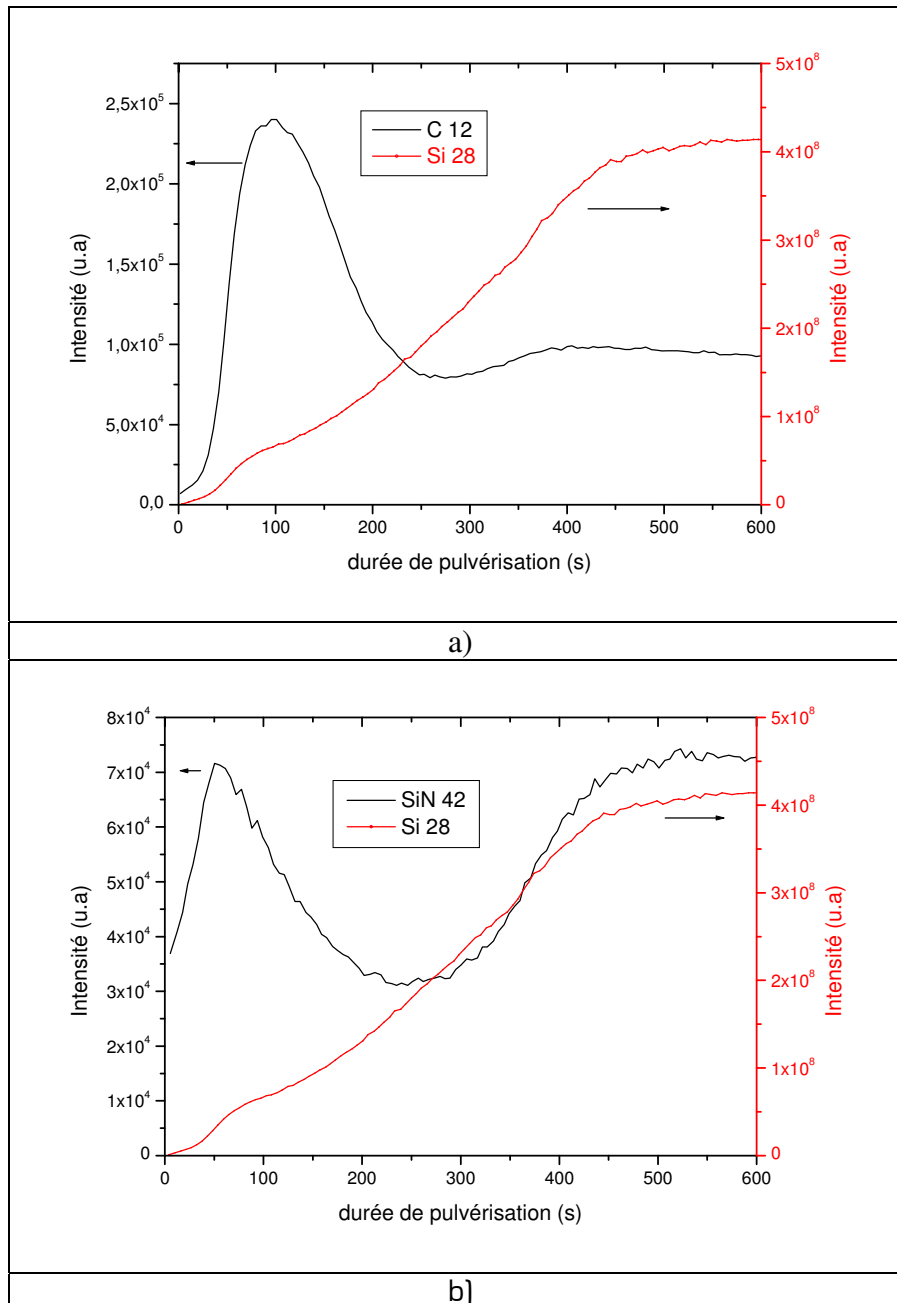


Figure IV-7 : Evolution de la composition chimique relative obtenue par SIMS dynamique pour un film typique a) C et Si, b) Si et SiN en fonction de la profondeur de pulvérisation

La Figure IV-7 montre que le taux du silicium diminue dans le film depuis le substrat jusqu'à la surface du film, alors que celui du carbone augmente depuis l'interface jusqu'à atteindre un maximum avant de diminuer à l'extrême surface du film. Sur la Figure IV-7-b, le taux de SiN évolue presque de la même manière que celui de C dans le film. Il diminue depuis le substrat jusqu'à un minimum correspondant à l'endroit de la gravure du film, ensuite il

augmente jusqu'à atteindre un maximum, puis il diminue jusqu'à la surface du film. Le taux de Si étant décroissant depuis le substrat jusqu'à la surface du film, cette évolution de SiN est gouvernée indirectement par celle de N. Le film contient donc de l'azote.

Les résultats qualitatifs de la variation de la quantité des éléments en fonction de la durée de pulvérisation confirment les résultats obtenus par EDSX (Figure IV-6).

Ces observations confirment l'hypothèse selon laquelle la croissance serait gouvernée par la gravure du silicium. Au fur et à mesure que les sites de gravure sont recouverts par le film, c'est à dire lorsque le taux de silicium arrivant en phase gazeuse après sa gravure diminue, la vitesse de dépôt diminue. En dessous d'une certaine quantité minimale de silicium dans la phase gazeuse et donc dans le film, ni le carbone, ni le silicium n'arrivent plus à s'incorporer dans le film.

En effet, le substrat de silicium se recouvrant au cours du dépôt, les espèces du plasma responsables de la gravure n'ont plus accès au silicium et la croissance s'arrête dès que la couverture du substrat (source de silicium) est totale. La croissance est donc manifestement assistée par le Si. Ce phénomène a déjà été observé par ailleurs par d'autres chercheurs. Zhang *et al.* [1] ont observé par exemple l'impossibilité d'obtenir des films de nitrure de carbone sur des substrats en platine en absence de silicium. De même, Badzian *et al.* [2] ont observé également cette impossibilité d'obtenir des films de nitrure de carbone cristallisé sur des substrats autres que le silicium. Pour clarifier le rôle du silicium dans les mécanismes de croissance, nous avons réalisé une série de films sur un autre type de substrat avec et sans la présence de silicium.

IV.3. Rôle du silicium

Au début des travaux sur le nitrure de carbone, de nombreux auteurs ont été surpris d'observer la présence de silicium dans les films. L'origine du silicium dans les films a été pendant longtemps mal interprétée, voir inexplicée [3]. Ce fut le cas par exemple de Chen *et al.* [4] qui ont pensé que cela était dû à la diffusion du silicium dans les films du fait de la haute température du substrat pendant le dépôt. Badzian *et al.* [5] furent les premiers à évoquer la gravure du silicium du substrat (ou du tube en quartz des parois du réacteur), comme origine du silicium obtenu dans les films. D'ailleurs ils se demandaient si c'était véritablement le silicium du substrat ou celui du tube en quartz qui était la source du silicium. Ils ont par la suite disposé intentionnellement des barres de silicium dans leur réacteur pour réaliser des films de SiCN contenant éventuellement la phase $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ [2,6].

Pour comprendre l'importance du silicium, nous avons effectué des tentatives de dépôt sur un autre type de substrat ne contenant pas de silicium. Pour cela, nous avons choisi le cermet (WC-Co) comme substrat pour réaliser cette étude. Ce choix est justifié par les propriétés mécaniques de ce matériau. En effet il ne faut pas perdre de vue, l'objectif principal de ce travail qui, nous le rappelons, est la réalisation de couches minces ultra dures sur des matériaux déjà durs pour des applications mécaniques. Le WC-Co est un matériau déjà utilisé en industrie (par la société Ceratizit par exemple) comme matériau dur pour la réalisation des outils de coupe.

Dans le cadre des dépôts de CN_x, nos premières tentatives de dépôt sur ce type de substrat, malgré les nombreux types de prétraitements utilisés (nettoyage à l'alcool et solution de Murakami) ont échoué. Il n'est pas évident de réaliser des dépôts sur WC-Co même si Polini [7] et Tsubotta [8] ont montré dans le cadre des dépôts de films de diamants sur WC-Co, la possibilité d'obtenir un film après des prétraitements chimiques [9]. Polini a par exemple utilisé le traitement de Murakami ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, KOH) pour rendre la surface rugueuse et de l'acide de Caro (H_2SO_4 , H_2O_2) pour réduire le taux de cobalt à la surface.

En se basant sur le mécanisme de croissance proposé précédemment, nous allons montrer l'intérêt d'apporter du silicium pendant le dépôt des films de CN_x sur WC-Co.

Pour cette étude, nous avons réalisé des films sur des substrats de WC-Co recouverts d'une fine couche de silicium d'épaisseur variable (10, 50 et 100 nm). Ces films sont comparés à ceux qui sont réalisés sur WC-Co sans silicium et ceux qui sont déposés sur Si et Si/Si₃N₄. La description complète de ces échantillons est récapitulée dans le Tableau IV-1. Ces films ont été réalisés en utilisant les paramètres de dépôts optimaux issus des études précédentes en MPACVD en régime continu. La puissance micro-onde= 1000 W, la pression de gaz= 50 mbar, le débit total de gaz= 50 sccm, le pourcentage de méthane= 4%, la température du substrat est environ 900 °C et la durée de dépôt est de 8 heures pour tous les films. La Figure IV-8 présente les images obtenues par SEM, de ces films.

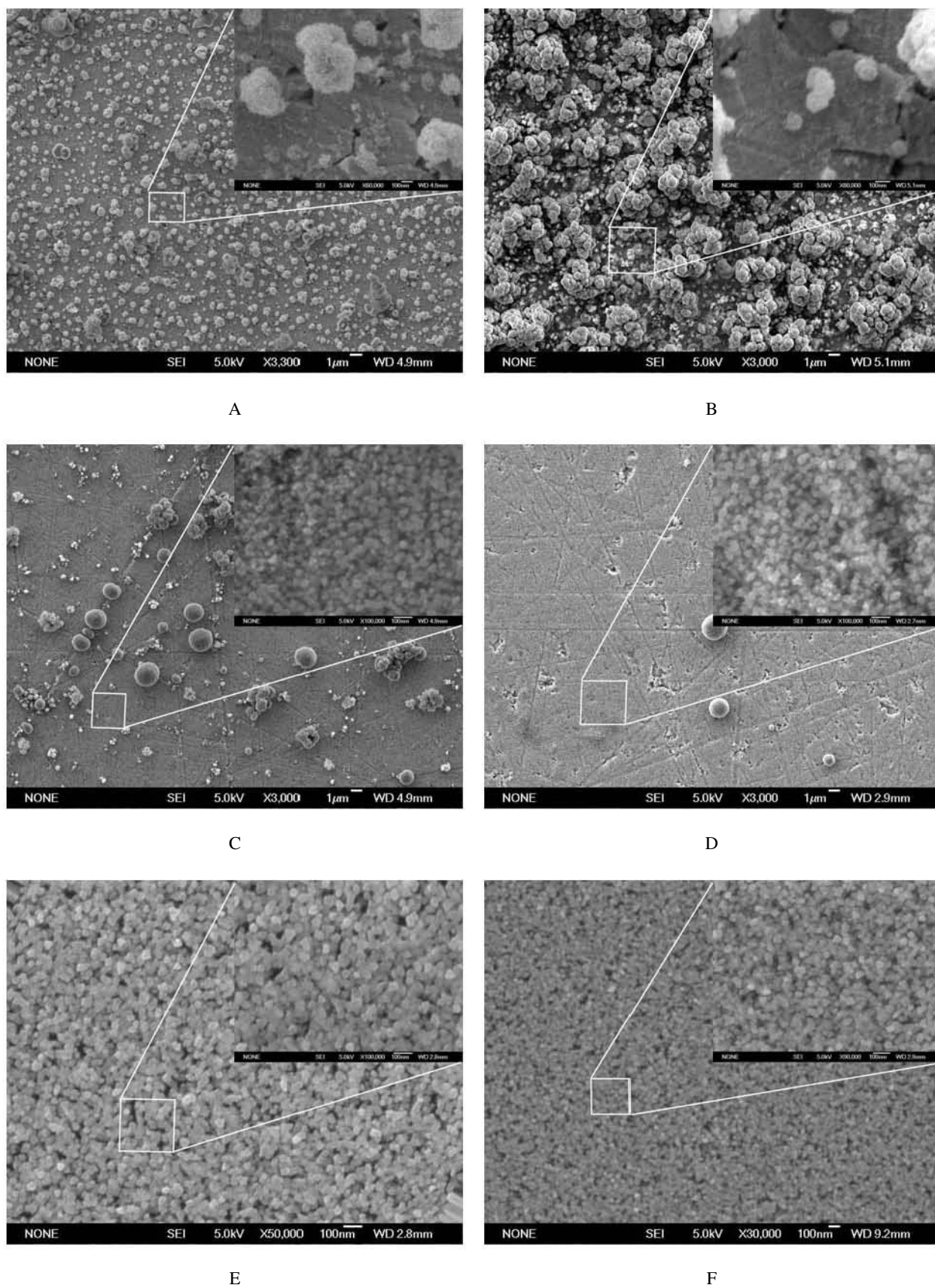


Figure IV-8 : Images obtenues par SEM pour les échantillons de A à F. Pour chaque échantillon, l'image dans le quadrant haut droit correspond à un zoom effectué sur la zone sélectionnée de l'image à faible grandissement du microscope.

Echantillon	substrat	Composition chimique
A	WC-Co	Si ₀ C ₁₀₀ N ₀ O ₀
B	10 nm Si sur WC-Co	Si ₀ C ₉₁ N ₆ O ₂
C	50 nm Si sur WC-Co	Si ₂₆ C ₆₀ N ₆ O ₅
D	100 nm Si sur WC-Co	Si ₇ C ₇₅ N ₁₃ O ₄
E	100 nm Si sur Si ₃ N ₄	Si ₃₉ C ₃₁ N ₂₈ O ₂
F	Si	Si ₄₃ C ₄₆ N ₆ O ₄

Tableau IV-1: Description des substrats et composition chimique obtenue par EDSX des films déposés respectivement sur ces derniers.

La Figure IV-8 montre que les films correspondant aux échantillons A et B sont constitués de « billes ». Il y a cependant un léger changement de la morphologie dès qu'on ajoute une fine couche de 10 nm de Si (échantillon B). La taille et la densité des « billes » diminue en présence du silicium. Cependant ces dépôts sont complètement différents de ceux qui sont obtenus sur les autres substrats de cermet, recouvert d'une sous-couche de silicium suffisamment épaisse (échantillon C, D, E, F).

Dès que la surface du cermet est recouverte d'une couche de Si d'épaisseur suffisante, le dépôt des films devient possible et ces derniers commencent à avoir la même morphologie du microscope que ceux qui sont réalisés sur Si. Les images obtenues par SEM à faible grossissement (Figure IV-8) montrent qu'il se forme quelques billes de carbone sur les films réalisés sur les échantillons C et D, dont la densité diminue au fur et à mesure que l'épaisseur du silicium qui recouvre le cermet augmente. A fort grossissement du microscope, on observe une augmentation de la densité des nanocristallites des films, lorsque l'épaisseur de la sous-couche de silicium augmente.

Les analyses effectuées par AES à balayage sur les billes montrent que ces dernières sont constituées uniquement de carbone. Les compositions chimiques obtenues par EDSX des films (nanocristallites) sont consignées dans le Tableau IV-1. Le dépôt réalisé sur WC-Co (échantillon A) ne contient que du carbone alors qu'il y a de l'azote dans les autres films, réalisés sur le cermet recouvert d'une couche contenant du silicium. Apparemment, dans nos conditions expérimentales, il n'y a incorporation d'azote dans les films réalisés sur WC-Co qu'en présence du silicium. Ces observations ont également été obtenues par d'autres auteurs. Zhang *et al.* [10] ont montré par exemple qu'il était impossible de réaliser des dépôts de CN_x sur des substrats de platine. Par contre l'ajout d'une faible quantité de silicium dans un film de CN_x permet d'obtenir des films continus et d'augmenter considérablement le rapport N/C. D'après eux, le silicium permet la stabilisation et la cristallisation de composés de type [C, Si]₃N₄. Cette observation a également été faite par Chen *et al.* [11], qui ont conclu que les dépôts de films de nitrure de carbone contenant du silicium peuvent se faire sur des substrats ne contenant pas du silicium mais que CN_x ne peut pas se déposer sur ces derniers [12]. Nous avons réalisé des micrographies par TEM, vues du dessus et en coupe transverse, sur les échantillons pour observer respectivement les cristallites et l'interface entre le film et la sous-couche de silicium. Nous avons également effectué des diffractions électroniques sur les cristallites observées au TEM. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-9.

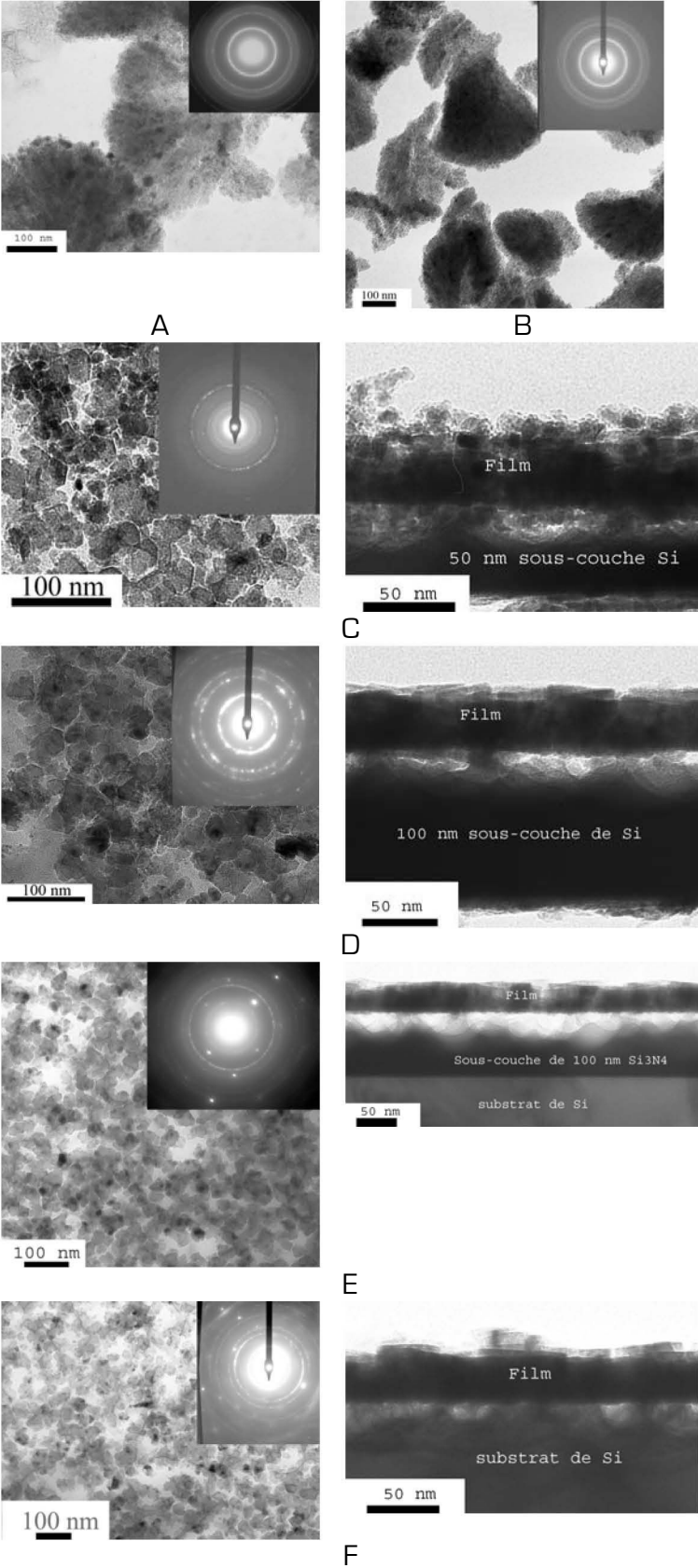


Figure IV-9 : Images obtenues par TEM, vue de dessus, en coupe transverse et SAED des échantillons A_F

Comme les images SEM, Les images TEM et les clichés de diffraction montrent que les objets observés sur les échantillons A et B ont presque la même structure mais totalement différente de celle des autres échantillons.

Les films réalisés sur les substrats de WC-Co recouverts de 50 nm de silicium (échantillon C) et 100 nm de silicium (échantillon D) ressemblent à ceux qui sont déposés sur Si/Si₃N₄ (échantillons E) et sur Si (échantillons F) au niveau de la structure cristalline. En effet, nous pouvons observer sur les images TEM en coupe transverse (Figure IV-9 échantillons C et D) que la sous-couche de silicium déposée sur le WC-Co a été gravée pendant le dépôt comme nous avons pu le constater lors des dépôts sur Si/Si₃N₄ et sur Si (échantillons E et F). Les épaisseurs des films des échantillons C et D sont égales à celles des échantillons E et F. Cette épaisseur ne dépend pas de celle de la sous-couche de silicium, à partir du moment où cette dernière est suffisante pour obtenir un film qui puisse recouvrir la totalité de la surface du silicium.

A partir d'une certaine épaisseur suffisante de silicium sur le cermet, le mécanisme de croissance se déroule exactement comme sur Si.

Par ailleurs comme nous pouvons le voir sur la colonne de droite de la Figure IV-9, les anneaux et les taches obtenus par SAED pour les échantillons A et B sont identiques. Les d_{hkl} calculés à partir des diamètres des anneaux de ces clichés de diffraction et comparés à celles des fiches JCPDS, correspondent aux d_{hkl} du diamant (fiche N° 03-065-0537). Les d_{hkl} calculée à partir des anneaux de SAED pour les échantillons C et D sont équivalentes à celle des échantillons E et F. Cela prouve que la structure du film ne change pratiquement plus à partir d'une épaisseur minimale suffisante de la sous-couche de silicium.

Les analyses de composition chimique effectuées par EDSX aux mêmes endroits où les micrographies TEM ont été prises (voir Tableau IV-1) montrent que le taux d'azote dans les films augmente avec l'épaisseur de la sous-couche de silicium alors que nous n'avons observé aucune trace d'azote dans le film déposé sur WC-Co sans la sous-couche de silicium. Le taux d'azote dans le film est encore beaucoup plus important lorsque la sous-couche est constituée d'azote déjà lié au silicium comme c'est le cas pour l'échantillon E.

Pour comprendre l'évolution de la composition chimique du film en profondeur, nous avons réalisé des analyses chimiques par EDSX sur un bout de film typique décollé du substrat de silicium lors du micro clivage. La Figure IV-10 montre l'image obtenue par TEM en coupe transverse de ce film.

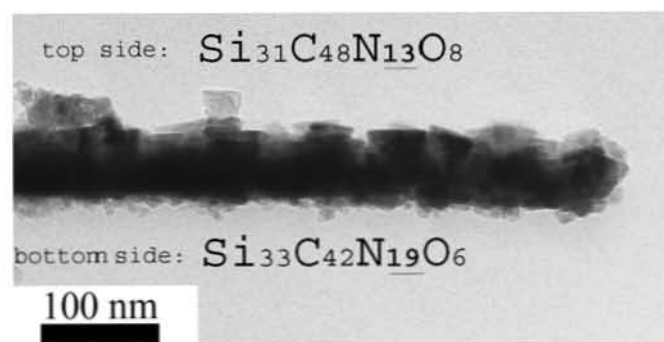


Figure IV-10: Image obtenue par TEM et composition chimique obtenue par EDSX sur la coupe transverse d'un film typique décollé du substrat de silicium (sur le côté proche du substrat et sur le côté proche de la surface)

Les analyses ont été effectuées sur les deux côtés du film. D'une part sur la partie qui était collée au substrat et d'autre sur la partie supérieure du film. Les résultats sont des moyennes de plusieurs analyses effectuées sur chaque côté du film. Le côté du film proche du substrat contient en moyenne 19 % d'azote alors que l'autre face du film n'en contient que 13 %. Plus on s'éloigne de la source de silicium, moins l'incorporation de l'azote est importante. En effet, pendant que le film se dépose, la quantité de silicium qui participe au

dépôt après gravure du substrat diminue. Cette incorporation d'azote dans les films de SiCN a été observée par d'autres auteurs, en utilisant d'autres techniques de dépôt. Sarangi *et al.* [13] ont montré par exemple qu'en dopant les films de CN_x au silicium, ils arrivent à augmenter le taux d'azote dans le film de 8 % sans dopage à 40 % avec dopage au silicium. Chen *et al.* [14] ont expliqué cela par le fait que la liaison Si-N est plus stable que Si-C. Cette forte liaison Si-N dans les films de SiCN amorphes est due à la plus faible énergie totale et à la plus faible distance inter-atomique (1,69 Å) par rapport à celle de Si-C (1,86 Å). Cette stabilité pourrait donc être à l'origine de l'incorporation de l'azote en présence de silicium. Fu *et al.* [15] ont également observé que le silicium catalyse les réactions et favorise la rétention de l'azote dans les films de SiCN réalisés en utilisant des gaz à base de silicium.

IV.4. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que le silicium contenu dans les films provenait de la gravure du substrat par des espèces du plasma. Le silicium participe au dépôt et à l'incorporation de l'azote dans les films. Le mode de gravure du silicium observé pendant le dépôt montre qu'il y a des sites préférentiels de gravure et de dépôt. Il y a donc en permanence une compétition entre les processus de dépôt et de gravure.

Les espèces responsables de la gravure sont principalement l'azote atomique et éventuellement l'hydrogène atomique issu respectivement de la dissociation de l'azote et du méthane moléculaire. Les produits de la gravure se reconstituent en volume avec d'autres radicaux du plasma pour ensuite se redéposer sur le substrat.

Dès que la surface du substrat (riche en silicium) est totalement recouverte du film, les espèces provenant du plasma n'ont plus accès au substrat pour graver le silicium. La vitesse de dépôt diminue donc progressivement au fur et à mesure que le substrat se recouvre du film.

Lorsque le silicium, ne peut plus arriver en phase gazeuse par le biais de la gravure, dans notre cas, la croissance s'arrête. Les mécanismes de croissance sont donc étroitement liés au silicium qui apparaît comme un catalyseur de réaction.

Le silicium est donc nécessaire pour déposer des films contenant de l'azote et du carbone sur des substrats ne contenant pas de silicium. Il permet de promouvoir l'incorporation de l'azote dans le film.

Nous avons d'ailleurs montré aussi qu'il ne pouvait avoir de dépôts de films contenant de l'azote dans nos conditions expérimentales sur le cermet (WC-Co) sans la présence du silicium.

La perspective qui s'impose à cette première partie est soit de garder la technique micro-onde et le mélange N_2/CH_4 mais en apportant continuellement du silicium avec des précurseurs solides, liquides ou gazeux (tétraméthylsilane (TMS), silane (SiH_4)...), soit de changer de technique (en l'occurrence la PVD) et apporter le silicium à l'aide d'une cible solide. Cette technique nous permettra de nous affranchir du substrat en silicium et d'utiliser tout type de substrat, en l'occurrence des substrats appropriés pour des applications mécaniques. Cela fait l'objet du prochain chapitre.

IV.5. Références bibliographique

- [1] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, *Mat. Sci. Eng. B* 85 (2001) 38.
- [2] A. **Badzian**, T. Badzian, W. Drawl, R. Roy, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 1519.
- [3] Z. **Gong**, E. G. Wang, G. C. Xu, Y. Chen, *Thin Solid Films* 348 (1999) 114.
- [4] L. C. **Chen**, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, T. J. Chuang, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 514.
- [5] A. **Badzian**, T. Badzian, *J. of Refractory Metals & Hard Materials* 15 (1997) 3.
- [6] A. **Badzian**, T. Badzian, R. Roy, W. Drawl, *Thin Solid Films* 354 (1999) 148.
- [7] R. **Polini**, *Thin Solid Films* 515 (2006) 4.
- [8] T. **Tsubota**, S. Ida, N. Okada, M. Nagata, Y. Matsumoto, N. Yatsushiro, *Surf. Coat. Technol.* 169 (2003) 26.
- [9] G. **Cabral**, J.C. Madaleno, E. Titus, N. Ali, J. Gracio, *Thin Solid Films* 515 (2006) 158.
- [10] Y. P. **Zhang**, Y. S. Gu, *Mater. Sci. Eng. B* 85 (2001) 38.
- [11] L. C. **Chen**, D. M. Bhusari, C. Y. Yang, K. H. Chen, T. J. Chuang, M. C. Lin, C. K. Chen, Y. F. Huang, *Thin Solid Films* 303 (1997) 66.
- [12] Y. **Zhou**, D. Probst, A. Thissen, E. Kroke, R. Riedel, R. Hauser, H. Hoche, E. Broszeit, P. Kroll, H. Stafast, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1325.
- [13] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, *Thin Solid Films* 447 (2004) 217.
- [14] C. W. **Chen**, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 1126.
- [15] Y. **Fu**, C. Q. Sun, H. Du, B. Yan, *Surf. Coat. Technol.* 160 (2002) 165.

Chapitre V

**Synthèse de films minces de SiCN par Dépôt
Physique en phase Vapeur (PVD) assisté par
pulvérisation magnétron réactive**

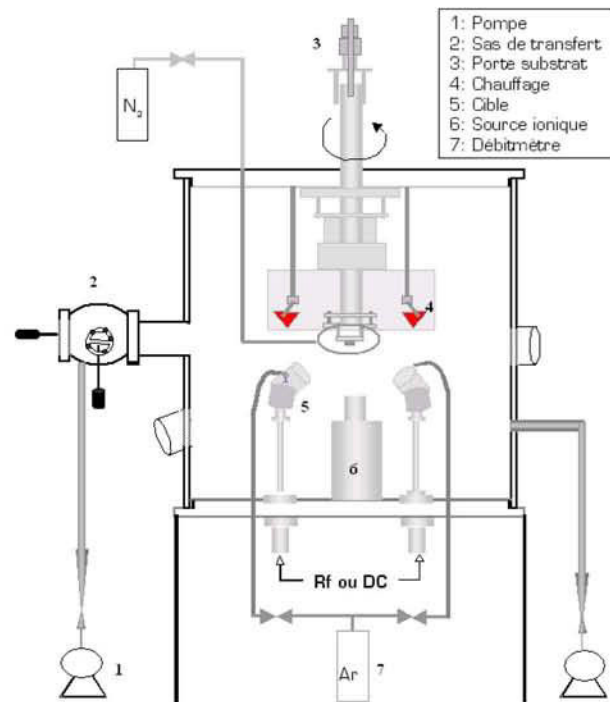
V. Chapitre V : Dépôt de films minces de SiCN par PVD assisté par pulvérisation magnétron réactive

V.1. Dispositif expérimental

Dans cette partie du travail, nous avons utilisé un réacteur PVD construit par la société J. Lesker. La Figure V-1 présente en a) une photographie et en b) un schéma simplifié de cette machine. Elle est installée en salle blanche.



a)



b)

Figure V-1 : a) photographie b) schéma simplifié du réacteur PVD magnétron au SAM.

Ce réacteur permet de pulvériser séparément ou simultanément 4 cibles dont 3 sont alimentées par des générateurs en courant continu (DC) et une est alimentée par un générateur radio fréquence (RF 13,56 MHz). Chaque source est équipée d'une arrivée d'argon, munie d'un débitmètre. Les puissances des générateurs peuvent être réglées entre 0 et 500 W. Un cinquième générateur RF réglé en puissance de 0 à 500 W permet de polariser le substrat sous une tension négative de 0 à -600 V environ. Les cibles et le substrat sont refroidis à l'eau de ville en circuit ouvert. La distance qui sépare les cibles de pulvérisation du porte-échantillon est de 8 cm. Le porte-substrat est motorisé : il peut être translaté verticalement et tourner sur lui-même avec une vitesse de rotation de 0 à 10 tr/mn. Il peut également être chauffé jusqu'à 500 °C par rayonnement infrarouge à l'aide de quatre lampes situées autour de ce dernier. La chaleur est transmise du porte-substrat au substrat par conduction. La température du substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé au voisinage de ce dernier. L'azote est introduit autour du substrat à travers un anneau concentrique. Pendant le dépôt, la pression de gaz est maintenue

constante en jouant sur l'ouverture de la vanne située entre l'enceinte du réacteur et la pompe turbo-moléculaire.

Le réacteur est muni d'un sas de transfert sous vide permettant de stocker jusqu'à 5 substrats sous vide secondaire avant de les introduire dans la chambre de dépôt. Le sas et la chambre de dépôt sont équipés de pompes primaires et secondaires permettant d'atteindre un vide résiduel respectivement de l'ordre de 10^7 mbar et 10^6 mbar. Les pressions obtenues dans le réacteur par les pompes primaire (10^3 à 10^1 mbar) et secondaire (10^1 à 10^9 mbar) sont mesurées respectivement à l'aide d'une jauge Pinari et d'une jauge Penning.

Le réacteur est équipé d'une source ionique qui permet de faire une préparation *in-situ* de la surface des substrats par bombardement ionique avant les dépôts.

Les cibles utilisées sont du carbone et du silicium pur à 99,99 %, de diamètre 2" (~5 cm) et d'épaisseur 0,2" (~0,5 cm). Les substrats utilisés sont du Si, du WC-Co (6 % de Co) et de l'InP. Les gaz utilisés sont Ar et N₂ de qualité Alphagaz 2 (99,9999 %) fournis par la société Air liquide.

V.2. Procédures pour la réalisation des dépôts

Avant introduction dans le réacteur, les substrats sont nettoyés à l'alcool dans un bac à ultrason. Après remise à la pression atmosphérique du sas avec de l'azote sec, les substrats sont introduits puis celui-ci est remis sous vide. Lorsque la pression résiduelle dans le sas est de l'ordre de 10^7 mbar le substrat à traiter est introduit dans la chambre. La surface du substrat est activée par un bombardement avec un faisceau d'ions argon pendant 10 mn. Avant de débiter la phase de dépôt, les gaz à utiliser (Ar et N₂) sont introduits dans la chambre à l'aide de débitmètre (de marque MKS, et de débit maximum 100 sccm). La vanne au-dessus de la pompe turbomoléculaire est ensuite réglée pour fixer la pression de travail désirée. Pour certains essais, le substrat sera polarisé et/ou chauffé si nécessaire. La rotation du porte-substrat est mise en marche (nous utilisons généralement 3 tr/mn). Les puissances sont ensuite appliquées sur les cibles pendant quelques minutes avec les caches en place afin de nettoyer les cibles. Les caches des cibles ainsi que celui du substrat sont ensuite retirés pour passer à la phase d'élaboration de la couche. Après le dépôt, l'échantillon est ensuite transféré dans le sas avant de le sortir lorsqu'il sera refroidi. L'enceinte de dépôts reste toujours sous vide.

V.3. Diagnostic par Spectroscopie optique d'émission d'un plasma N₂/Ar en PVD

Dans un premier temps, nous avons effectué des diagnostics par OES des plasmas afin d'analyser les espèces radiatives présentes au voisinage du substrat pendant le dépôt d'un film de SiCN.

La Figure V-2 présente un spectre OES typique obtenu (l'intensité est multipliée par 20) lors d'un dépôt de films de SiCN par DC-PVD dans un mélange gazeux N₂/Ar avec des cibles de carbone et de silicium. Celui-ci est comparé à un autre spectre obtenu par MPACVD dans un mélange gazeux N₂/Ar/CH₄. Pour le dépôt par PVD, la puissance appliquée sur la cible de carbone est de 400 W et celle sur la cible de silicium est de 10 W. Le débit d'argon sur chaque cible est de 5 sccm et le débit d'azote est de 60 sccm. L'observation par OES est faite au voisinage du substrat. Pour le plasma micro-onde N₂/CH₄, la puissance micro-onde est de 1000 W, la pression est de 50 mbar, le débit d'azote est de 49 sccm, le débit d'argon est de 10 sccm et le débit de méthane de 1 sccm.

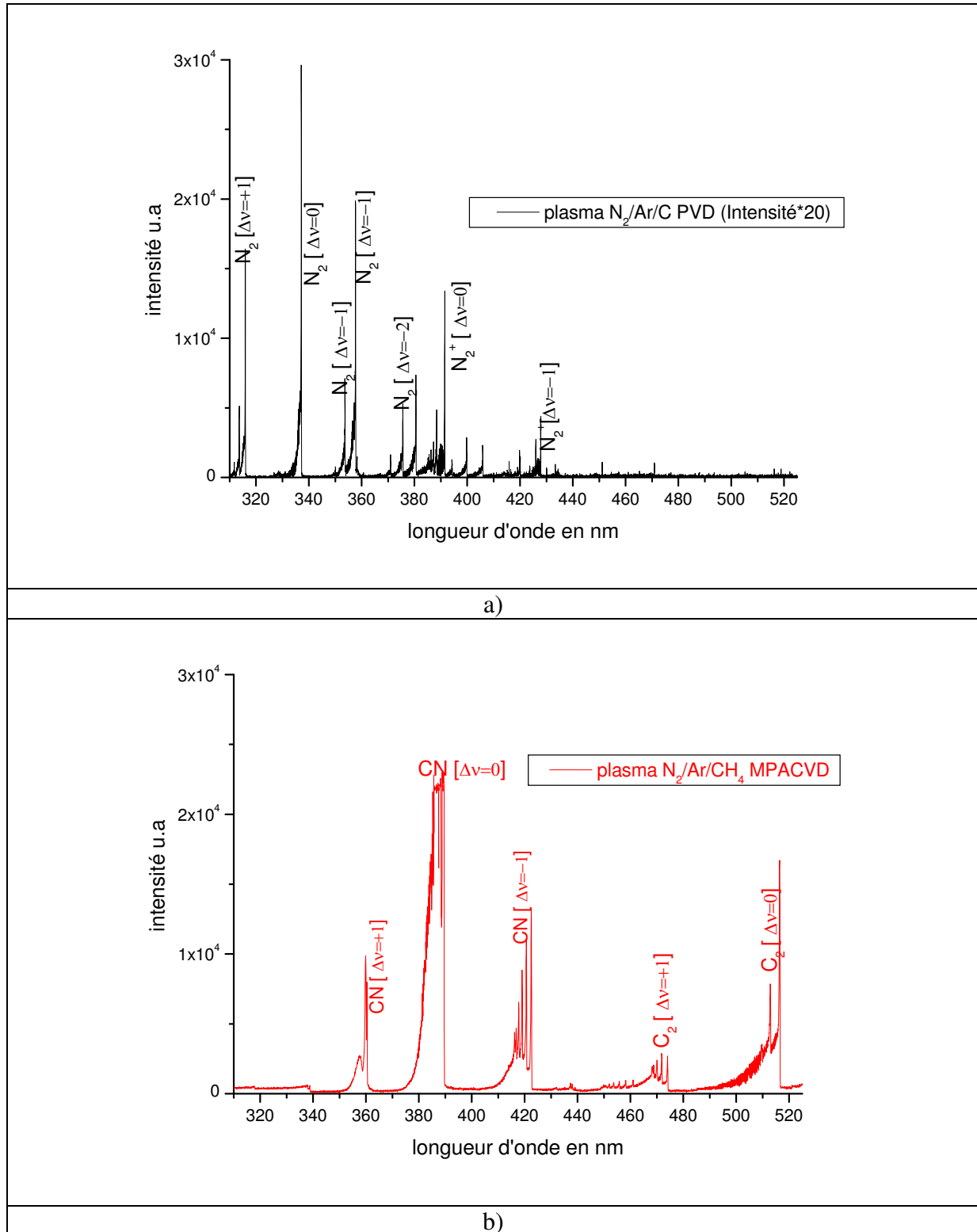


Figure V-2 : a) Spectre typique obtenu par OES au voisinage du substrat lors d'un dépôt PVD N₂/Ar) avec des cibles de carbone et de silicium, comparé à b) un spectre typique OES dans le cas d'un dépôt MPACVD N₂/Ar/CH₄ obtenu dans le § II.5.b.6. Les spectres sont tronqués (310-525 nm) pour n'observer que les espèces réactives.

Les spectres d'émission des deux types de plasma, présentés sur la Figure V-2, ne contiennent pas majoritairement les mêmes espèces. Le plasma DC-PVD dans le mélange

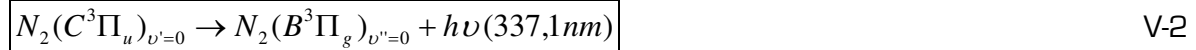
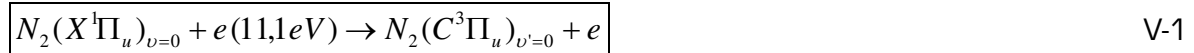
gazeux N_2/Ar contient principalement de l'azote moléculaire neutre [N_2 (317,93 nm) [$C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$, $\Delta v=+1$], N_2 (337,13 nm) [$C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$, $\Delta v=0$], N_2 (357,69 nm) [$C^3\Pi_u^+ \rightarrow B^3\Pi_g^+$, $\Delta v=-1$]] et ionisé [N_2^+ (391,44 nm) [$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_u^+$, $\Delta v=0$], N_2^+ (427,8 nm) [$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_u^+$, $\Delta v=-1$]] alors que pour le plasma micro-onde dans le mélange gazeux $N_2/Ar/CH_4$, les principaux radicaux formés à partir de la dissociation des molécules d'azote et de méthane sont CN (388,34 nm) et C_2 (516,52 nm).

Dans les conditions de décharge DC-PVD utilisées, le taux de dissociation de l'azote est très faible. Cela peut s'expliquer par le fait que l'azote est introduit au niveau du substrat et que ce dernier n'est pas polarisé pour cette expérience. Les seules sources d'azote (atomique, moléculaire, neutre ou ionisé, excité) proviennent des plasmas générés aux niveaux des cibles.

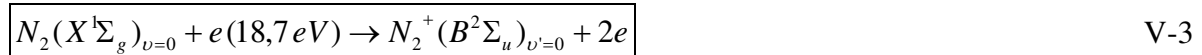
Par contre, le plasma micro-onde (dont les électrons possèdent une plus grande énergie par rapport à ceux du plasma DC-PVD) permet d'obtenir un taux de dissociation beaucoup plus élevé que celui qui est obtenu avec un plasma DC en PVD. Les atomes issus de ces dissociations alimentent la formation de radicaux à base de carbone et d'azote (CN, C_2 , CH...). D'après Boivin *et al.* [1], cela s'expliquerait par le fait que l'excitation électronique est plus importante lorsque l'énergie des électrons est faible, alors que la dissociation et l'ionisation l'emportent lorsque l'énergie des électrons est forte.

Dans le cas du plasma DC-PVD, les principales réactions intervenant dans les phénomènes de création, d'excitation et de désexcitation des espèces selon Gayyum *et al.* [2] sont les suivantes :

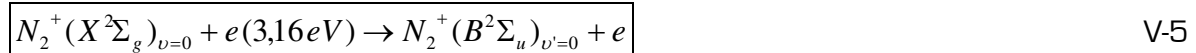
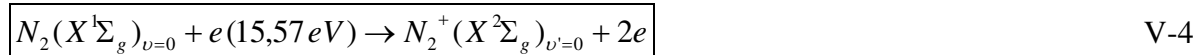
Pour le second état positif de l'azote, l'excitation électronique et la désexcitation se produisent comme suit :



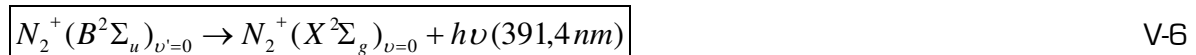
Pour le premier système négatif de l'ion azote moléculaire, deux cas peuvent se présenter :
Soit une ionisation et excitation directes



Soit une ionisation et excitation en deux étapes :



Dans les deux cas, la désexcitation de l'ion produit l'émission d'un photon selon la relation :



Nous avons effectué un suivi des intensités émises par les principales espèces émissives dans le plasma DC N_2/Ar en faisant varier le débit d'azote dans le réacteur de 10 à 100 sccm. Nous essayerons d'utiliser ensuite ces résultats pour trouver une relation entre les intensités émises par les radicaux azotés, le taux d'azote dans les films et les propriétés de ces derniers. Cette méthode a par exemple été utilisée par Vleck *et al.* [3],

pour établir des corrélations entre les intensités émises par les espèces de la décharge et les compositions chimiques des films.

La Figure V-3 reporte les résultats obtenus lors de l'expérience où nous avons fixé la puissance appliquée sur la cible de carbone à 400 W et celle de la cible de silicium à 150 W. Le débit d'argon sur chaque cible est de 10 sccm. La vanne de la pompe est réglée à chaque changement de débit d'azote pour que la pression de gaz soit maintenue à $2,5 \times 10^{-2}$ mbar. La température du substrat est de 200 °C. Sur la Figure V-3, nous présentons l'évolution des intensités émises par les espèces émissives présentes dans le plasma lorsque le débit d'azote varie. Nous avons également représenté les rapports des intensités émises par ces espèces en fonction du débit d'azote.

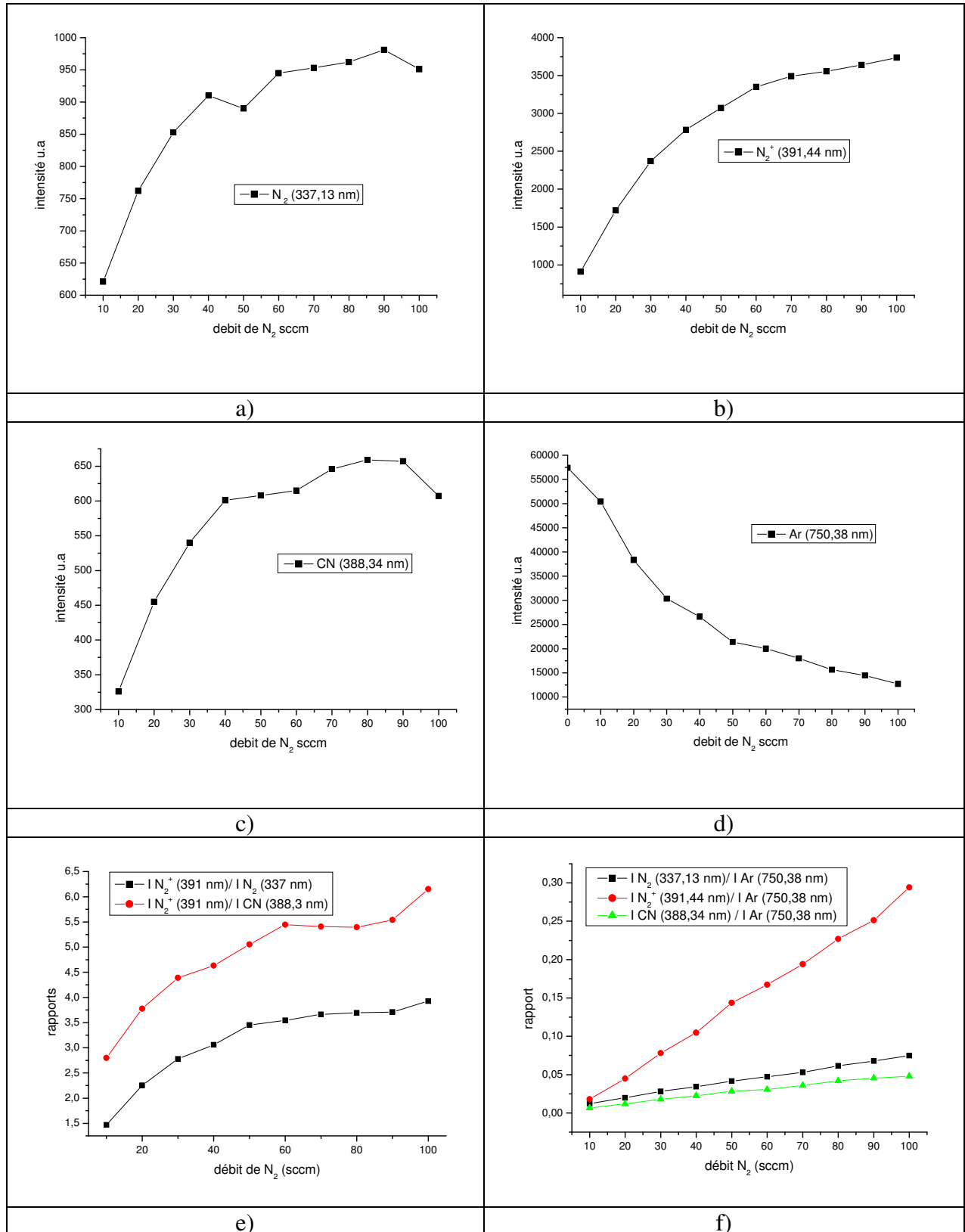


Figure V-3 : évolutions des intensités émises par les espèces majoritaires dans une décharge Ar/N₂ lors d'un dépôt de film par DC-PVD avec des cibles de carbone et de silicium, en fonction du débit d'azote dans le réacteur.

Les Figure V-3-a, b et c montrent une augmentation des intensités émises par les espèces réactives (N_2 , N_2^+ , CN) jusqu'à un débit d'azote de 40 sccm puis plutôt une stabilisation au dessus de ce débit alors que l'intensité émise par l'argon (Figure V-3-d) diminue lorsque le débit d'azote dans le réacteur augmente. Ces évolutions deviennent moins importantes à partir de 40 sccm de N_2 . Par ailleurs, les rapports des intensités de N_2^+/N_2 et N_2^+/CN (Figure V-3-e) augmentent avec le débit d'azote. Ces évolutions des rapports montrent que la production des espèces ionisées N_2^+ est plus importante que celles de CN et de N_2 neutres, lorsque le débit d'azote augmente. Cela peut être aussi dû au fait que la section efficace d'ionisation de N_2 est plus importante que la section efficace d'excitation de N_2 [2]. Par ailleurs, les rapports des intensités émises par les radicaux N_2 , N_2^+ , et CN avec celle émise par l'argon (Figure V-3-f) augmentent de façon linéaire en fonction du débit d'azote.

La pente de la droite est donnée par une relation de la forme :
$$\frac{I_M}{I_{Ar}} = AD_{N_2} \quad V-7$$

où I_M est l'intensité émise par l'espèce excitée M, $M = N_2$ (337,13 nm), N_2^+ (391,44 nm) ou CN (388,34 nm) et I_{Ar} est l'intensité émise par l'argon. A est la pente de la droite (en sccm⁻¹) et D_{N_2} est le débit d'azote (en sccm). La pente de cette droite (A) est dix fois plus importante dans le cas où $M = N_2^+$ que pour $M = N_2$ ou CN. Nous avons donc une meilleure ionisation de N_2 lorsque le débit d'azote augmente.

V.4. Synthèse et Caractérisation des films obtenus

V.4.a. Effet de la puissance appliquée sur les cibles

Dans un premier temps, nous avons étudié les vitesses de dépôt du carbone et du silicium par pulvérisation magnétron réactive DC dans le mélange gazeux Ar/ N_2 en fonction de la puissance appliquée sur chaque cible.

Pour cela, nous avons effectué des dépôts d'une durée de 30 minutes de films de CN_x , de SiN_x et de SiCN en faisant varier la puissance appliquée respectivement sur les cibles de carbone, de silicium et sur les deux cibles à la fois.

Pour cette étude, nous avons fixé la pression totale à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Le débit d'argon sur chaque cible est fixé à 5 sccm et le débit d'azote à 20 sccm. Ces paramètres ont été choisis afin de pouvoir amorcer les décharges puis de conserver les plasmas stables durant tout le temps du dépôt. Ces conditions de dépôt sont proches de celles qui sont utilisées par Fernandez *et al.* [4].

Cette étude va ensuite nous permettre de réaliser des films avec des stœchiométries bien précises et des épaisseurs contrôlées. Par le biais de cette étude, nous pourrons aussi faire des commentaires sur les taux de pulvérisation des cibles de Si et de C en condition réactive N_2/Ar . Le taux de pulvérisation d'une cible est défini comme étant le rapport du nombre d'atomes pulvérisés par le nombre d'ions incidents. Ce taux de pulvérisation dépend de la capacité de la cible à émettre des électrons secondaires pour l'entretien du plasma mais aussi du rapport de masse M_i/M_c (M_i la masse de l'ion et M_c la masse de l'atome cible). Cette efficacité de pulvérisation dépend également de l'énergie des ions et donc de la puissance appliquée sur la cible. Sur la Figure V-4, nous présentons les vitesses de dépôt des films de SiN_x et de CN_x en fonction de la puissance appliquée séparément sur chaque cible.

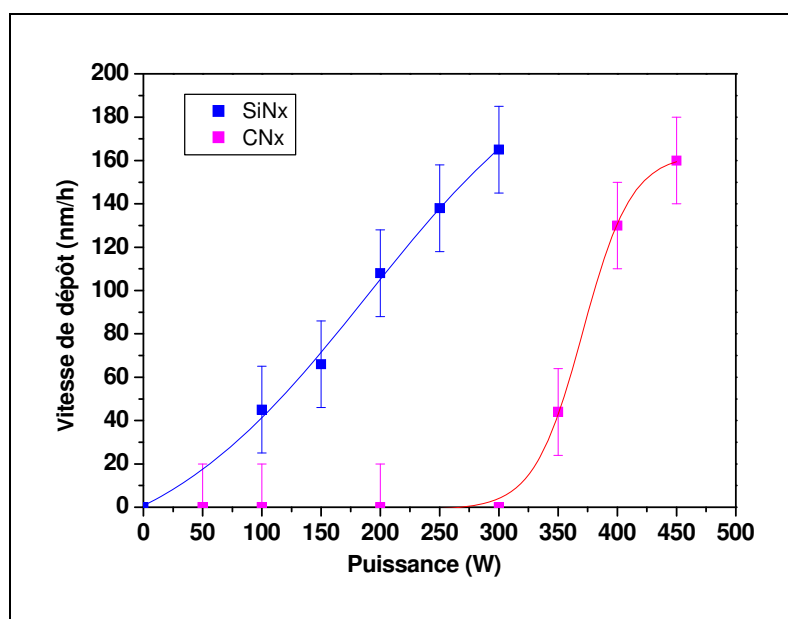


Figure V-4 : Vitesses de dépôt des films de SiN_x et CN_x , déposés par pulvérisation magnétron réactive en fonction de la puissance appliquée sur les cibles de carbone et de silicium. Les mesures des épaisseurs sont effectuées par profilométrie.

La Figure V-4 montre que la vitesse de dépôt de SiN_x augmente de manière quasi-linéaire avec la puissance appliquée sur la cible de silicium. Pour le dépôt de CN_x , nous constatons qu'il y a une puissance seuil en dessous de laquelle aucun dépôt de film n'est obtenu à la surface du substrat. Cette puissance minimale est d'environ 300 W. Au-delà de cette valeur, la vitesse de dépôt augmente très vite en fonction de la puissance.

Nous avons également réalisé des films de SiCN par co-dépôt en fixant la puissance appliquée sur la cible de silicium et en faisant varier celle qui est appliquée sur la cible de carbone. Nous avons alors comparé la vitesse de dépôt de ces films à celles des films qui seraient obtenus par extrapolation à partir des vitesses de dépôt du film de SiN_x et celle de CN_x obtenus indépendamment. La Figure V-5 présente les vitesses de dépôts expérimentales et extrapolées des films de SiCN en fonction de la puissance appliquée sur la cible de carbone en fixant celle du silicium à 200 W.

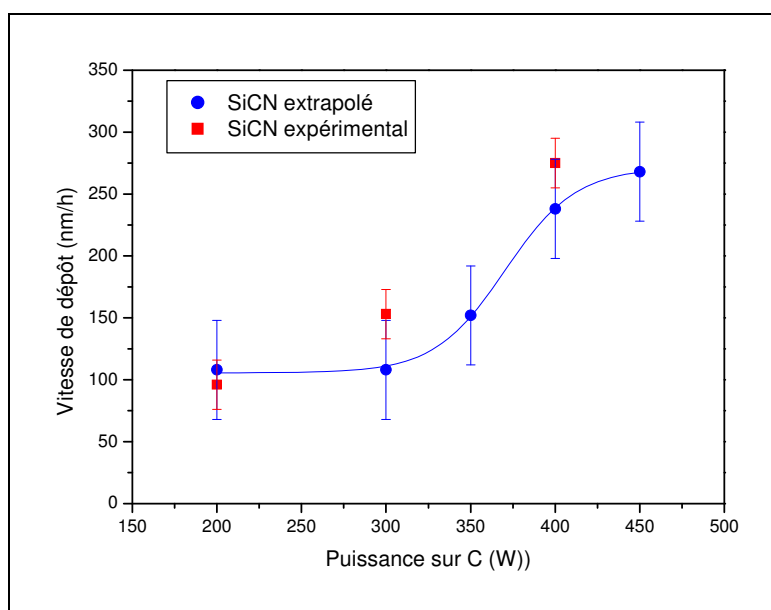


Figure V-5 : Vitesses de dépôt expérimentales et extrapolées (vitesse extrapolée= vitesse de dépôt de SiN_x + vitesse de dépôt de CN_x) des films de SiCN, en fonction de la puissance appliquée sur la cible de carbone pour une puissance de 200 W appliquée sur la cible de silicium. Les mesures d'épaisseur sont faites par profilométrie.

Il apparaît sur cette figure que pour une puissance de 200 W sur la cible de carbone, la vitesse expérimentale de dépôt de SiCN est équivalente à la vitesse extrapolée [somme des vitesses de CN_x et de SiN_x prises individuellement]. Par contre, pour une puissance appliquée sur la cible de carbone supérieure ou égale à 300 W, la vitesse de dépôt expérimentale des films de SiCN devient plus importante que la vitesse de dépôt extrapolée de SiCN. Le Tableau V-1 donne la composition chimique obtenue par EDXS d'un film de SiCN obtenu avec une puissance sur la cible de carbone de 300 W et de 200 W, pour la cible de silicium.

Le débit d'azote est de 20 sccm et celui de l'argon est de 5 sccm sur chaque cible. La pression est de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Elément	Composition (% at.)
Si	32
C	49
N	16
O	3

Tableau V-1 : Composition chimique d'un film de SiCN obtenue par EDXS (puissance sur la cible de carbone= 300 W, puissance sur la cible de silicium=200 W)

Bien que la puissance seuil de la cible de carbone [observée sur la Figure V-4] ne soit pas atteinte, la composition chimique obtenue par EDXS (Tableau V-1) du film de SiCN réalisé avec 300 W sur la cible de carbone montre que ce film reporte une importante quantité de carbone. En effet, dans le cadre du dépôt de CN_x , nous n'avons pas obtenu de dépôt avec cette puissance appliquée sur le carbone.

Cette impossibilité de déposer un film de CN_x dans notre réacteur pour une puissance appliquée sur la cible de carbone inférieure à 300 W est probablement liée au processus de transport de la vapeur de carbone émise depuis la source de pulvérisation. Il est probable que les atomes de carbone pulvérisés réagissent avec l'azote pour donner des composés volatiles dont une grande majorité est évacuée sous l'effet du pompage. La

présence du silicium pourrait donc contribuer à la formation de clusters (à base de carbone, de silicium et d'azote) plus lourds, plus stables avec des énergies cinétiques supérieures et donc plus difficiles à pomper. Une autre explication pourrait être le fait que pour des faibles puissances appliquées sur la cible de carbone, la gravure du film par l'azote atomique soit prépondérante au dépôt.

Les films réalisés ont été caractérisés par FTIR afin de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les films. Nous avons analysé dans un premier temps, les films de SiN_x et de CN_x afin de pouvoir identifier les liaisons de type Si-N (contenues uniquement dans les films de SiN_x) et de type C-N (contenues uniquement dans les films de CN_x). Ces spectres sont comparés à celui d'un film de SiCN afin de déterminer les positions des liaisons de type Si-N et C-N présentes dans les films de SiCN.

Le Tableau V-2 donne les paramètres d'élaboration des films de SiN_x, CN_x et SiCN qui sont analysés par FTIR et présentés sur la Figure V-6.

	Puissance sur Si (W)	Débit d'Ar (sccm)	Puissance sur C (W)	Débit d'Ar (sccm)	Débit de N ₂ (sccm)	Epaisseur du film (nm)
SiN _x	200	5			20	54
CN _x			400	5	20	130
SiCN	200	5	400	5	60	159

Tableau V-2 : Paramètres de dépôt des films de SiN_x, de CN_x et de SiCN sans chauffage extérieur ni polarisation du substrat.

Sur la Figure V-6, nous avons indexé les pics contenus dans les spectres obtenus par FTIR pour des films de SiN_x, de CN_x et de SiCN.

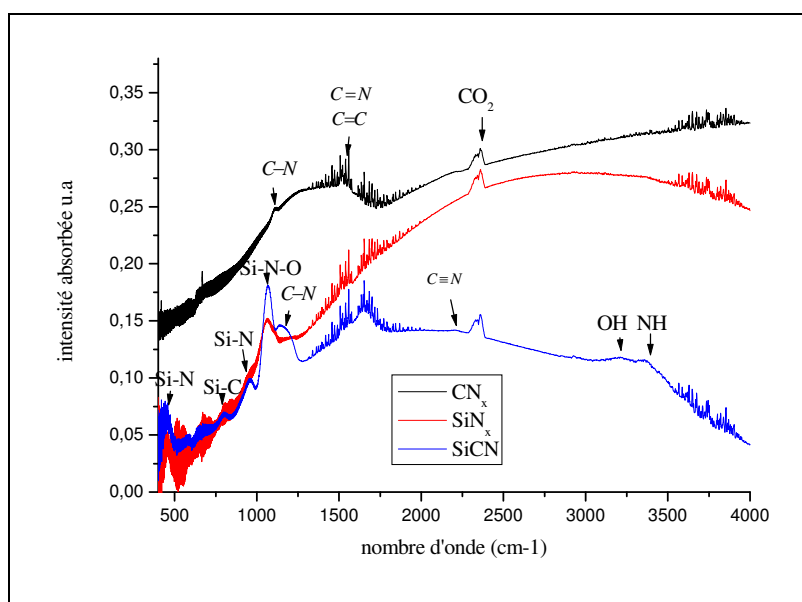


Figure V-6 : Spectres obtenus par FTIR des films de SiN_x, CN_x et SiCN

Les liaisons ont été attribuées aux nombres d'onde sur les spectres de la Figure V-6 en tenant compte des résultats de la littérature cités en référence dans la dernière colonne du Tableau V-3.

Nombre d'onde	Type de liaison	références
3347	N-H	[5,6]
3225	O-H	
2360	CO ₂	[7]
2293-2193	C≡N	[6-9]
1627-1560	C=N	[5,6,7,9,]
1155	C-N	[10,11]
964,1096	Si-N, Si-N-O	[8,10,14,]
794	Si-C	[10,14,15]
458	Si-N	[8]

Tableau V-3 : liaisons chimiques présentes dans un film typique de SiCN

Les liaisons chimiques observées dans le film de SiCN et recensées dans le Tableau V-3 correspondent à celles qui sont obtenues dans les mêmes types de films dans la littérature (voir Tableau A 10 et Tableau A **II** en annexe 4.c).

Par ailleurs, nous pouvons distinguer sur la Figure V-6, les liaisons chimiques typiques Si-N présentes uniquement dans le film de SiN_x et les liaisons C-N observables uniquement sur les spectres correspondant au film de CN_x. Les liaisons de type Si-C ne sont présentes que dans le film de SiCN. La liaison située à 2360 cm⁻¹ correspond au CO₂ contenu dans l'air dans la chambre, puisque les analyses par FTIR ne se réalisent pas sous-vide [7]. La présence des liaisons O-H et N-H dans les films, majoritairement dans celui de SiCN est due à l'exposition à l'air (humidité) après le dépôt. La forte quantité de ces liaisons dans les films de SiCN par rapport aux films de CN_x et SiN_x montrent la facilité d'oxydation des films de SiCN comme Ramos *et al.* [16] l'ont observé. Dans les films de SiCN, nous observons un décalage du nombre d'onde correspondant à la liaison double C=N vers les forts nombres d'onde par rapport au nombre d'onde correspondant à la même liaison dans le film de CN_x. Il passe de ≈1530 cm⁻¹ dans le film de CN_x à ≈1630 cm⁻¹ dans le film de SiCN. Cela s'explique probablement par la liaison de C-N à l'oxygène dans les films de SiCN.

V.4.b. Effet de la polarisation du substrat

Pour étudier l'effet de la polarisation du substrat, nous avons réalisé des dépôts de films en pulvérisant les cibles de carbone et de silicium respectivement avec une puissance de 400 W et 200 W. Le débit d'argon sur chaque cible est de 5 sccm et celui de l'azote est de 20 sccm. Le substrat n'est pas chauffé, néanmoins, pendant la durée du dépôt, sa température augmente (de 24 à ≈200°C pour certaines conditions de dépôt) au cours du dépôt, simplement, du fait du bombardement par des espèces du plasma créée au voisinage du substrat et de la condensation de la matière. Nous avons réalisé des films en faisant varier la tension de polarisation de 0 à -524 V. La Figure V-7 présente la vitesse de dépôt de ces films en fonction de la tension de polarisation du substrat.

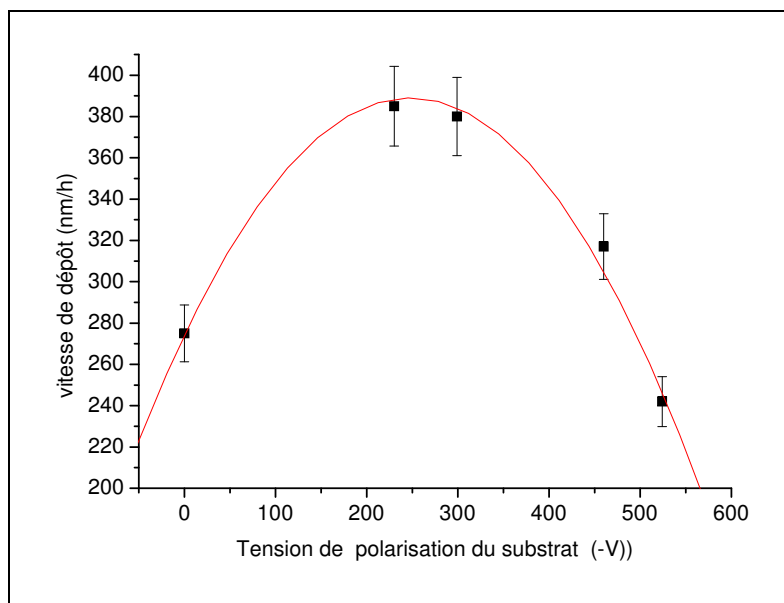


Figure V-7 : Vitesses de dépôt (mesurée par profilométrie) des films de SiCN en fonction de la tension de polarisation du substrat.

La Figure V-7 montre que lorsque la tension de polarisation augmente, la vitesse de dépôt augmente pour passer par un maximum entre -200 et -300 V et diminue ensuite. La polarisation du substrat avec l'arrivée de l'azote au voisinage du substrat permet de créer un second plasma riche en azote. Cette polarisation du substrat doit favoriser la réaction entre l'azote et les atomes ou groupes d'atomes condensés. Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt jusqu'à une valeur autour de -230 V. Par contre, au-delà de cette valeur, le bombardement du film par les ions suffisamment énergétiques devient prépondérant et on assiste à une repulvérisation du dépôt en croissance. La composition chimique des films obtenus pour différentes tensions de polarisation est donnée dans le tableau V-4.

	0 (-V)	230 (-V)	299 (-V)	460 (-V)	524 (-V)
élément	At %	At %	At %	At %	At %
C	27	46	40	40	44
N	24	38	34	34	37
O	27	5	5	7	6
Si	23	12	21	18	13

Tableau V-4 : Composition chimique des films obtenue par EDSX en fonction de la puissance de polarisation du substrat.

Le taux d'oxygène dans le film réalisé sans polarisation du substrat est beaucoup plus élevé par rapport à ceux des films réalisés avec polarisation du substrat. Cette présence d'oxygène est probablement due à l'oxydation après le dépôt, qui est plus importante pour le film non polarisé. En effet, ce dernier est moins dense que les films obtenus avec polarisation.

Par ailleurs, quelle que soit la tension de polarisation, les taux d'azote et de carbone dans les films réalisés avec un substrat polarisé sont plus importants que ceux des films réalisés sans polarisation de substrat.

Nous n'observons pas de variation importante au niveau de la composition chimique des films lorsque la tension de polarisation varie entre -230 et -524 V. Les taux de carbone et d'azote sont trois fois plus importants que celui du silicium, lorsque le substrat est polarisé.

En effet, les éléments légers, le carbone et l'azote s'incorporent plus facilement dans le film que le silicium sous l'effet de la polarisation. La présence de cette seconde décharge au voisinage du porte-substrat, sous l'effet de la polarisation, doit favoriser la nitruration du carbone et du silicium.

Dans le § V.3, nous avons observé l'abondance des espèces ioniques N_2^+ dans le plasma DC-PVD avec le mélange gazeux Ar/ N_2 . Ces espèces attirées sur le film sous l'effet de la polarisation favorisent l'augmentation du taux d'azote dans le film.

Sur la Figure V-8, nous avons représenté les spectres obtenus par FTIR de deux films réalisés l'un avec et l'autre sans polarisation du substrat.

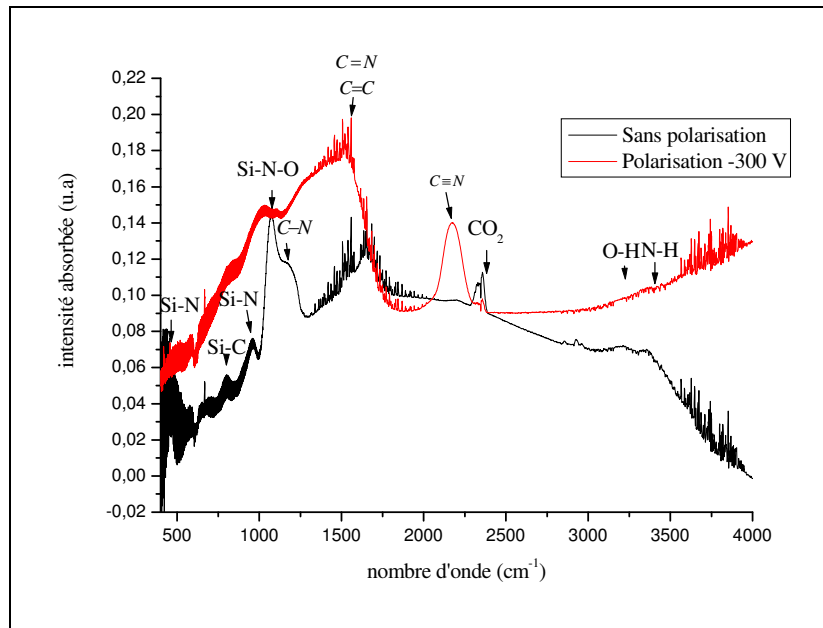


Figure V-8 : Spectres obtenus par FTIR des films réalisés l'un avec polarisation du substrat à -300 V et l'autre sans polarisation du substrat.

La Figure V-8 montre clairement une augmentation considérable du nombre de liaisons triple de C-N dans le film lorsque le substrat est polarisé par rapport au cas où le substrat n'est pas polarisé. Cela s'explique par la forte incorporation des éléments légers (N et C) observée dans la composition chimique. L'augmentation des liaisons triples favoriserait probablement l'augmentation de la dureté des films puisque d'après Mutsukura *et al.* [7], l'énergie de la liaison simple [C-N] est de 69 Kcal/mol (2,96 eV), celle de la liaison double [C=N] est de 147 Kcal (6,32 eV) alors que celle de la liaison triple [C≡N] est de 207 Kcal (8,9 eV). Chabuci *et al.* [17] ont confirmé l'augmentation de la dureté dans le cas des films de CN_x avec l'augmentation du nombre de liaisons C≡N [située à 2190 cm^{-1}]. Ils ont également observé une augmentation du taux d'azote dans les films liée à cette augmentation des liaisons C≡N. Tessier *et al.* [18] ont également justifié cette augmentation du nombre de liaisons C≡N par l'augmentation du taux d'azote dans les films. La Figure V-8 montre que le nombre de liaisons C=N augmente également, par contre le nombre de liaisons Si-N diminue avec la polarisation du substrat. Les liaisons de type C-N sont donc favorisées au détriment des liaisons de type Si-N lorsque le substrat est polarisé.

Le décalage du pic de la liaison C=N, normalement situé vers 1630 cm^{-1} dans le SiCN sans polarisation, vers 1530 cm^{-1} avec la polarisation montre que le film tend probablement vers les propriétés des films de CN_x lorsqu'il est polarisé. En effet, cette liaison a été observée autour de 1530 cm^{-1} dans le film de CN_x (Figure V-6). Cela s'explique également par l'absence de contamination de ces liaisons par l'oxygène lorsque le film est déposé avec polarisation du substrat. Le nombre de liaisons liées à la présence de l'oxygène (CO_2 , OH)

due à l'absorption de l'eau après exposition des échantillons à l'air est lui aussi réduit grâce à la densification des films sous l'effet de la polarisation. Ceci confirme le faible taux d'oxygène dans les films réalisés avec polarisation du substrat par rapport aux films réalisés sans polarisation (voir tableau V-4). Cette diminution de l'incorporation d'oxygène grâce à de la densification des films a également été observée par Xie *et al.* [8].

V.4.c. Effet de la température du substrat

Dans ce paragraphe, nous étudions l'effet de la température du substrat sur la vitesse de dépôt la structure et les liaisons chimiques dans les films de SiCN. Pour cette étude, nous avons fait varier la température du substrat de 100 à 450 °C, les cibles de carbone et de silicium étant pulvérisées respectivement avec une puissance de 400 W et 200 W, le débit d'argon sur chaque cible étant fixé à 5 sccm et le débit d'azote à 20 sccm. Cette étude a été menée sans appliquer de tension de polarisation sur le substrat. La Figure V-9 présente la vitesse de dépôt des films.

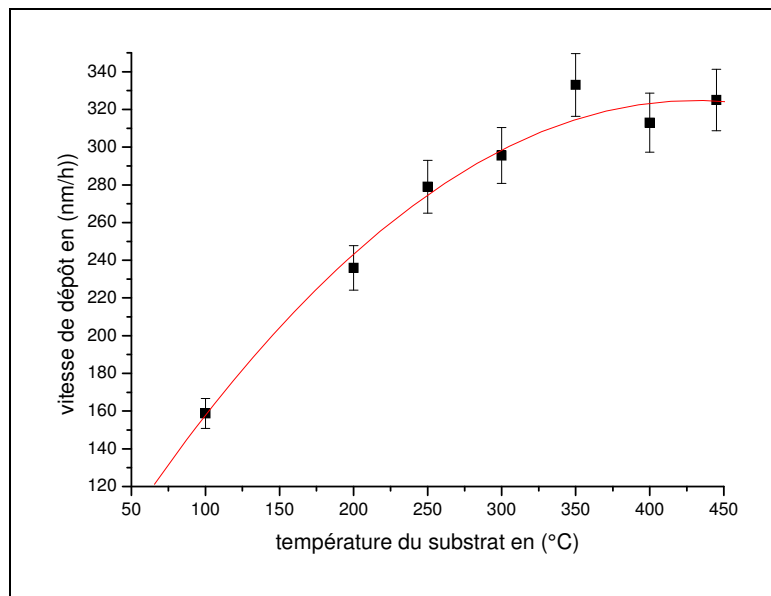


Figure V-9 : Vitesse de dépôt (mesurée par profilométrie) des films de SiCN en fonction de la température du substrat.

La Figure V-9 montre que la vitesse de dépôt des films de SiCN augmente lorsqu'on augmente la température du substrat. Cette augmentation de vitesse de dépôt a également été observée par Xie *et al.* [8]. Cela est probablement dû au fait que les réactions chimiques et la mobilité des espèces au niveau du substrat sont favorisées à haute température. Ce comportement est différent de celui observé par Zheng *et al.* [19], Broitman *et al.* [20] et Therasse *et al.* [21], lors des dépôts de films de CN_x. Zhend *et al.* ont réalisé des dépôts de CN_x avec une cible de carbone en faisant varier la pression d'azote de 2,5 à 10 mtorr et la température du substrat de 100 à 500 °C. Ils ont observé par exemple dans le cas des dépôts sur SiO₂, une diminution de la vitesse de dépôt de 285 à 185 nm/h et du taux d'azote dans les films de 30 à 20 % lorsque la température du substrat passe de 100 à 500 °C.

Hellgren *et al.* [22] ont observé une diffusion de l'azote en surface pour former des espèces volatiles dans le cas des films de CN_x. La présence du silicium dans notre cas pourrait donc jouer un rôle sur les mécanismes de croissance des films de SiCN en augmentant la réactivité de l'azote avec le silicium. Le silicium empêche probablement la diffusion de

l'azote en surface pour former ces espèces volatiles responsables de la gravure chimique des films.

La Figure V-10 présente des micrographies obtenues par TEM en coupe transverse de quelques films réalisés pour différentes températures du substrat.

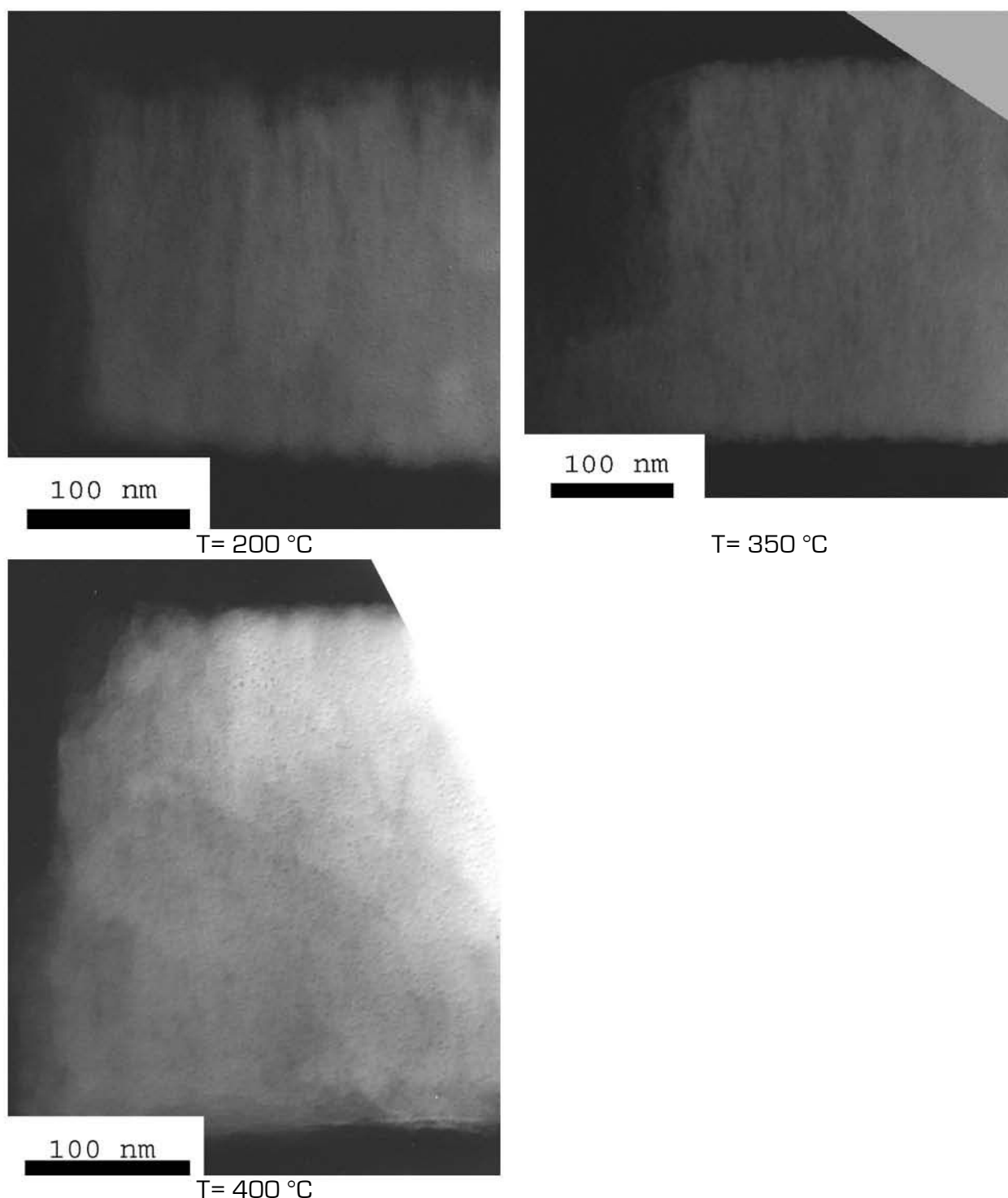


Figure V-10: Micrographies obtenues par TEM en coupe transverse des films réalisés à différentes températures.

Nous pouvons constater sur la Figure V-10 que les films passent d'une structure colonnaire à une structure beaucoup plus dense lorsque la température du substrat

augmente. Cette densification du film peut contribuer à l'augmentation de sa dureté. Sarangi *et al.* [23,24] ont d'ailleurs montré que la dureté des films réalisés dans leurs cas par filaments chauds augmente d'un facteur 3 lorsque la température du substrat augmente de 50 à 650 °C.

Sur la Figure V-11, nous avons présenté les spectres obtenus par FTIR de deux échantillons réalisés, l'un sans chauffage du substrat et l'autre avec chauffage du substrat à 400 °C.

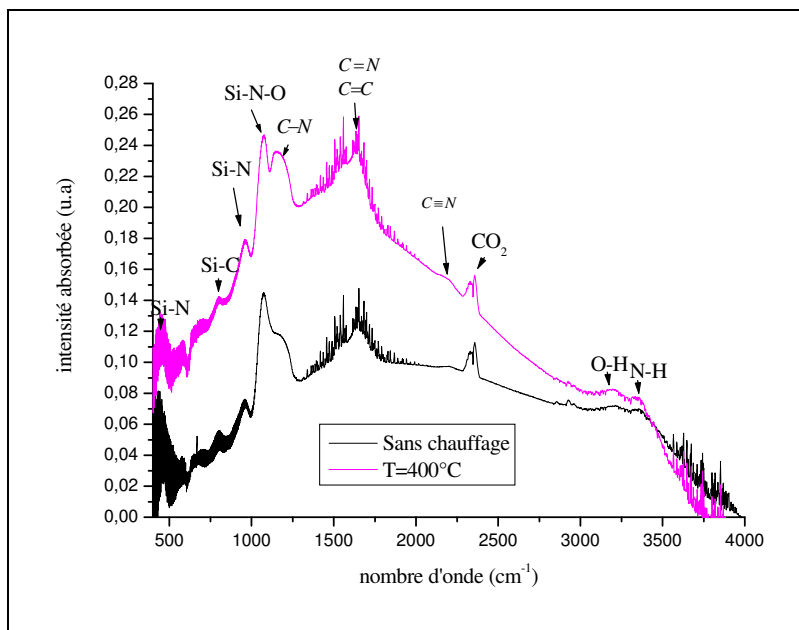


Figure V-11 : Spectres obtenus par FTIR de deux films réalisés l'un sans chauffage externe et l'autre avec chauffage du substrat à 400 °C.

La Figure V-11 montre une légère augmentation du nombre de liaisons C-N et C=N situées respectivement autour de 1160 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} lorsque le film est déposé à 400 °C, par rapport à un film réalisé sans chauffage externe du substrat.

V.4.d. Effet du pourcentage d'azote introduit en phase réactive

V.4.d.1 : Effet de l'azote lorsque le substrat n'est ni polarisé ni chauffé

Nous avons fait varier le débit d'azote en maintenant tous les autres paramètres constants. Pour cette étude, les cibles de carbone et de silicium sont pulvérisées respectivement avec une puissance de 400 W et de 200 W. Le débit d'argon sur chaque cible est de 5 sccm. Le substrat n'est ni polarisé ni chauffé. La Figure V-12 présente la vitesse de dépôt des films en fonction du débit d'azote dans le réacteur.

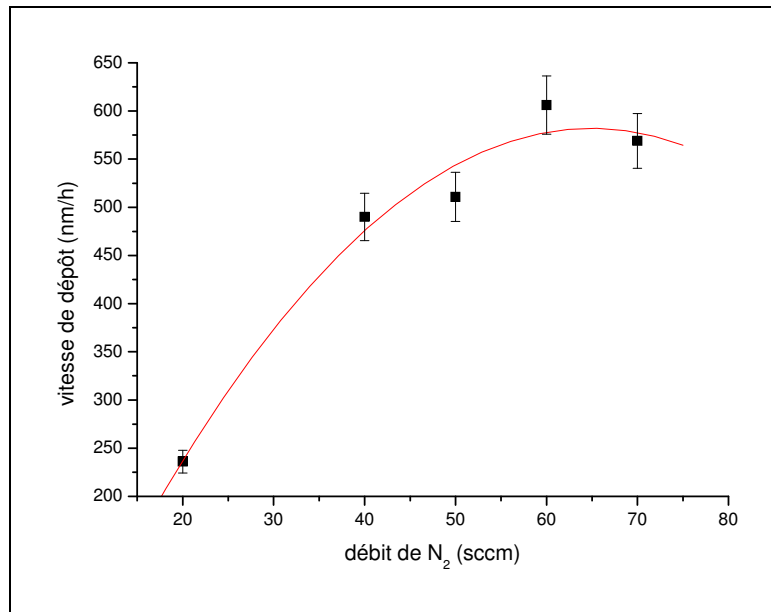


Figure V-12 : Vitesse de dépôt obtenue par profilométrie des films de SiCN en fonction du débit d'azote dans le réacteur.

La Figure V-12 montre que la vitesse de dépôt des films de SiCN augmente lorsqu'on augmente le débit d'azote dans le réacteur. Cela est probablement dû à l'augmentation du taux de pulvérisation du carbone avec le débit d'azote, comme l'ont observé d'autres auteurs [25-27]. Ces derniers ont montré que la réactivité de l'azote avec le carbone de la cible faciliterait sa pulvérisation.

D'après Ricard [28], l'ionisation de l'argon peut se faire de deux manières :

Soit par ionisation directe :



Soit par passage à un état métastable :



A faible pression, ce qui est le cas dans notre décharge, c'est la réaction de la relation V-2 qui domine. Pour l'azote, l'énergie seuil de cette réaction est de 15,7 eV. La première ionisation de l'azote nécessite 14,53 eV, valeur légèrement inférieure à celle de l'argon. Même si la masse atomique de l'argon est largement supérieure à celle de l'azote, la part des ions N₂⁺ dans le processus de pulvérisation peut être non négligeable. Par ailleurs, d'après Liu *et al.* [29], l'ajout de l'argon dans un plasma d'azote favorise la dissociation mais aussi l'ionisation de l'azote. La vitesse de dépôt pourrait donc augmenter quand on augmente le pourcentage de N₂ puisque N₂⁺ participe à la pulvérisation de la cible de carbone.

Cet effet bénéfique de l'azote avec les cibles de carbone est contraire aux observations faites dans le cadre des dépôts réactifs avec des cibles métalliques. En effet lors des dépôts de nitrure métalliques, l'augmentation de la quantité d'azote entraîne une nitruration de la cible (en formant des métalloïdes) et rend la pulvérisation de cette dernière beaucoup plus difficile. Cela conduit à une diminution brutale de la vitesse de dépôt des films dès que la cible est nitrurée comme le montre Lamni [30] dans le cadre de ces travaux de thèse.

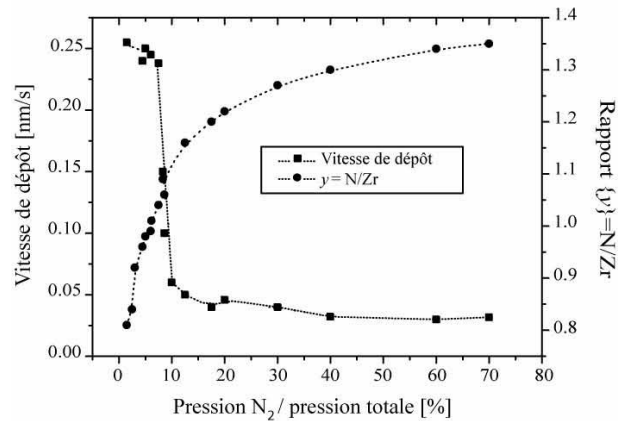


Figure V-13 : Vitesse de dépôt et taux d'azote dans les films de ZrN en fonction du pourcentage d'azote selon Lamni [29]

Il montre sur la Figure V-13, que cette contamination peut réduire la vitesse de dépôt d'un facteur 10 dans le cas des dépôts métalliques. En effet, le rendement de pulvérisation dépend de l'énergie de surface. Par exemple l'énergie de surface du Ti passe de 4,85 eV pour le titane pur à 13,2 eV pour le nitrure de titane. La nitruration des cibles métalliques entraîne une augmentation de leurs énergies de surface et diminue donc leur rendement de pulvérisation.

Par ailleurs, la Figure V-14 présente la tension appliquée et le courant relevé au niveau de la cible de carbone au cours de son utilisation. Cette cible a servi à réaliser des films de SiCN dans un environnement N₂/Ar.

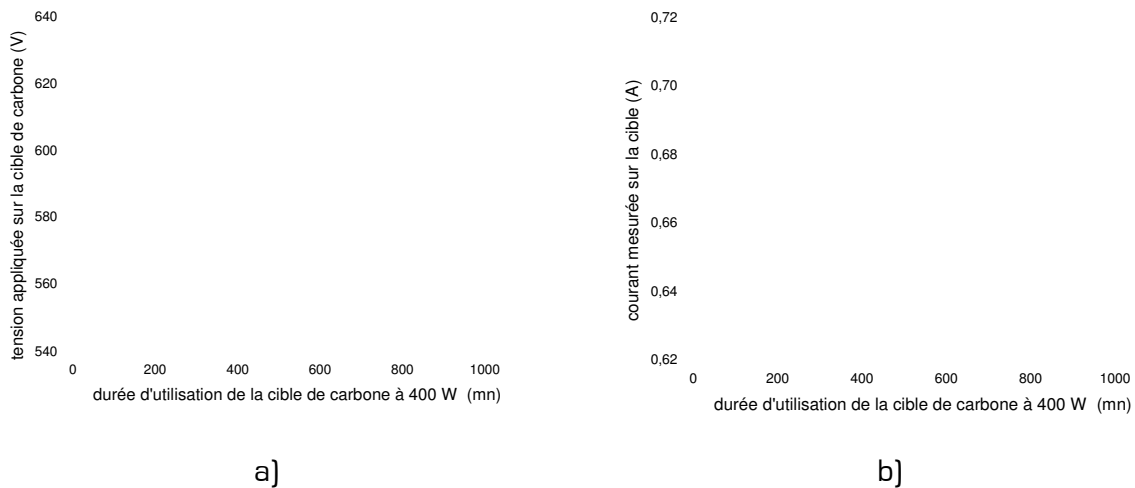


Figure V-14 : Evolution a) de la tension appliquée et b) du courant mesuré sur la cible de carbone pour une puissance de 400 W en fonction de la durée d'utilisation.

On peut voir sur cette figure que la tension nécessaire pour conserver la même puissance de 400 W appliquée sur la cible de carbone diminue alors que le courant mesuré augmente au fur et à mesure que la cible est utilisée. La cible se nitrurant d'avantage durant son temps de fonctionnement, la diminution de la tension appliquée au cours de son utilisation prouve que la cible devient de plus en plus facile à pulvériser. L'augmentation du courant est la résultante d'une augmentation du flux d'ions à la surface de la cible de carbone.

L'augmentation de la vitesse de dépôt des films avec le débit d'azote pourrait donc être due à une diminution de l'énergie de surface de la cible de carbone lorsque cette dernière est nitrurée. Tessier et al [31] ont également proposé une augmentation du taux de pulvérisation de la cible de carbone due à la réduction de l'énergie de cohésion comme étant l'une des raisons de l'augmentation de la vitesse de dépôt des films de CN.

Nous avons réalisé des analyses de morphologie générale sur quelques films. Les figures Figure V-15 et Figure V-16 présentent les micrographies obtenues respectivement par SEM et par TEM pour deux films réalisés avec deux débits d'azote différents.

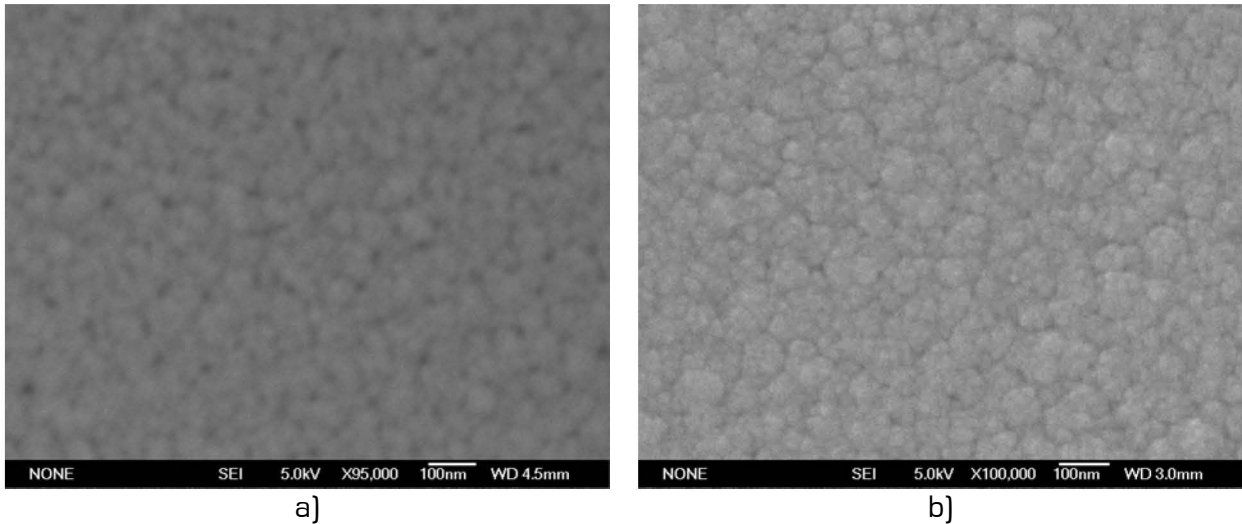


Figure V-15 : Images obtenues par SEM des films de SiCN déposé à a) 20 sccm de N_2 et b) 60 sccm de N_2 .

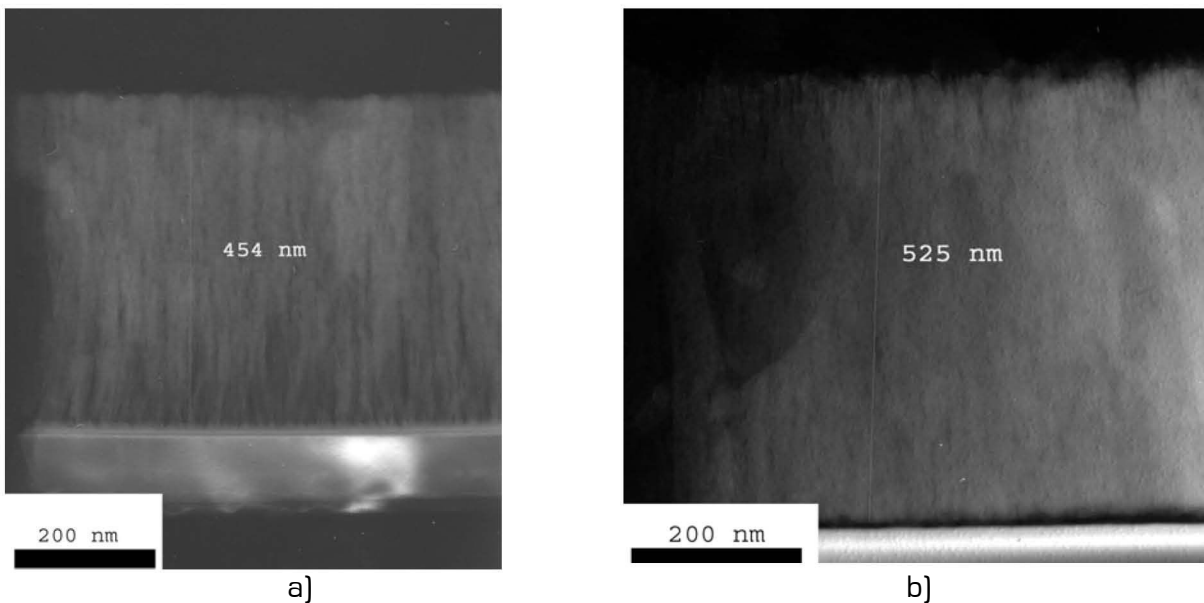


Figure V-16 : Images obtenues par TEM en coupe transverse des films de SiCN déposés pour a) 20 sccm d'azote et b) 60 sccm d'azote

Les images obtenues par SEM (Figure V-15) et par TEM (Figure V-16) en coupe transverse montrent que les films obtenus ont une structure colonnaire. Lorsque l'on passe d'un débit de 20 sccm de N_2 à 60 sccm, on observe une diminution de la taille des colonnes pour s'approcher d'une structure fibreuse.

que les films obtenus ont une structure colonnaire, lorsque l'on passe d'un débit de 20 sccm de N_2 à 60 sccm, on observe une diminution de la taille des colonnes pour s'approcher d'une structure fibreuse, légèrement plus dense.

La quantité d'azote introduite en phase réactive intervient principalement sur la vitesse de dépôt et la densité des films lorsque le substrat n'est ni chauffé, ni polarisé.

Sur la Figure V-17, nous présentons les spectres obtenus par FTIR des films réalisés en faisant varier le débit d'azote lorsque le substrat n'est ni polarisé ni chauffé.

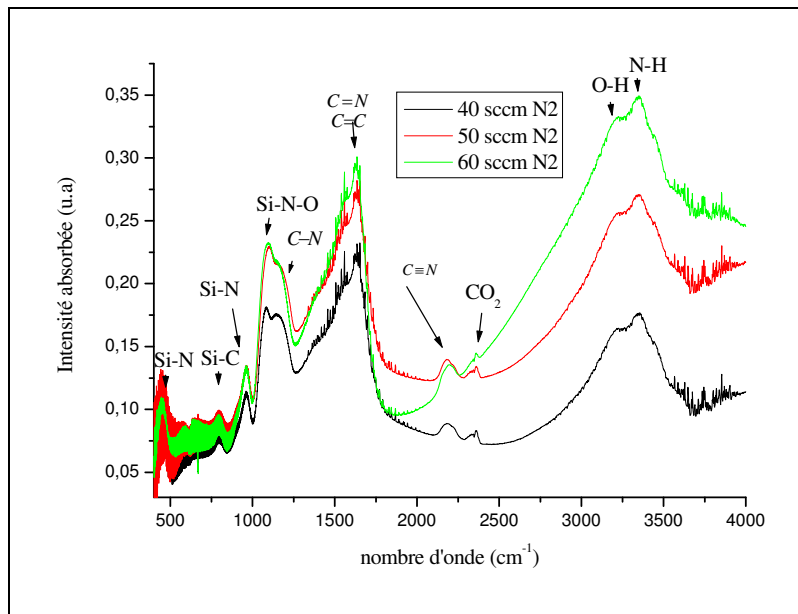


Figure V-17 : Spectres obtenus par FTIR des films réalisés en faisant varier le débit d'azote. Le substrat n'est ni polarisé ni chauffé.

Nous observons sur la Figure V-17 que sans chauffage ni polarisation du substrat les liaisons de type C=N et C-N sont dominantes dans les films par rapport aux liaisons C≡N. Il n'y a pas d'évolution considérable au niveau du nombre de ces liaisons lorsque le débit d'azote augmente.

V.4.d.2 : Effet de l'azote lorsque le substrat n'est pas polarisé mais chauffé par une source extérieure.

La Figure V-18 présente les spectres obtenus par FTIR pour des films déposés en faisant varier le débit d'azote dans le réacteur. Le substrat n'est pas polarisé mais chauffé à 400 °C.

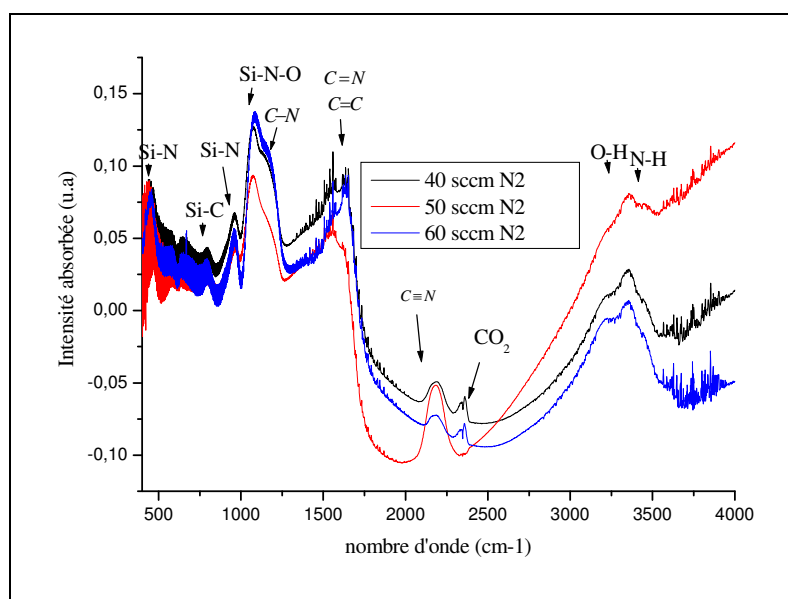


Figure V-18 : Spectres obtenus par FTIR pour des films réalisés en faisant varier le débit d'azote. Le substrat est chauffé à 400 °C, sans polarisation.

La Figure V-18 montre que les liaisons de type Si-N sont plus importantes par rapport aux liaisons de type C-N lorsque le substrat est chauffé. Cependant, l'augmentation du débit d'azote dans le mélange gazeux ne semble pas modifier véritablement la structure du film dans ce cas. Par contre l'abondance des liaisons N-H et O-H montre que l'absorption d'eau après exposition à l'air est très importante pour ces films.

V.4.d.3 : Effet de l'azote lorsque le substrat est polarisé sans chauffage extérieur

Nous avons réalisé une série de films dans les mêmes conditions que précédemment mais avec le substrat non chauffé mais polarisé en RF à -230 V. La vitesse de dépôt des films est donnée sur la Figure V-19.

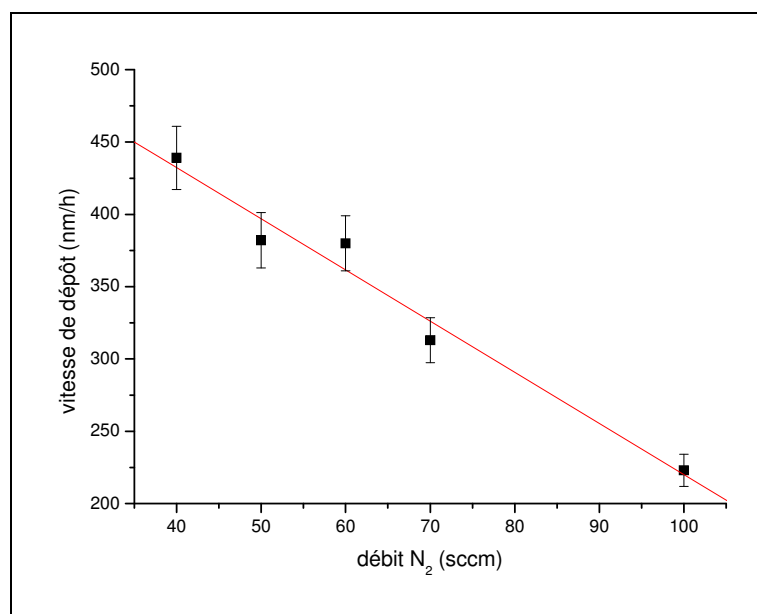


Figure V-19 : Vitesse de dépôt des films de SiCN mesurée par profilométrie en fonction du débit d'azote. Le substrat est polarisé à -230 V et non chauffé.

La Figure V-19 montre que cette fois-ci la vitesse de dépôt des films diminue fortement de façon presque linéaire lorsque le pourcentage d'azote augmente dans le mélange gazeux. Des observations du même ordre ont été faites par Champi *et al.* [32,33], dans le cas des dépôts de films de CN_x. Cette diminution de la vitesse de dépôt est due à la gravure et à la ré-pulvérisation chimique du film. En effet, un plasma RF d'azote étant créé au voisinage du substrat lorsque le substrat est polarisé, les espèces réactives de ce plasma peuvent graver le film en formant des espèces volatiles telles que les radicaux CN. Par ailleurs, les espèces ioniques de ce plasma, chargées positivement, participent à la pulvérisation chimique du film en croissance, sous l'effet de la polarisation négative du substrat.

Les spectres obtenus par FTIR pour des films réalisés en faisant varier le débit d'azote dans les films sont présentés sur la Figure V-20.

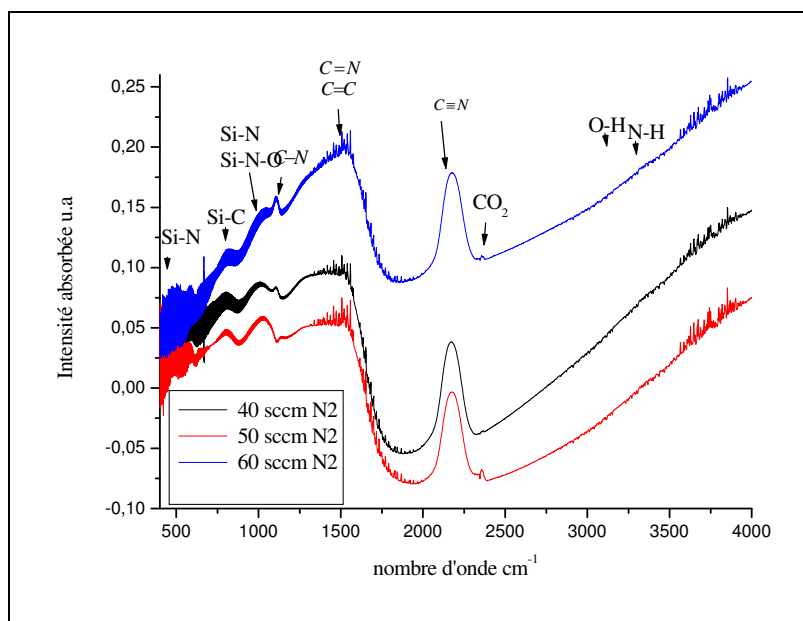


Figure V-20 : Spectres obtenus par FTIR pour des films réalisés en faisant varier le débit d'azote. Le substrat est polarisé à -230 V sans chauffage externe.

La quantité de liaisons C \equiv N est relativement importante mais évolue peu en fonction du débit d'azote. Les liaisons C=N sont également présentes par contre les liaisons C-N simples sont pratiquement inexistantes quel que soit le débit d'azote. Par ailleurs, les liaisons de type N-H et N-O sont pratiquement inexistantes dans ces spectres qu'on peut comparer à ceux de la Figure V-19. Cela prouve que les films réalisés avec la polarisation du substrat sont beaucoup plus denses et résistent à l'oxydation après remise à l'air.

V.4.d.4 : Effet de l'azote lorsque le substrat est polarisé et chauffé

Dans cette partie, l'effet du débit d'azote dans le réacteur a été étudié avec le substrat polarisé et chauffé. Les autres paramètres étant restés identiques à ceux des études précédentes. La température et la polarisation du substrat sont fixées respectivement à 400°C et -230 V.

La Figure V-21 présente l'évolution de la vitesse de dépôt des films de SiCN en fonction du débit d'azote.

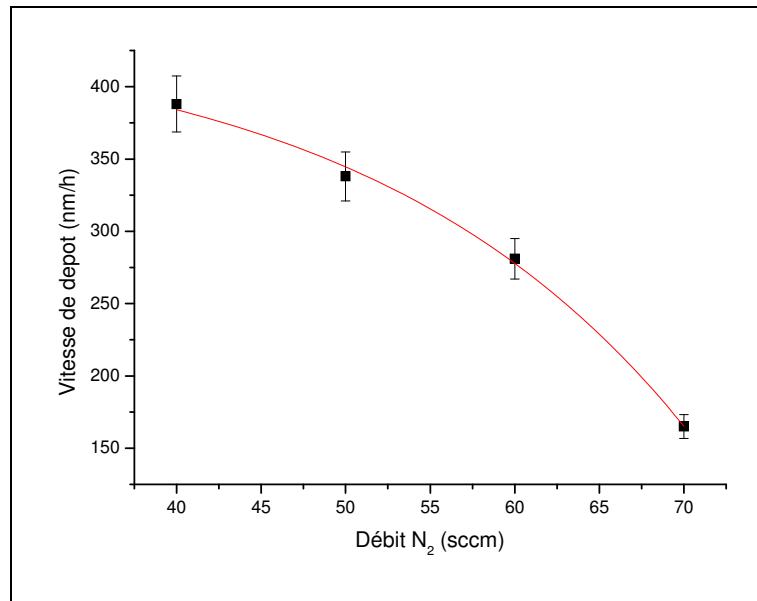


Figure V-21 : Vitesse de dépôt des films de SiCN mesurée par profilométrie en fonction du débit d'azote. La polarisation du substrat = -230 V et sa température = 400°C.

Nous observons sur la Figure V-21 une diminution de la vitesse de dépôt lorsque le débit d'azote dans le réacteur augmente. Cette diminution est cependant moins marquée que celle qui a été observée lorsque le substrat était uniquement polarisé. En effet nous avons montré au § V.4.c que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt. Cet effet atténue la diminution de la vitesse de dépôt due à la polarisation du substrat lorsque le débit d'azote augmente. La Figure V-22 donne les spectres FTIR des films obtenus lorsque nous faisons varier le débit d'azote dans le réacteur.

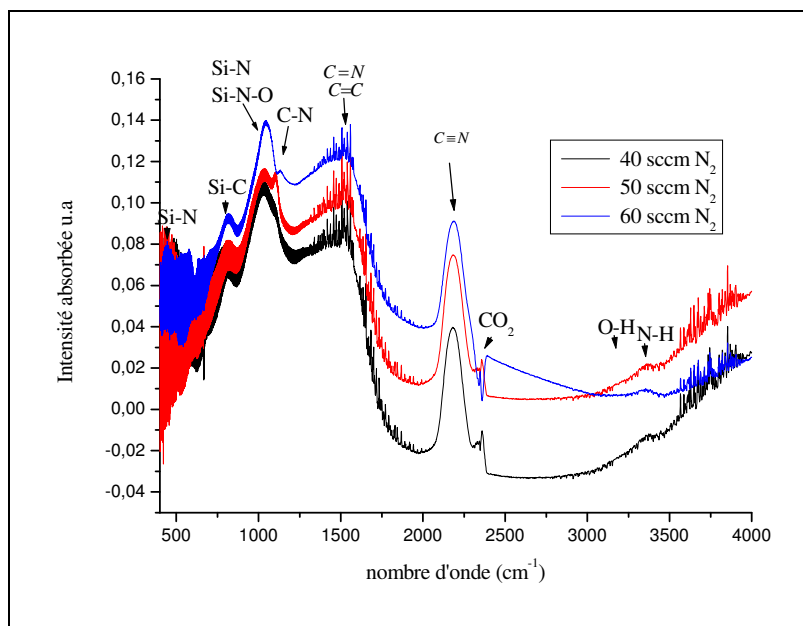


Figure V-22 : Spectres obtenus par FTIR des films réalisés en faisant varier le débit d'azote. Le substrat est polarisé à -230 V et chauffé à 400°C.

Lorsque le substrat est polarisé et chauffé, la variation du débit d'azote n'apporte pas de changement considérable au niveau des liaisons chimiques contenues dans les films. Le nombre de liaison Si-N est cependant beaucoup plus important par rapport au cas de la

Figure V-20 du § V.4.d.3, où le substrat est polarisé sans chauffage extérieur, quel que soit le débit d'azote. La polarisation du substrat est défavorable aux liaisons de type Si-N alors que le chauffage du substrat leur est favorable.

V.4.e. Effet de la puissance appliquée sur la cible de silicium

L'objectif de cette étude est de déterminer l'effet du taux de silicium sur les propriétés des films de SiCN. Pour cela, nous avons fixé la puissance appliquée sur la cible de carbone et avons fait varier celle qui est appliquée sur la cible de silicium. La puissance sur la cible de carbone est fixée à 400 W, le débit d'argon sur chaque cible est de 5 sccm et le débit d'azote est de 60 sccm. La polarisation et la température du substrat sont respectivement fixées à -230 V et 400°C . Ces valeurs sont choisies par rapport aux résultats optimaux des études réalisées dans les paragraphes précédents. La Figure V-23 présente la vitesse de dépôt des films de SiCN en fonction de la puissance appliquée sur la cible de silicium.

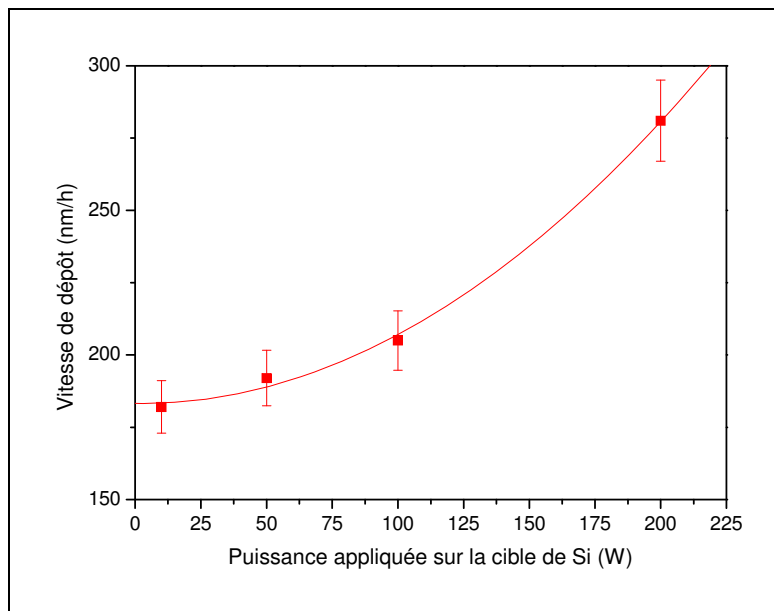


Figure V-23 : Vitesse de dépôt des films de SiCN en fonction de la puissance appliquée sur la cible de silicium. Le substrat est polarisé à -230 V et chauffé à 400°C . La puissance appliquée sur la cible de carbone est de 400 W.

La Figure V-23 montre que la vitesse de dépôt des films de SiCN augmente lorsque la puissance appliquée sur la cible de silicium augmente. Par ailleurs, sur la Figure V-24, nous avons présenté les spectres obtenus par FTIR de quelques-uns des films obtenus en faisant varier la puissance appliquée sur la cible de silicium.

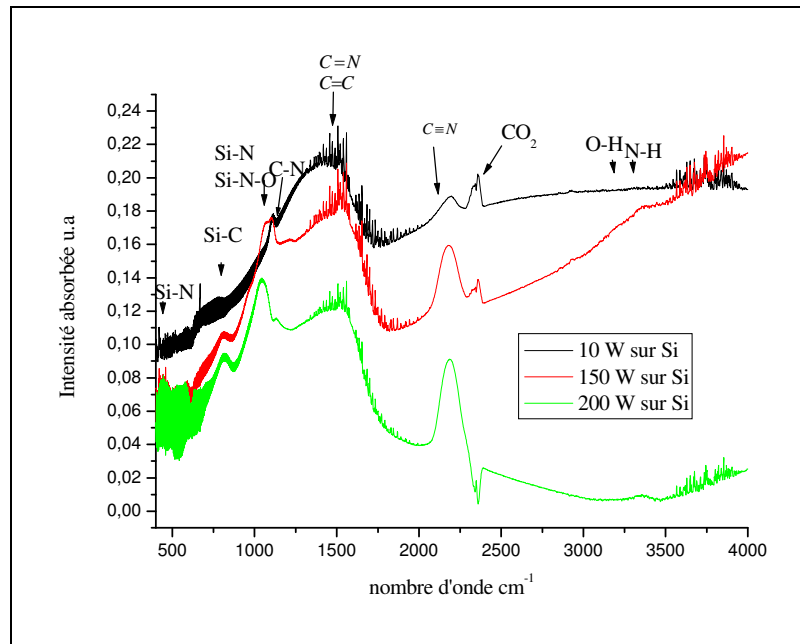


Figure V-24 : Spectres obtenus par FTIR pour des films réalisés en faisant varier le taux du silicium. Le substrat est polarisé à -230 V et chauffé à 400 °C. La puissance appliquée sur la cible de carbone est de 400 W.

La Figure V-24, montre que le taux des liaisons $C\equiv N$ augmente lorsque la puissance appliquée sur la cible de silicium augmente. La présence de silicium favorise donc la formation des liaisons $C\equiv N$ dans les films. En effet, comme expliqué plus haut, le silicium favorise la rétention de l'azote qui se recombine avec le carbone plus tard dans le film ou en phase gazeuse pour former des liaisons de type $C\equiv N$ ou $Si-C\equiv N$. Par ailleurs, l'azote arrivant simultanément sur les deux cibles, l'augmentation de la puissance appliquée sur la cible de silicium pourrait contribuer à l'augmentation de la dissociation ou l'ionisation de l'azote moléculaire qui ensuite favoriserait la formation de clusters azotés faciles à carburer. L'augmentation de la puissance appliquée sur la cible de silicium entraîne une augmentation de la quantité des espèces actives azotées, y compris les ions N_2^+ . Le substrat étant polarisé, cela entraîne une augmentation du taux d'azote et donc les liaisons de type Si-N et C-N [simple, double et triples].

En résumé:

- ❖ La polarisation du substrat permet d'augmenter la vitesse de dépôt jusqu'à une valeur de 380 nm/h, pour une tension de polarisation située autour de -230 V, ensuite elle diminue lorsque la tension de polarisation continue à augmenter. Sur le plan de la chimie des films, cela entraîne une augmentation considérable du nombre de liaisons de type $C\equiv N$, observées par FTIR, comparé à un film réalisé sans polarisation du substrat.
- ❖ L'augmentation de la température du substrat favorise une augmentation de la vitesse de dépôt. Elle permet également une densification des films. Le nombre des liaisons C-N et C=N augmente avec la température du substrat.
- ❖ Sans polarisation ni chauffage externe du substrat, lorsque le débit d'azote augmente dans le réacteur, la vitesse de dépôt augmente.
- ❖ Lorsque le substrat est polarisé sans chauffage, la vitesse de dépôt des films diminue quand le débit d'azote augmente.
- ❖ Avec le substrat polarisé et chauffé, la vitesse de dépôt diminue lorsque le débit de N_2 augmente mais de façon moins importante que lorsqu'il est simplement polarisé sans chauffage.

- ❖ Quand le substrat est polarisé et chauffé, l'augmentation de la puissance appliquée sur la cible de silicium entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt mais également une augmentation très importante des liaisons C≡N.

V.4.f. Adhésion des films

L'adhésion du film sur le substrat est importante pour pouvoir évaluer ses propriétés mécaniques intrinsèques.

Dans les conditions opératoires décrites au début de ce chapitre, nous avons réalisé les dépôts sur plusieurs types de substrat : Si, InP et WC-Co (cermet de granulométrie variables, fournis par la société Ceratizit : S40T et MG12).

Nous avons observé une bonne adhésion des films sur les substrats de Si et InP mais pas sur les cermets.

Pour pallier au problème d'adhésion des films de SiCN sur WC-Co, nous avons réalisé différentes sous-couches entre le film et le substrat. Afin de déterminer le type de sous-couche qui permet d'obtenir une meilleure adhésion du film, nous avons réalisé des dépôts de film de SiCN d'environ 1 μm d'épaisseur sur des substrats de WC-Co en déposant une couche intermédiaire de Ti, TiN_x et de SiN_x. L'épaisseur de la sous-couche est de l'ordre de 100 nm. Ensuite, nous avons pratiqué des essais de nano-rayure pour comparer l'adhésion de ces films à celle d'un film réalisé sans sous-couche.

Les forces critiques associées aux phénomènes d'écaillage cohésif et adhésif sont reportées dans le tableau V-5. La charge critique L_{c1} correspondant à l'écaillage cohésif et la charge critique L_{c2} correspondant à la première mise à nu du substrat (première apparition d'écaillage adhésif) sont reportés dans ce tableau.

Charge critique	Sans Sous-couche	Sous-couche Ti	Sous-couche TiN _x	Sous-couche SiN _x
L_{c1} (mN)	53,0	31,0	44,5	56,5
L_{c2} (mN)	119,0	143,5	100,5	181,5

Tableau V-5 : Charges critiques d'écaillage et de ruine du revêtement de SiCN en fonction du type de sous-couche.

Le tableau montre que la charge critique (L_{c1}) correspondant à l'endommagement cohésif est plus importante lorsque la sous-couche de SiN_x est utilisée. De même cette sous-couche autorise un écaillage adhésif pour une force critique (L_{c2}) beaucoup plus importante par rapport aux autres sous-couches. A partir de ces résultats, la sous-couche qui permet d'obtenir une meilleure adhésion (plus grande charge critique L_{c2}) est donc celle de SiN_x.

Le TiN_x qui permet d'obtenir une bonne adhésion dans le cas des films de CN_x n'est pas la sous-couche appropriée pour les films de SiCN, comme l'ont montré Ramos *et al.* [34,35]. Des micrographies obtenues par SEM des rayures réalisées sur les films sont présentées sur la Figure V-25 en fonction du type de sous-couche employé.

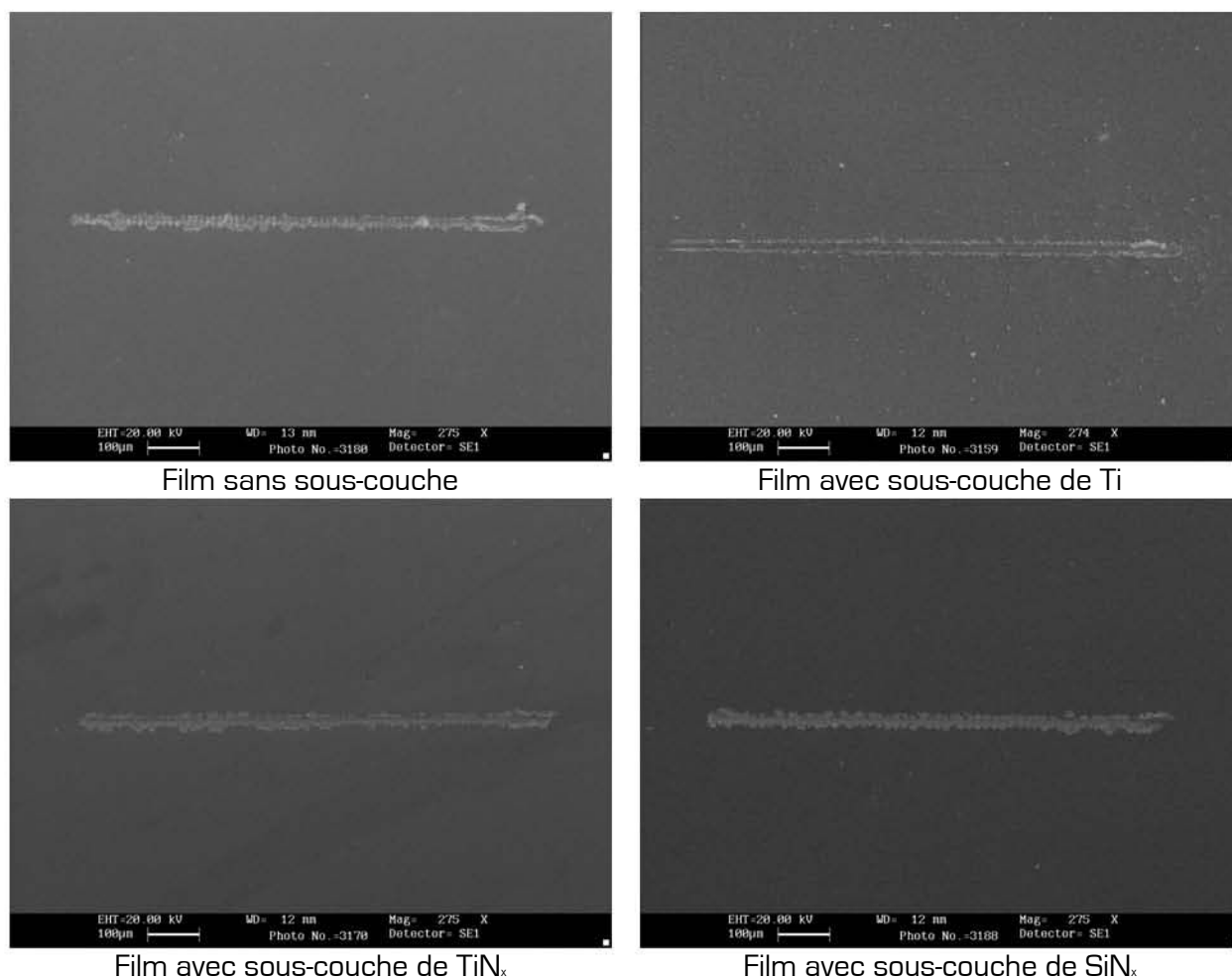
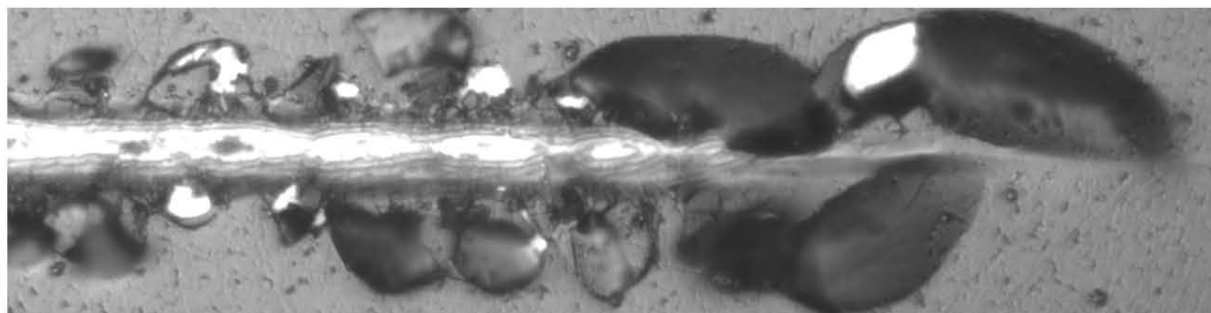


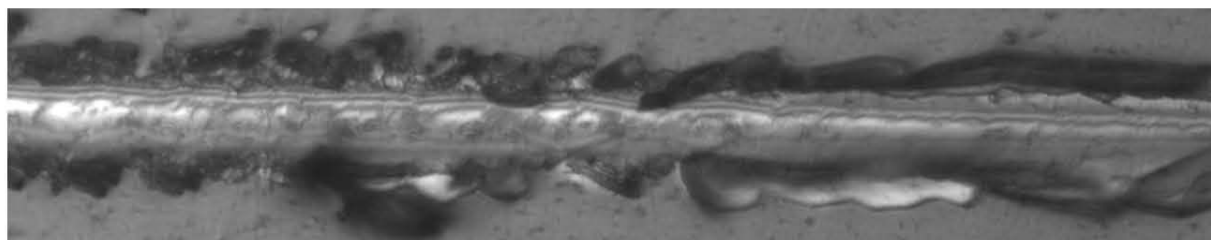
Figure V-25 : Micrographies obtenues par SEM sur le marquage de la rayure par nanoscratch des films réalisés avec des sous-couches différentes. Les rayures sont faites de la droite vers la gauche.

La Figure V-25 montre que la rayure du film réalisé avec sous-couche de Ti engendre des projections de débris.

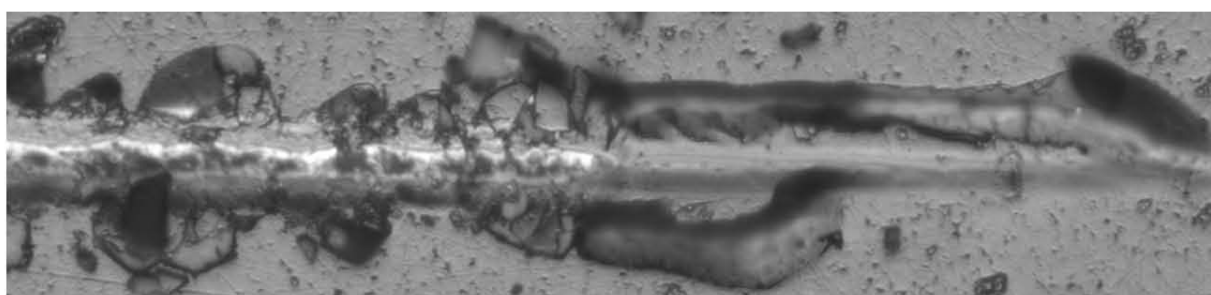
Des images effectuées par microscopie optique lors des tests de nanoscratch sur les échantillons sont présentées sur la Figure V-26. Ces images ont été prises de sorte que l'apparition de la première mise à nu de l'échantillon soit au centre de l'image afin de mesurer la force critique qui a provoquée cet écaillage.



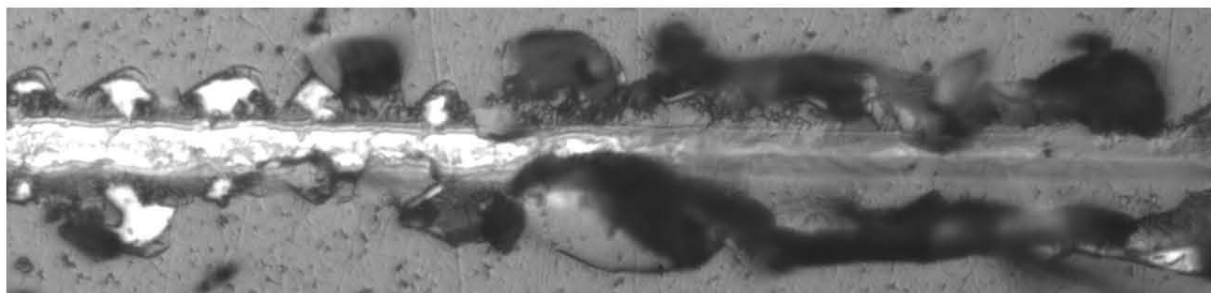
Film sans sous-couche



Film avec sous-couche de Ti



Film avec sous-couche de TiN_x

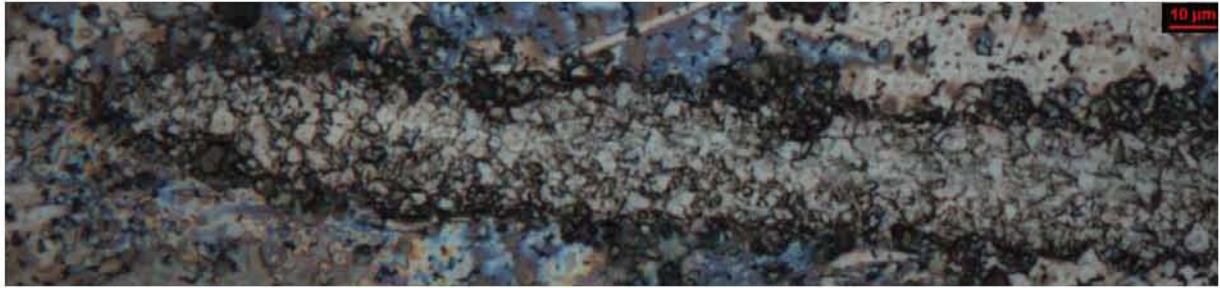


Film avec sous-couche de SiN_x

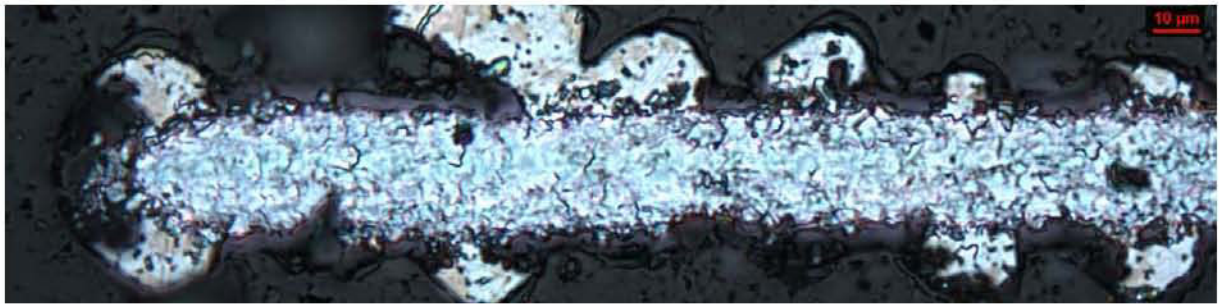
Figure V-26 : Images obtenues par microscopie optique de la zone de film écaillée en fonction de la sous-couche utilisée. Les rayures sont faites de la droite vers la gauche

Les images de la Figure V-26 montrent qu'après la mise à nu du substrat, les échantillons réalisés avec les sous-couches de Ti et TiN_x présentent un écaillage cohésif alors que ceux qui sont réalisés sans sous-couche et avec la sous-couche de SiN_x montrent un écaillage adhésif beaucoup plus important lorsque la longueur de rayure augmente.

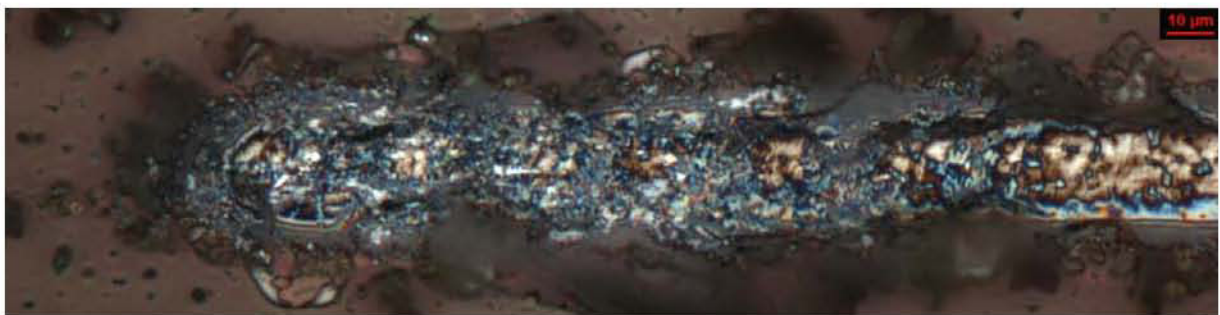
La Figure V-27 présente les images obtenues par microscopie optique de la fin de rayure du substrat nu et des films réalisés avec différentes sous-couches. Ces images sont faites en fausse couleur.



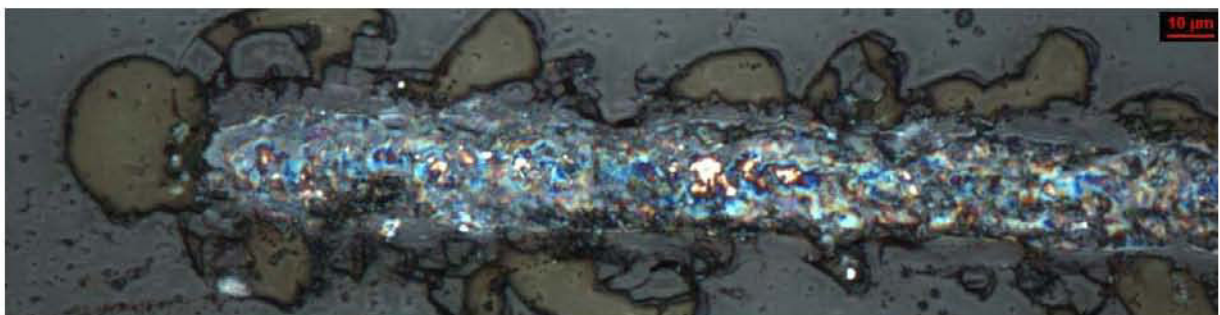
Substrat WC-Co



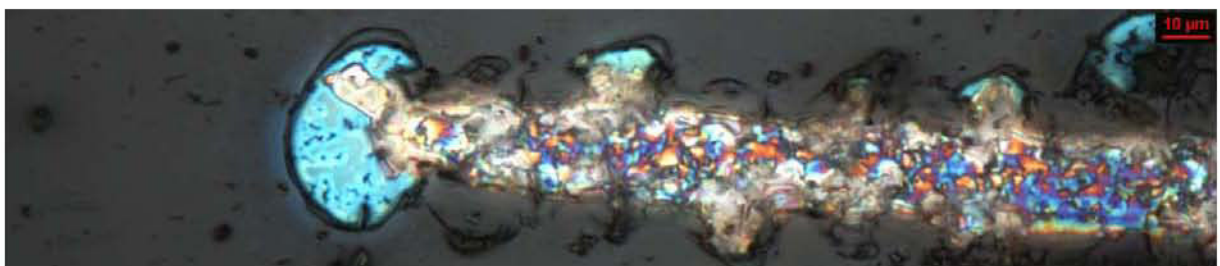
Film sans sous-couche



Film avec sous-couche de Ti



Film avec sous-couche de TiN.



Film avec sous-couche de SiN.

Figure V-27 : Images obtenues par microscopie optique de la fin de rayure en fonction de la sous-couche.

La Figure V-27 montre que le film réalisé sans la sous-couche présente d'importants écaillages cohésifs en fin de rayure.

Sur la Figure V-28, nous avons présenté les coefficients de friction des films réalisés avec des sous-couches différentes en fonction du déplacement de la pointe de rayure.

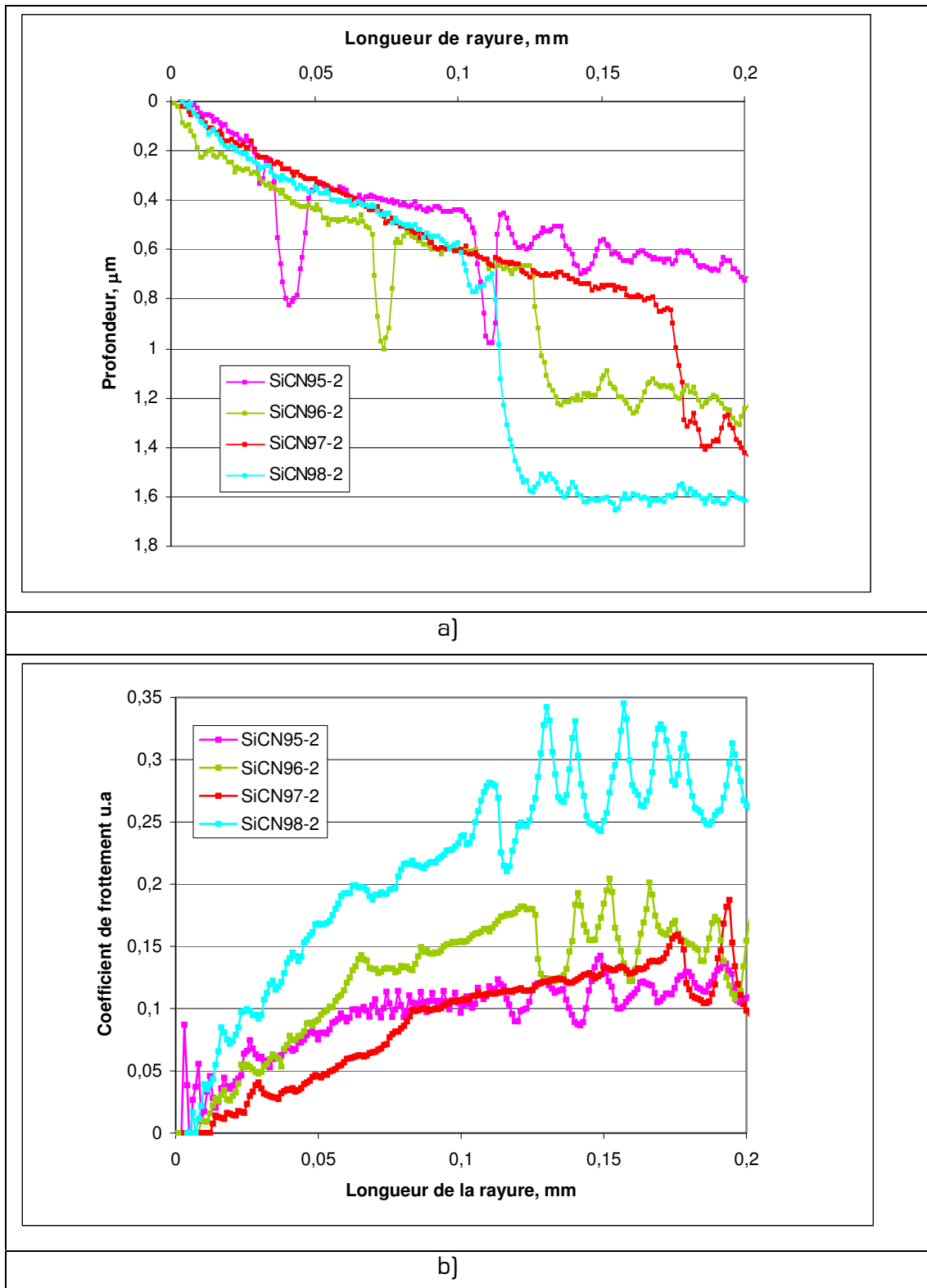


Figure V-28 : profondeur de pénétration et coefficients de frictions des films de SiCN réalisé avec différent type de sous-couche et sans sous-couche en fonction de la longueur de la rayure : sous-couche de Ti (SiCN95-2), sous-couche de TiN_x (SiCN96-2), sous-couche SiN_x (SiCN97-2), sans sous-couche (SiCN98-2).

La Figure V-28 montre que les films réalisés avec des sous-couches présentent un faible coefficient de friction par rapport aux films réalisés (sur le substrat de WC-Co) sans sous-couche. Le coefficient de friction du film réalisé sur la sous-couche de SiN_x est légèrement plus faible que celui des films réalisés avec sous-couche de Ti ou TiN_x. Des coefficients de friction de même ordre de grandeur (0,1 à 0,15) ont été trouvés par d'autres auteurs [4,36,37] pour le même type de films.

V.4.g. Effet du recuit du film de SiCN

La température de chauffage du substrat étant limité à 500 °C dans le cas de notre réacteur PVD, la solution pour obtenir des films cristallisés est de faire un recuit des films. En effet, la température est un paramètre qui permet d'améliorer les propriétés structurales des films de SiCN. Zheng *et al.* [38] ont montré qu'à basse température, les films obtenus sont mous et moins élastiques. Par contre, un chauffage du substrat lors de du dépôt favorise la cristallisation et permet la densification du film [21]. En effet, d'après Chen *et al.* [39], le nombre de liaisons C-N faibles de type sp² diminuent sous l'effet de la température pendant le recuit alors que les liaisons de type sp³ thermiquement plus stables augmentent. Cette diminution du nombre des liaisons C-N faibles se traduit par une diminution du taux d'azote dans les films lorsque la température de recuit augmente. Les films obtenus par PVD dans nos conditions de dépôt (gamme de pression, de température et de tension de polarisation) sont tous amorphes comme le montre le cliché de diffraction électronique de la Figure V-29 pour des films réalisés avec quelques conditions expérimentales différentes. Ils sont réalisés à 20 sccm de N₂, 5 sccm d'argon sur les cibles de carbone et de silicium. La puissance appliquée sur la cible de carbone est de 400 W et celle appliquée sur la cible de silicium est de 200 W.

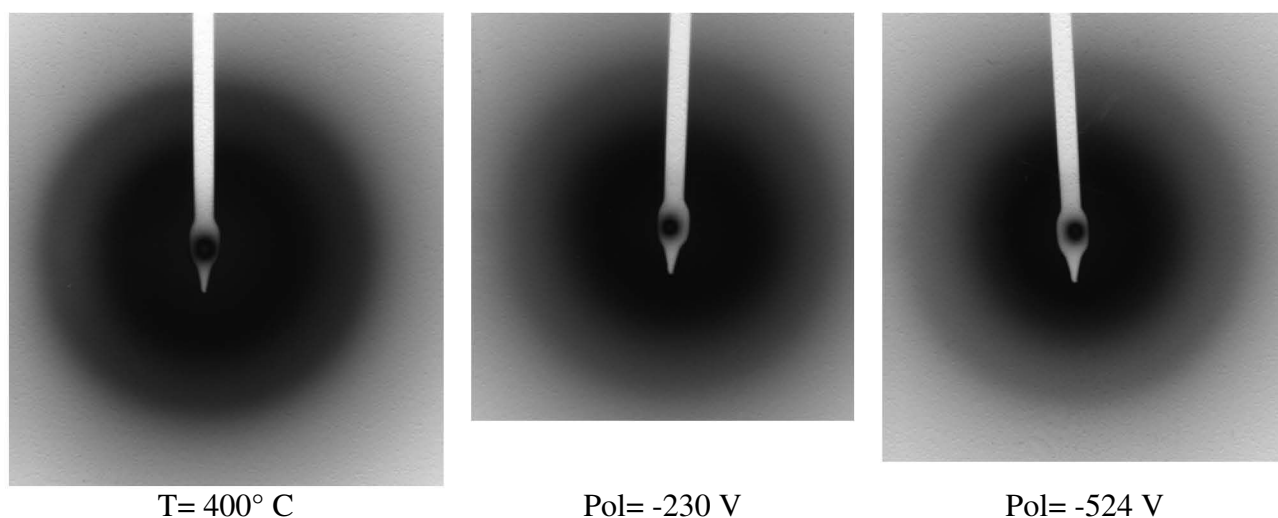


Figure V-29 : Clichés de diffraction électronique pour des films réalisés à différentes conditions expérimentales.

Le film réalisé à 400 °C sans la polarisation du substrat ainsi que les films réalisés avec ou sans chauffage du substrat, avec ou sans polarisation du substrat, sont tous amorphes. Pour obtenir une éventuelle cristallisation, nous avons réalisé un recuit, pendant 1 heure sous atmosphère d'azote, d'un film de SiCN à une température de 700° C. Les paramètres de dépôt de ce film sont : puissance sur la cible de Si= 10 W, puissance sur la cible de C= 400 W, tension de polarisation du substrat= -230V, Température du substrat= 400 °C, débit d'azote= 60 sccm, débit d'argon= 5 sccm sur chaque cible].

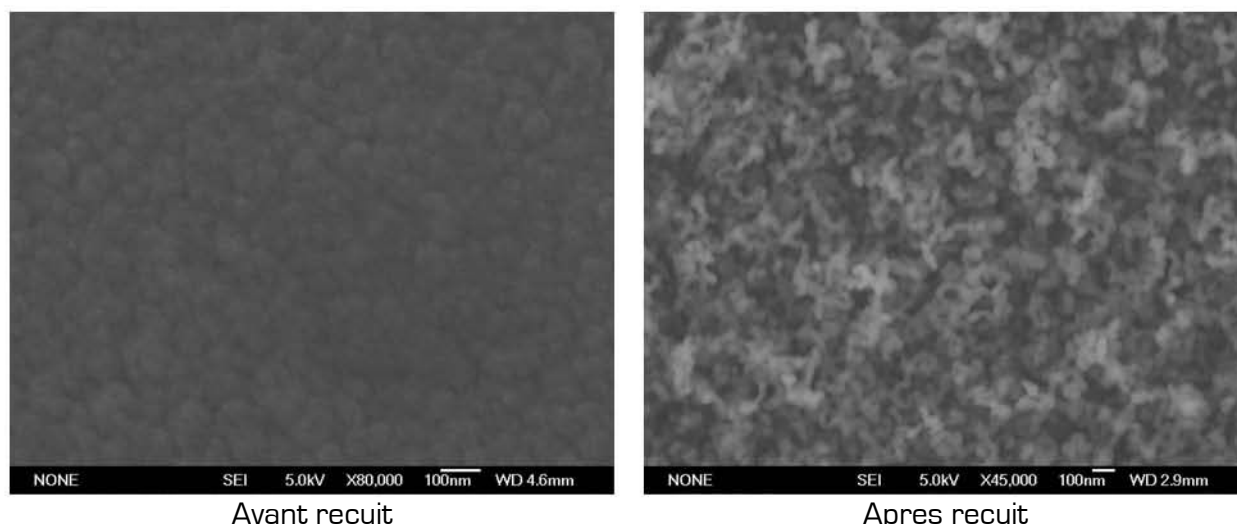


Figure V-30 : Images obtenues par SEM pour un film de SiCN avant et après 1 h de recuit à 700°C.

Après le recuit, la Figure V-30 montre une morphologie générale du film différente de celle qui a été obtenue avant le recuit. L'apparition de grains de taille inférieure à 100 nm montre qu'il y a probablement un début de cristallisation du film. La présence du silicium dans le film joue probablement un rôle très important dans la cristallisation des films. En effet comme l'a déjà observé Xiao *et al.* [40,41], les films de CN_x amorphes recuits ne cristallisent pas avant une température de 1000 °C. La présence de silicium rabaisserait donc la température de cristallisation en modifiant les conditions thermodynamiques.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons réalisé des films minces de SiCN, par codéposition à l'aide de la pulvérisation magnétron réactive DC dans le mélange gazeux N_2/Ar . Les propriétés des films ont été étudiées en fonction des différents paramètres expérimentaux. La vitesse de dépôt des films augmente avec la puissance appliquée sur les cibles, mais la cible de carbone a une puissance seuil minimale autour de 200 W en dessous de laquelle nous n'observons pas de dépôt.

L'augmentation de la température du substrat entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt des films.

La vitesse de dépôt augmente également avec la proportion d'azote contenue dans le mélange gazeux en l'absence de la polarisation du substrat alors qu'elle diminue très rapidement lorsque le substrat est polarisé, du fait de la gravure chimique du film dans ce dernier cas.

Les films obtenus avec polarisation ou/et chauffage du substrat sont plus riches en azote que ceux qui sont obtenus sans polarisation ni chauffage extérieur du substrat. Les analyses par FTIR montrent que la formation des liaisons $C\equiv N$ est favorisée lorsque le substrat est polarisé.

L'adhésion des films sur le substrat de WC-Co a été améliorée en réalisant une sous-couche intermédiaire de SiN_x entre le film et le substrat. La sous-couche de SiN_x est préférable aux sous-couches de Ti et de TiN_x pour les dépôts de films de SiCN. Le coefficient de friction mesuré lors des tests de nano-rayure sur des films de SiCN réalisés avec la sous-couche de SiN_x est le plus faible, il est d'environ 0,11.

Les films obtenus par pulvérisation magnétron sont tous amorphes et nécessitent un recuit pour obtenir une cristallisation. Les tests de recuit à 700 °C réalisés sur un échantillon montrent que ce dernier commence à cristalliser.

V.6. Références bibliographiques

- [1] R. F. **Boivin**, E. E. Scime, Plasma Sources Sci. Technol. 14 (2005) 283.
- [2] A. **Gayyum**, Shaista Zeb, Shujaat Ali, A. Waheed, M. Zakauallah, Plasma Chemistry and Plasma Processing 25 (2005) 551.
- [3] J. **Vlcek**, K. Rusnak, V. C. Hajek, L. Martinu, Diam. Relat. Mater. 9 (2000) 582.
- [4] A. **Fernandez**, C. Fernandez-Ramos, J. C. Sanchez-Lopez, Surf. Coat. Technol. 163 (2003) 527.
- [5] Y. **Zhou**, D. Probst, A. Thissen, E. Kroke, R. Riedel, R. Hauser, H. Hoche, E. Broszeit, P. Kroll, H. Stafast, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1325.
- [6] M. **Tabbal**, P. Mérel, S. Moisa, M. Chaker, E. Gat, A. Ricard, M. Moisan, S. Gujrathi, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1092.
- [7] N. **Mutsukura**, K. ichi Akita, Thin Solid Films 349 (1999) 115.
- [8] E. **Xie**, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, Optical Materials 23 (2003) 151.
- [9] A. **Majumdar**, J. Schäfer, P. Mishra, D. Ghose, J. Meichsner, R. Hippler, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6437.
- [10] I. V. A. **Charkin**, M. Nastasi, Surf. Coat. Technol. 186 (2004) 108.
- [11] S. E. **Rodil**, A.C. Ferrari, J. Robertson, S. Muhl, Thin Solid Films 420 (2002) 122.
- [12] J. **Wei**, Journal of Applied Physics 89 (2001) 410.
- [13] C. F. **Ramos**, M. J. Sayagues, T. C. Rojas, M. D. Alcalá, C. Real, A. Fernandez, Diam. Relat. Mater. 9 (2000) 212.
- [14] P. **Jedrzejowski**, J. Cizek, A. Amassian, J. E. K. Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, Thin Solid Films 447 (2004) 201.
- [15] Y. **Zhou**, D. Probst, A. Thissen, E. Kroke, R. Riedel, R. Hauser, H. Hoche, E. Broszeit, P. Kroll, H. Stafast, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1325.
- [16] C. F. **Ramos**, J. C. S. Lopez, M. Belin, C. Donnet, L. Ponsonnet, A. Fernandez, Diam. Relat. Mater. 11 (2002) 169.
- [17] J. F. D. **Chubaci**, K. Ogata, F. Fujimoto, S. Watanabe, J. P. Biersack, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 116 (1996) 452.
- [18] P.Y. Tessier, R. Kre N'guessan, B. Angleraud, V. Fernandez, N. Mubumbila, G. Turban, Surface and Coatings Technology 125 (2000) 295.
- [19] W. **Zheng**, N. Hellgren, H. Sjöström, J. Sundgren, Surf. Coat. Technol. 100 (1998) 287.
- [20] E. **Broitman**, N. Hellgren, O. Wänstrand, M.P. Johansson, T. Berling, H. Sjöström, J. E. Sundgren, M. Larsson, L. Hultman, Wear 248 (2001) 55.
- [21] M. **Therasse**, M. Benlahsen, Solid State 129 (2004) 139.
- [22] N. **Hellgren**, M. P. Johansson, E. Broitman, P. Sandstrom, Thin Solid Films 382 (2001) 146.
- [23] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, Thin Solid Films 447 (2004) 217.
- [24] D. **Sarangi**, R. Sanjines, A. Karimi, Carbon 42 (2004) 1107.
- [25] Y. **Kusano**, J. Evetts, R. Somekh, I. Hutchings, Thin Solid Films 332 (1998) 56.
- [26] N. **Mubumbila**, P. Tessier, B. Angleraud, G. Turban, Surf. Coat. Technol. 151 (2002) 175.
- [27] A. **Czyzniewski**, W. Precht, M. Pancielejko, P. Myslinski, W. Walkowiak, Thin Solid Films 317 (1998) 384.
- [28] A. **Ricard**, plasmas réactifs, SFV, ed. (1995).
- [29] J. **Liu**, F. Sun, H. Yu, Current Applied Physics 5 (2005) 625.
- [30] R. **Lamni**, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2005).
- [31] P.Y. Tessier, R. Kre N'guessan, B. Angleraud, V. Fernandez, N. Mubumbila, G. Turban, Surface and Coatings Technology 125 (2000) 295.
- [32] A. **Champi**, F. C. Marques, F. L. Freire, Diam. Relat. Mater. 13 (2004) 1538.

- [33] A. **Champi**, F. C. Marques, Thin Solid Films 501 (2006) 362.
- [34] C. F. **Ramos**, J. C. S. Lopez, M. Belin, C. Donnet, F. Pascaretti, A. Fernandez, Vacuum 67 (2002) 551.
- [35] C. F. **Ramos**, J.C. S. Lopez, A. Justo, T. C. Rojas, I. Papst, F. Hofer, A. Fernandez, Surf. Coat. Technol. 180 (2004) 526.
- [36] J. C. S. **Lopez**, C. Donnet, M. Belin, T. Le Mogne, C. F. Ramos, M. J. Sayagues, A. Fernandez, Surf. Coat. Technol. 133 (2000) 430.
- [37] J. C. S. **Lopez**, D. Martinez-Martinez, C. Lopez-Cartes, C. Fernandez-Ramos, A. Fernandez, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 40.
- [38] W. T. **Zheng**, N. Hellgren, H. Sjiistriim, J. E. Sundgren, Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998) 287.
- [39] G. L. **Chen**, Y. Li, J. Lin, C. H. A. Huan, Y. P. Guo, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 195.
- [40] X. C. **Xiao**, Y. W. Li, W. H. Jiang, L. X. Song, X. F. Hu, Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 915.
- [41] X. C. **Xiao**, W. H. Jiang, L. X. Song, J. F. Tian, X. F. Hu, Diam. Relat. Mater. 9 (2000) 1782.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Nous avons présenté dans ce mémoire les principaux résultats obtenus durant la thèse. L'objectif principal était d'étudier les mécanismes de croissance afin d'optimiser la synthèse des films minces de CN_x et de SiCN par MPACVD et par DC-PVD. Ce manuscrit est subdivisé en 5 chapitres.

Un état de l'art réalisé sur les matériaux de type CN_x et SiCN et sur leurs techniques de synthèse nous a permis de montrer l'intérêt pour ces types de films et leurs applications potentielles.

Nous avons entamé la partie expérimentale par une étude technique préliminaire approfondie du plasma micro-onde dans le mélange gazeux N_2/CH_4 . Cette étude nous a permis de déterminer les conditions expérimentales permettant d'amorcer le plasma et de le stabiliser dans le temps et dans l'espace. Les paramètres expérimentaux, à savoir, la puissance micro-onde, la pression, le débit total de gaz, le pourcentage des gaz, ont ainsi été délimités pour la suite du travail. Nous avons également effectué une étude *in-situ* systématique du plasma micro-onde en régime continu, en fonction des paramètres expérimentaux, par spectroscopie optique d'émission. Les évolutions des intensités émises par les principaux radicaux émissifs présents dans la décharge ont été suivies par OES. Nous avons observé une importante augmentation des intensités émises par les radicaux CN et C_2 lorsqu'on augmente le pourcentage de méthane dans le mélange gazeux jusqu'à 4 %, ensuite elles diminuent légèrement. Après ces études *in-situ*, nous avons réalisé des films en fonction des paramètres expérimentaux. Cette étude nous a permis de déterminer les valeurs optimales de certains paramètres et de les sélectionner pour la suite du travail. Nous avons montré par exemple que le taux de méthane devrait être inférieur ou égal à 4 %. Au-delà de ce pourcentage, il se forme des billes de carbone sur les films. Nous avons ensuite effectué une étude approfondie d'identification de phases pour déterminer les différentes phases présentes dans les films. Pour cela, nous avons combiné plusieurs techniques de caractérisation. Une étude structurale réalisée à partir de la diffraction des rayons X, couplée à la diffraction électronique a permis de montrer que les films sont probablement constitués d'un mélange de phases de $\beta-C_3N_4$, $c-C_3N_4$ et c-SiCN. Les analyses par XPS du C1s, du N1s et du Si2p ont montré la présence de liaisons chimiques de type C-Si, C-N, Si-N dans les films qui ont renforcé l'idée du mélange de phases de type SiCN et de CN_x .

Nous avons ensuite étudié la décharge micro-onde dans le mélange gazeux N_2/CH_4 en régime pulsé. Cette étude a été faite en fonction des paramètres du pulse, à savoir, le rapport cyclique, la fréquence et la durée de la post-décharge. La TROES et la TDP ont été utilisées pour observer l'évolution des espèces émissives dominantes du plasma [CN et C_2] en décharge et en post-décharge. Dans la phase de décharge, les intensités émises par les espèces radiatives [CN et C_2] augmentent dans un premier temps de façon brutale sous l'effet électronique et ensuite elles continuent d'augmenter durant toute la phase de la décharge. Cette seconde phase est liée aux processus de création des espèces. Par ailleurs, nous n'observons pas de fin brutale de l'émission de ces espèces à la fin de la décharge. Elles continuent à émettre dans la post-décharge, quel que soit le paramètre du pulse. Nous avons proposé une explication de cet effet qui peut être attribué à un transfert d'énergie des espèces métastables, principalement $N_2[A^3\Sigma_u^+]$, vers les espèces considérées. Nous avons observé une gravure beaucoup plus importante des films obtenus par plasma micro-onde en régime pulsé, au-delà d'une fréquence de 700 Hz. Nous avons également constaté une diminution de la taille des cristallites lorsque la durée de la post-décharge augmente. L'étude de la post-décharge par la TDP nous a permis de montrer

que l'augmentation de la durée de la post-décharge entraîne une augmentation du temps caractéristique de perte des radicaux CN et C₂. Les analyses par XPS nous ont permis de montrer que le taux d'azote à la surface des films augmente avec la durée de la post-décharge. Des mécanismes de création du carbone et de l'azote atomique sont proposés. Le régime pulsé ne nous a pas permis d'observer des changements importants en termes de vitesse de dépôt, de morphologie des films ou de structure des films par rapport au régime continu à cause de la limitation d'apport de silicium au cours du procédé.

Les analyses *in-situ* des plasmas en mode continu et pulsé associées aux caractérisations des films réalisés en fonction des paramètres expérimentaux nous ont permis de proposer des mécanismes de croissance des films de CN_x et de SiCN réalisés par MPACVD. D'abord, nous avons constaté que les films réalisés sur le silicium par plasma micro-onde en mode continu comme en mode pulsé avec un mélange gazeux N₂/CH₄ contiennent tous du silicium. Cette observation est à première vue surprenante ce d'autant plus qu'il n'y avait pas d'apport de silicium en phase gazeuse. Nous avons cherché, à comprendre les mécanismes de croissance et à définir l'origine et le rôle du silicium lors des dépôts des films. Pour cela nous avons réalisé des dépôts sur d'autres types de substrats tels que Si₃N₄/Si, WC-Co et Si/WC-Co. Sur les substrats de WC-Co, nous n'avons observé que des particules de carbone sans aucune trace d'azote. Des films continus n'ont été obtenus sur ces derniers que lorsqu'ils sont préalablement recouverts d'une fine couche de silicium. Cette étude nous a permis de comprendre clairement que le silicium observé dans les films réalisés sur les substrats contenant du silicium provient de la gravure de ce dernier par des espèces du plasma. Nous avons montré que le silicium sert de catalyseur au dépôt et favorise l'incorporation de l'azote dans les films. Nous avons d'ailleurs montré qu'il ne pouvait y avoir de dépôt de films contenant de l'azote par plasma micro-onde dans un mélange gazeux N₂/CH₄ sur WC-Co qu'en présence de silicium.

Enfin, une étude de croissance en DC-PVD avec une cible de carbone et une cible de silicium a été réalisée. Des études préliminaires ont d'abord été faites sur chacune des cibles utilisées pour déterminer les vitesses de dépôt des films de SiN_x, CN_x et SiCN en fonction des paramètres expérimentaux. Nous avons montré que la cible de carbone utilisée nécessite une puissance minimale de pulvérisation située autour de 200 W pour pouvoir obtenir des dépôts de CN_x sur le substrat. Par ailleurs, contrairement aux cibles métalliques, la cible de carbone se pulvérise beaucoup plus facilement lorsqu'elle est nitrurée. La vitesse de dépôt des films de SiCN augmente avec la proportion d'azote contenue dans le mélange gazeux en l'absence de la polarisation du substrat. Au contraire, elle diminue très rapidement lorsque le substrat est polarisé. Ce dernier effet est dû dans ce cas, à la repulvérisation du film en croissance sous l'effet du bombardement ionique. Les films obtenus avec polarisation et/ou chauffage du substrat sont plus riches en azote que ceux qui sont obtenus sans polarisation ni chauffage extérieur du substrat. Les analyses par FTIR montrent que les liaisons C≡N sont favorisées lorsque le substrat est polarisé. Les films obtenus par la technique PVD sont tous amorphes quelles que soient les conditions expérimentales de dépôt. Les tests de recuit à 700 °C réalisés sur un échantillon montrent que le film de SiCN commence à cristalliser. Pour améliorer l'adhésion des films sur les substrats, plusieurs types de sous-couches (Ti, TiN_x, et SiN_x) ont été réalisés avant le dépôt des films. Les tests d'adhésion réalisés par nanoscratch sur ces derniers ont permis de choisir la sous-couche de SiN_x comme étant la plus appropriée pour obtenir une meilleure adhésion des films de SiCN sur le substrat de WC-Co.

Une étude comparative de ces deux techniques de dépôt utilisées dans ce travail nous a permis de mettre en valeur les avantages et les limites de chacune. La MPACVD nous a permis d'obtenir des films cristallisés mais peu épais compte tenu du faible apport de silicium et de son irrégularité comme cela a été expliqué dans le chapitre IV. L'étude par PVD nous a permis d'obtenir des films épais mais amorphes.

Les perspectives pour la suite de ce travail sont donc les suivantes :

- Pour la technique MPACVD dans le mélange gazeux N_2/CH_4 en régime continu comme en régime pulsé, il faudra rajouter un moyen d'apporter continuellement du silicium en phase gazeuse à partir de précurseurs contenant du silicium (tétraméthylesilane (TMS) ou hexaméthylidisilane (HMDS) ou silane (SiH_4)...) pour éviter l'arrêt de la croissance, observé dans notre cas.
- Le rôle de chacune des espèces présentes en phase gazeuse dans les mécanismes de croissance reste à clarifier à travers d'autres études, prenant en compte les espèces non radiatives. La technique de la fluorescence induite par laser ou la spectroscopie d'absorption infra-rouge seraient donc appropriées pour cette étude.
- Pour la technique PVD, il faudra réaliser des films avec la tension de polarisation optimisée qui donnerait de résultats meilleurs au niveau de l'adhésion, de la densité et donc de la dureté des films
- Les taux d'azote et de silicium dans les films pourraient également être optimisés pour améliorer les propriétés mécaniques.
- Des tests mécaniques pourront ensuite être effectués pour la fonctionnalisation des films minces.

Annexes

Annexes

1. Principe de la spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie optique d'émission (OES) est une technique d'analyse *in-situ* des espèces (atome, molécule, ions atomiques ou moléculaires) excitées émissives présentes dans le plasma. L'avantage de cette technique c'est qu'elle ne perturbe pas le plasma. Par contre elle ne permet d'observer que les espèces radiatives, ce qui ne représente d'après Ricard [1] qu'environ $1/10^8$ des espèces actives à l'état fondamental. Elle permet, à partir du spectre d'émission global (dans le visible), d'identifier les espèces émissives présentes dans le plasma. Lorsqu'une espèce, dans un état d'énergie quelconque, est excitée à travers des collisions inélastiques par un électron ou une autre espèce, elle se met dans un autre état d'énergie supérieur E_j . Elle se désexcite ensuite (en un temps très bref, de l'ordre de la nanoseconde) avec une certaine probabilité sur un nouvel état d'énergie $E_i < E_j$. La différence d'énergie est libérée sous forme d'émission de photon d'énergie :

$$h\nu_{ji} = E_j - E_i \quad \text{A 1}$$

$$h\nu_{ji} = \frac{hc}{\lambda_{ji}}, \quad c \text{ la célérité de la lumière, } h \text{ la constante de Planck}$$

Cette différence d'énergie correspond à une certaine longueur d'onde $\lambda_{ji} = \frac{hc}{\Delta E_{ji}}$ bien

précise qui représente donc la signature de cette espèce dans le spectre global. La Figure A 1 donne une illustration schématique du principe de la OES.

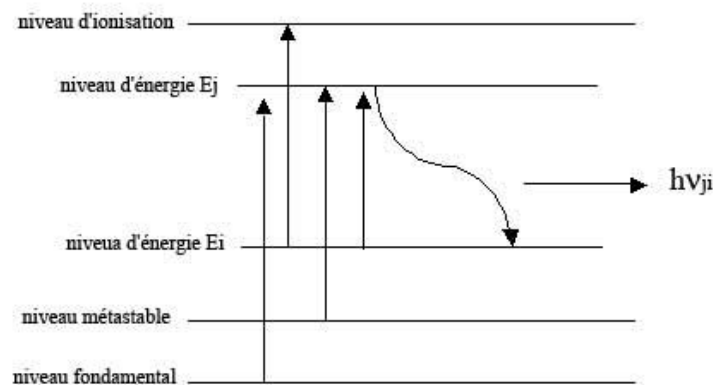


Figure A 1 Représentation schématique de la OES

A partir des tables, chaque pic dans le spectre est ensuite identifié avec précision. L'analyse du spectre nous permet donc de déterminer toutes les espèces émissives présentes dans le plasma. L'intensité de ce pic, I_{ji} est proportionnelle à la densité n_i de ces espèces dans l'état d'énergie E_i , à la probabilité de transition spontanée A_{ji} (dite probabilité d'Einstein) de l'état j vers l'état i , et à une constante C_{ji} dépendante de l'appareil de mesure et des conditions de mesure, du plasma et de la longueur d'onde λ_{ji} . La relation qui donne l'intensité émise par cette espèce est finalement de la forme :

$$I_{ji} = C_{ji} A_{ji} n_j h \nu_{ji}$$

La mesure de cette intensité émise nous permettra de déterminer la concentration relative de cette espèce dans le plasma. Nous pouvons ainsi suivre l'évolution de la quantité relative des atomes, molécules, ions et radicaux émissifs présents dans le plasma, en fonction des paramètres expérimentaux. Cette technique ne permet pas de faire avec précision, une étude quantitative des espèces, mais néanmoins, elle nous donne une idée approximative sur leurs proportions. En effet, l'une des difficultés de cette estimation vient du fait que tous les états excités ne proviennent pas forcément de l'état fondamental. Par ailleurs d'après Camero *et al.* [2], le pourcentage des espèces émissives observables par OES est très faible, elle est d'environ 5 % selon les conditions expérimentales. Dans tous les cas, la spectroscopie optique d'émission reste plutôt une technique de caractérisation qualitative.

Cette technique nous permettra donc dans le cadre de notre étude plus particulièrement de suivre l'évolution de la densité relative des espèces émissives en faisant varier les paramètres expérimentaux afin de corrélérer, plus tard si possible, ces résultats aux propriétés des films correspondants réalisés.

2. Principe du dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) par pulvérisation consiste à pulvériser une cible et à condenser les atomes ou groupe d'atomes provenant de cette dernière sur un substrat situé en face. La cible alimentée par un générateur DC ou RF constitue une cathode permettant de créer une décharge diode DC ou RF (un plasma) en son voisinage. Les ions servant à la pulvérisation de la cible (principalement Ar^+ et N_2^+ dans notre cas) sont issus de la décharge DC ou RF dans le mélange gazeux Ar/N_2 . Ils sont des produits des collisions ionisantes entre les électrons énergétiques et les atomes et molécules du mélange gazeux. Lors de ce processus, l'arrachement des atomes de la cible est dû à un transfert de quantité de mouvement des ions à ces atomes. Cette quantité de mouvement des ions doit être supérieure à l'énergie de liaison de l'atome dans la cible pour que la pulvérisation soit effective. Par ailleurs, l'azote peut interagir chimiquement avec les atomes de la cible ou s'implanter dans la cible. Cela peut influencer sur le rendement de la pulvérisation (rapport entre le nombre d'atomes pulvérisés et le nombre d'ions incident) de la cible.

Les atomes, molécules ou ions réactifs réagissent également en volume avec les atomes issus des cibles, pour former d'autres radicaux réactifs qui contribueront soit au dépôt soit à la gravure du film. Le terme « pulvérisation réactive » découle de la présence de ces espèces réactives en plus de l'argon dans le plasma.

L'option « pulvérisation magnétron » consiste à rajouter un champ magnétique au-dessus de la cible afin de modifier la direction et le mouvement des électrons. Le dispositif pour réaliser cela est constitué de deux aimants concentriques de polarités opposées situés en dessous de la cible. Le champ magnétique créé par ces aimants permet d'augmenter le taux d'ionisation en allongeant la trajectoire des électrons secondaires qui effectuent un mouvement giratoire autour des lignes de champ. Cela permet d'augmenter considérablement la probabilité des collisions ionisantes. Cette augmentation de la densité des ions permet d'accroître la vitesse de dépôt des films. D'après Billard et Perry [3], elle peut même augmenter d'un facteur 100 (de moins de $0,1 \mu\text{m}/\text{h}$ en pulvérisation cathodique simple à $10 \mu\text{m}/\text{h}$ en pulvérisation magnétron).

Dans le cas, où la cible est alimentée en RF, l'avantage est de pouvoir pulvériser tout type de matériau cible (conducteur, semi-conducteur et surtout isolant). En effet dans le cas

d'une cible isolante, sans cette alimentation RF, une accumulation de charges se produirait sur la cible, produisant un arrêt du plasma.

3. Les techniques de caractérisation des films utilisées durant la thèse

Au jour d'aujourd'hui, il n'existe aucune technique de caractérisation confirmée pour analyser les phases cristallisées de C_3N_4 . Nous n'avons pas de signature évidente comme c'est par exemple le cas du diamant où il est reconnu avec certitude que le micro-Raman permet d'obtenir une signature situé à 1332 cm^{-1} . Les techniques utilisées dans la littérature donnent pour la plupart, des limites pour analyser ce type de matériau. Cette remarque a d'ailleurs été faite par d'autres auteurs. Malkov [4] a publié dans un article de revue, des remarques sur les techniques utilisées pour caractériser les films de type CN_x .

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation mais elles ne seront pas toutes présentées parce que certaines de ces techniques n'ont pas été concluantes pour ce type de matériau.

Dans la plupart des cas, nous nous sommes intéressé à la morphologie, à la structure, à la composition chimique, aux liaisons chimiques et aux caractéristiques mécaniques. Pour cela, nous avons utilisé les techniques suivantes.

3.a. La Microscopie Electronique à Balayage (SEM)

La morphologie générale des films est observée par microscopie électronique à balayage (SEM). Cette technique nous permet également d'obtenir une idée approximative de la taille des cristallites des films. La plupart des analyses ont été faite avec un microscope de marque JEOL JSM 6500 F. La cathode pour la source d'électrons est en LaB_6 . La tension d'accélération utilisée est de 5 kV. Les films réalisés en MPACVD n'ont pas eu besoin d'être métallisés avant d'être analysés par SEM.

3.b. La Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission (TEM) est employée pour observer la morphologie et la taille des cristallites. Les caractérisations par TEM sont effectuées avec un microscope de marque Philips CM20 fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV. Une cathode en LaB_6 est utilisée pour la source d'électrons. La technique utilisée pour la préparation des échantillons est le micro-clivage. Cette technique se fait à l'aide d'une pointe de diamant. Les bouts de films sont récoltés à l'aide d'une grille en cuivre avec le fond en carbone. Pour que le faisceau d'électrons puisse traverser le film analysé, nous n'observons que les prélèvements qui ont une épaisseur de moins de 200 nm.

C'est une technique beaucoup plus avantageuse par rapport au SEM du fait de sa haute résolution possible. La résolution (d) étant définie par la relation $d = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$ avec λ la

longueur d'onde, α l'angle d'ouverture de l'objectif et n l'indice de réfraction du milieu

Les microscopes actuels sont à faible angle et fonctionnent sous vide, donc $\sin \alpha \sim \alpha$ et

$n = 1$. D'où $d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}$. Obtenir une bonne résolution revient donc à réduire la longueur

d'onde. La loi de De Broglie [$\lambda(A) = \frac{h}{mv}$] appliquée à des électrons d'énergie inférieure

200 keV devient : $\lambda(A) = \frac{12,26}{\sqrt{E}}$. h = constante de Planck, m la masse de la particule, v sa vitesse, E = son énergie en eV.

Avec cette énergie des électrons de 200 keV, la longueur d'onde est de 0,027 Å et la résolution est de l'ordre de 3 Å pour un angle d'ouverture de 5 mrad.

Cette technique nous permet d'obtenir des images en champ clair et en champ sombre. En champ clair l'image est formée à l'aide du faisceau d'électrons transmis. Les zones sombres correspondent aux zones de diffraction. Les zones claires correspondent soit aux éléments légers, soit à la partie la moins épaisse du film. Le mode champ sombre permet d'observer les éléments qui sont en position de diffraction selon la loi de Bragg.

3.c. La Spectroscopie par Dispersion des Energies des Photons X (EDXS)

Le principe de la Spectroscopie par Dispersion des Energies des Photons X (EDXS) est le suivant :

Les atomes du film, sous l'effet de l'excitation par le faisceau d'électrons émettent des photons X en se désexcitant. Chaque atome émettant un photon d'une énergie bien précise, l'analyse des énergies des photons permet d'identifier les éléments présents dans le film et de les quantifier relativement. C'est une technique très rapide qui permet de quantifier les éléments présents dans une zone bien précise. Elle permet ainsi de différencier des hétérogénéités dans le film contrairement aux autres techniques de quantification qui sont plutôt globales.

La composition chimique des films est systématiquement estimée par la EDXS lors des observations par TEM avec le microscope Philips CM20 équipé d'un détecteur de photon X.

3.d. La Spectroscopie d'Electron Auger (AES)

Le principe de cette technique consiste à exciter les atomes du matériau par un faisceau d'électron et d'analyser les énergies des électrons Auger éjectés de ce dernier. Le phénomène Auger se décrit de la façon suivante. Le faisceau d'électron du spectromètre crée un trou dans sur un niveau orbital de l'atome par ionisation. Un électron du niveau supérieur vient combler ce trou en produisant de l'énergie qui servira à éjecter un second électron de la couche externe de l'atome appelé électrons Auger, si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de ce dernier. L'énergie cinétique de l'électron Auger s'exprime donc comme suit : $E_c = E_k - (E_{L1} + E_{L2})$ avec E_c l'énergie cinétique de l'électron Auger, E_{L1} l'énergie de liaison de l'électron qui a servi à combler le trou de la première ionisation et E_{L2} l'énergie de liaison de l'électron Auger.

C'est une technique qui ne permet d'analyser que la surface de l'échantillon vu la faible énergie des électrons Auger qui ne peuvent donc traverser une grande épaisseur avant d'atteindre le détecteur. C'est pour cette raison qu'elle nécessite un vide très poussé (10^{-9} - 10^{-10} mbar). Elle permet d'analyser tous les éléments sauf H et He étant donné que cette technique nécessite au moins trois électrons.

Quelques échantillons ont été analysés par AES à l'aide d'un spectromètre Auger (VG Scientific, Microlab 310 D) qui fonctionne en mode balayage.

3.e. La Spectroscopie des Photons X (XPS)

C'est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition chimique de l'extrême surface du film. La profondeur analysée est de l'ordre de 3 nm. Elle est souvent appelée aussi Spectroscopie des Electrons pour l'Analyse Chimique (ESCA). Le principe est d'exciter les électrons des atomes de la surface du film à l'aide d'un faisceau de photon X. Des photoélectrons sont émis suite à cette photo-ionisation. Ces électrons sont analysés ensuite en fonction de leurs énergies cinétiques. L'énergie cinétique de l'électron est donnée par la relation : $E_c = hv - E_i$ avec E_c l'énergie cinétique de l'électron émis du matériau, hv est l'énergie du photon incident et E_i est l'énergie de liaison de l'électron émis. Les photons X monochromatiques utilisés couramment dans la littérature sont la raie K_{α} du magnésium à 1253,6 eV ou la raie K_{α} de l'aluminium à 1486,6 eV. Dans ce travail, nous avons utilisé un spectromètre (VSW CL150) avec un analyseur à multiples détecteurs en mode fixe. Une source non-monochromatique de K_{α} Mg (1253,6 eV) avec une tension de 12 kV et un courant de 10 mA est utilisé. La pression dans la chambre lors des analyses est de 10^{-7} mbar. La résolution est inférieure à 1 eV. Les effets de charge sont corrigés en utilisant l'Ag3d_{5/2} (de la laque d'argent utilisée pour coller les échantillons) dont l'énergie de liaison est de 368,2 eV.

3.f. La Spectroscopie de Transformé de Fourier Infra Rouge (FTIR)

C'est une technique qui permet d'analyser les liaisons chimiques et les structures moléculaires présentes dans les films. En effet, chaque liaison dans le matériau vibre à une fréquence bien précise. Lorsque ce dernier est soumis au rayonnement infrarouge, il absorbe l'énergie infrarouge caractéristique de sa vibration. L'un des avantages de cette technique c'est qu'elle est rapide et ne nécessite pas de vide puisque l'azote ou l'oxygène de l'air l'absorbent pas le rayonnement infra rouge. Elle est principalement utilisée de façon qualitative pour identifier des matériaux, mais elle permet en complément d'autres techniques de déterminer la concentration relative des liaisons chimiques.

Nous avons utilisé dans cette étude un spectromètre de marque Bruker Equinox55. Les analyses ont été faites dans la gamme 400-4000 cm⁻¹. Les analyses effectuées sur les films réalisés en MPACVD n'ont pas donné de résultats. En effet, les films absorbaient totalement le rayonnement infra rouge du fait probablement de la structure des films.

3.g. Le micro Raman

C'est une technique basée sur la diffusion de la lumière laser qui permet de donner des informations qualitatives sur la structure du matériau et quantitatives sur la composition chimique. L'énergie des photons incidents de la lumière laser sert à créer (effet Stokes) ou à détruire (effet anti-Stokes) les vibrations des molécules du matériau. Dans le cas de la

diffusion stokes, la fréquence de l'onde diffusée vérifie la relation $f_d = f_0 - \frac{E_f - E_i}{h}$ avec E_i et E_f les énergies initiale et finale de la molécule. Dans le cas de la diffusion anti-stokes la fréquence de vibration devient plutôt $f_d = f_0 + \frac{E_f - E_i}{h}$. Dans le cas où il n'y a pas d'échange d'énergie entre le photon et la molécule, $f_d = f_0$; il s'agit d'une diffusion rayleigh.

Contrairement à la spectroscopie infra rouge (FTIR) la spectroscopie Raman permet d'analyser toutes les molécules avec ou sans moment dipolaire permanent.

Quelques analyses ont été faites par spectroscopie Raman sur les films réalisés en MPACVD mais nous n'avons pas obtenu suffisamment de signal pour pouvoir exploiter les résultats. Pour les mêmes raisons que précédemment (cas du FTIR), le rayonnement infrarouge était également absorbé totalement. Les analyses ont été faites à Metz au Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes (LMOPS) avec un micro-Raman Labram. Nous avons essayé deux longueurs d'onde (514 et 633 nm) sans succès.

3.h. La Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une technique basée sur la diffraction du faisceau de rayon X par la matière cristallisée qui donne accès aux informations structurales du matériau (phases, structure cristalline...).

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un appareil Philips X'PERT PRO (raie α du Cu, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) en mode θ - 2θ . Des pics de diffraction apparaissent sur le diffractogramme lorsque la loi de Bragg est vérifiée, c'est à dire lorsque :

$2d \sin \theta = n\lambda$ n= entier naturel, d= distance inter-réticulaire, θ l'angle de diffraction, λ = la longueur d'onde. Elle permet d'analyser principalement les plans parallèles à la surface de l'échantillon.

3.i. La diffraction électronique (ED)

La diffraction électronique consiste à faire diffracté un faisceau d'électrons par un ensemble de cristallites. Elle permet à partir des clichés de diffraction d'identifier les phases présentes dans le film. Elle est une technique de moins bonne précision (puisque les mesures des diamètres des anneaux de diffraction se font à la main) par rapport à la XRD. Cependant elle permet d'analyser une zone bien précise. D'où le nom en anglais « Selected Area Electronic Diffraction (SAED) ».

Le principe est également basé sur la loi de Bragg décrite plus haut.

Sur le cliché de diffraction apparaissent des anneaux concentriques correspondant chacun à un d_{hkl} bien précis. Dans la pratique, le d_{hkl} est déterminé à partir des diamètres de ces anneaux en utilisant la relation simplifiée issue de la loi de Bragg suivante :

$d_{hkl} = \frac{2L\lambda}{D}$ où L est la longueur de camera, et D le diamètre de l'anneau.

Le produit $2L\lambda$ est déterminé expérimentalement à partir d'un échantillon étalon et est de l'ordre de 49,5-49,9 \AA nm avec un faisceau d'électron de 200 KV et une longueur de camera de près de 1 m. les analyses par SAED sont toujours effectué en même temps que les micrographies TEM avec le même appareil (Phylips CM20).

3.j. La profilométrie

Pour les mesures d'épaisseur des films (réalisés par PVD) nous avons utilisé un profilomètre de contacte de marque Tencor. Le principe consiste à faire défiler une pointe de diamant à la surface de l'échantillon et de mesurer les variations de profondeur. Pour cela une marche est réalisée sur l'échantillon à l'aide d'un masque avant le dépôt. Cette variation de profondeur se traduit en signal électrique qui est ensuite converti en longueur.

3.k. La nanoindentation ou microindentation

La nano(micro)indentation est une technique qui permet de déterminer les propriétés mécaniques (la dureté et le module d'élasticité) des matériaux. La méthode la plus couramment utilisée est celle de Olivier et Pharr [5] basée sur le model ci-dessous. La charge P et le déplacement h peuvent être reliés par la relation suivante.

$$P = B(h - h_f)^m$$

La raideur de contact est obtenue par $S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h_{\max}}$

Et la profondeur de contact est donnée par la relation $h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}$

L'aire de contact est obtenue par $A = 24,56h_c^2$ pour un indenteur de type Berkovich (géométrie pyramidale à trois cotés). Généralement pour un indenteur réel, un calibrage est plus approprié pour déterminer A .

La dureté est finalement obtenue par la relation $B_0 = \frac{P_{\max}}{A}$ avec P_{\max} la charge correspondant à la profondeur maximale et A l'air de contact.

Le module d'élasticité est obtenu par la relation $E = (1 - \nu^2) \left[\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right]^{-1}$ avec E_r le

module d'élasticité réduit défini par $E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}}$, E_i et ν_i le module d'élasticité et le

coefficient de Poisson de l'indenteur et ν le coefficient de Poisson du matériau. β est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur.

3.l. Le nanoscrach

Le nanoscratch est une technique qui permet de déterminer le caractère adhésif ou cohésif d'un film. Elle consiste à réaliser une rayure sur la surface de l'échantillon afin d'observer l'endommagement de la surface du film. Un indenteur (pointe) de géométrie connue (dans notre cas, un cône d'ouverture 90° dont l'extrémité est une calotte sphérique de rayon de courbure connu) pénètre la matière sous une charge normale mesurée et contrôlée. Afin de minimiser la déformation et l'usure de la pointe, celle-ci est faite en acier revêtu d'une couche DLC (Diamond Like Carbon). Durant l'essai, l'échantillon est déplacé perpendiculairement à la pointe, dans l'axe du levier qui la supporte. Une rayure à charge normale croissante est réalisée dans l'échantillon.

Les grandeurs physiques mesurées sont les suivantes:

- La force normale appliquée par l'indenteur.
- La force tangentielle résultante (résistance au déplacement de la pointe par la surface testée).
- La position verticale de l'indenteur, qui permet de déterminer la profondeur de pénétration de la pointe dans le matériau.

Lorsqu'une charge normale suffisamment importante est atteinte, des endommagements successifs (typiquement fissures, puis écaillages) peuvent apparaître dans la zone rayée. On note alors, pour une géométrie de pointe et les conditions expérimentales données, à quelle charge dite critique apparaît chaque endommagement. Ces valeurs sont caractéristiques du matériau étudié, et permettent de comparer les propriétés des échantillons entre eux.

Les essais sont réalisés sur un nanoscratch NST du CRPGL Henry tudor du Luxembourg, fabriqué par la compagnie CSM Instruments. Les paramètres expérimentaux sont dans le tableau ci-dessous.

Type de rayure	Charge croissante
Charge minimale, mN	1
Charge maximale, mN	1000
Force critique de détection de surface, mN	1
Vitesse de rayage, mm/min	1
Longueur de la rayure, mm	1
Rayon de courbure de la pointe	20 μm

Tableau A 1 : Paramètres de test nanoscratch utilisés.

3.m. La Spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La Spectroscopie à masse des ions secondaire est une technique basée sur la pulvérisation de la surface des films par un faisceau d'ions primaires. Ces ions primaires induisent des collisions atomiques et provoquent l'émission d'atomes et clusters. Certaines de ces espèces sont ionisées. Ces ions secondaires sont triés en fonctions de leurs énergies cinétiques et de leurs masses (m/z : masse/ charge) permettant ainsi d'obtenir des informations quantitatives sur la zone analysée. C'est la technique d'analyse de surface la plus sensible et permet de détecter tous les éléments, de l'hydrogène à l'uranium.

Le Laboratoire Science et Analyse des Matériaux du CRPGL dispose de plusieurs SIMS statiques et dynamiques. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la dynamique SIMS pour analyser quelques films. Le faisceau d'ions primaires balaye la surface en pulvérisant l'échantillon réalisant ainsi un profil d'intensité des ions secondaires en fonction de la profondeur. Le SIMS utilisé est fabriqué par la société Cameca et de model IMS6F. Le faisceau primaire utilisé est du césium ou de l'oxygène de 200 nm de diamètre. La résolution en profondeur est de 1 à 10 nm.

3.n. L'Ellipsométrie

C'est une technique qui permet d'obtenir les propriétés optiques du film (indice de réfraction) et de mesurer son épaisseur. Le principe consiste à envoyer un faisceau de lumière généralement dans le visible ou l'UV, et à mesurer les variations de l'état de la polarisation après réflexion sur la surface du film. Le rapport $\rho = r_p / r_s = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$ avec r_p la composante parallèle du champ électrique et r_s la composante tangentielle. Les valeurs de Ψ et de Δ permettent à partir d'un modèle de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur du film.

4. Indexation de pics

4.a. Espèces émissives présentes dans les plasmas N_2/CH_4 observées par SOE

Les tableaux A-2, A-3, A-4, A-5 et A-6 donnent des listes récapitulatives non exhaustives des raies que nous pouvons rencontrer dans les décharges avec le mélange gazeux N_2/CH_4 et leurs niveaux de transitions et énergies correspondantes.

espèce	longueur d'onde (nm)	Transition vibrationnelle Niveau haut → niveau bas	Energie (eV) haut → bas
CN Système violet	358,39	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (3 \rightarrow 2)$	3,19 → 0
	358,59	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (2 \rightarrow 1)$	3,19 → 0
	359,04	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (1 \rightarrow 0)$	$\Delta v=1$ 3,19 → 0
	385,09	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (4 \rightarrow 4)$	3,19 → 0
	385,47	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (3 \rightarrow 3)$	3,19 → 0
	386,19	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (2 \rightarrow 2)$	3,19 → 0
	387,14	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (1 \rightarrow 1)$	3,19 → 0
	388,34	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (0 \rightarrow 0)$	$\Delta v=0$ 3,19 → 0
	415,24	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (5 \rightarrow 6)$	3,19 → 0
	415,81	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (4 \rightarrow 5)$	3,19 → 0
	416,78	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (3 \rightarrow 4)$	3,19 → 0
	418,10	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (2 \rightarrow 3)$	3,19 → 0
	419,72	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (1 \rightarrow 2)$	3,19 → 0
	421,60	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (1 \rightarrow 0)$	$\Delta v=-1$ 3,19 → 0
	450,22	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (7 \rightarrow 5)$	3,19 → 0
	451,48	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (6 \rightarrow 4)$	3,19 → 0
	453,19	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (5 \rightarrow 3)$	3,19 → 0
	455,31	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (4 \rightarrow 2)$	3,19 → 0
457,80	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (3 \rightarrow 1)$	3,19 → 0	
460,61	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+ (2 \rightarrow 0)$	$\Delta v=-2$ 3,19 → 0	

Tableau A 2: Les raies les plus intenses du système violet de CN observables par OES dans un plasma typique N_2/CH_4 . En gras les têtes de bande les plus intenses.

Espèce	longueur d'onde (nm)	Transition électronique Niveau haut → niveau bas	Energie (eV) haut → bas
H Série de Balmer	γ 434,1	$5d \ ^2D \rightarrow 2p \ ^2P^0 (3/2 \rightarrow 1/2)$	13,06 → 10,20
	β 486,1	$4d \ ^2D \rightarrow 2p \ ^2P^0 (3/2 \rightarrow 1/2)$	12,75 → 10,20
	α 656,3	$3d \ ^2D \rightarrow 2p \ ^2P^0 (3/2 \rightarrow 1/2)$	12,09 → 10,20

Tableau A 3: Les raies les plus intenses de la série de Balmer de H observables par OES dans un plasma typique N_2/CH_4 . En gras les têtes de bande les plus intenses

espèce	longueur d'onde (nm)	Transition vibrationnelle Niveau haut → niveau bas		Energie [eV] haut → bas
N_2 2 ^e système positif	311,67	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2→3)	$\Delta v=1$	11,05→7,39
	313,60	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (1→2)		11,05→7,39
	315,93	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0→1)		11,05→7,39
	337,13	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (0→0)	$\Delta v=0$	11,05→7,39
	353,67	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2→1)	$\Delta v=-1$	11,05→7,39
	357,69	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (1→0)		11,05→7,39
	375,54	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (3→1)		11,05→7,39
	380,49	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ (2→0)		$\Delta v=-2$

Tableau A 4: Les raies les plus intenses du 2^e système positif de N_2 observables par OES dans un plasma typique N_2/CH_4 . En gras les têtes de bande les plus intenses.

espèce	longueur d'onde (nm)	Transition vibrationnelle Niveau haut → niveau bas		énergie [eV] haut → bas
N_2^+ 1 ^e système négatif	353,26	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (4→5)	$\Delta v=1$	3,16→0
	353,83	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (3→4)		3,16→0
	354,89	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (2→3)		3,16→0
	356,39	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (1→2)		3,16→0
	358,21	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (0→1)		3,16→0
	385,79	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (2→2)	$\Delta v=0$	3,16→0
	388,43	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (1→1)		3,16→0
	391,44	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (0→0)		3,16→0
	416,68	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (4→3)	$\Delta v=-1$	3,16→0
	419,91	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (3→2)		3,16→0
	423,65	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (2→1)		3,16→0
427,81	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_u$ (1→0)	3,16→0		

Tableau A 5: Les raies les plus intenses du 1^e système négatif de N_2^+ observables par OES dans un plasma typique N_2/CH_4 . En gras les têtes de bande les plus intenses.

espèce	longueur d'onde (nm)	Transition vibrationnelle Niveau haut → niveau bas		énergie [eV] haut → bas	
C_2 système de Swan de	468,02	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (5→6)	$\Delta v=1$	2,39→0	
	468,48	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (3→4)		2,39→0	
	469,76	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (2→3)		2,39→0	
	471,52	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (1→2)		2,39→0	
	473,71	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (0→1)	$\Delta v=0$	2,39→0	
	512,93	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (1→1)		2,39→0	
	516,52	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (0→0)		2,39→0	
	558,55	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (2→1)		2,39→0	
	563,55	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$ (1→0)		$\Delta v=-1$	2,39→0

Tableau A 6: Les raies les plus intenses du système de Swan de C_2 observables par OES dans un plasma typique N_2/CH_4 . En gras les têtes de bande les plus intenses.

4.b. Energies de liaison associées aux liaisons chimiques présentes dans les films de CN_x et SiCN proposées dans la littérature à partir des analyses par XPS de C1s de N1s et de Si2p

Les Tableau A 7, Tableau A 8 et Tableau A 9 présentent les liaisons et les énergies de liaison obtenues dans les films de type SiCN et CN_x déposés par des techniques (voir dernière colonne Tableau A 7) différentes.

Energie de liaison	Type de liaison	Références	Technique de dépôt et type de film
283,37 287,6, 289,93	Si-C C=N C-O	Woo <i>et al.</i> [6]	CN _x polycristallin filament chaud DC et RF
286,43 287,63	C-N dans βC ₃ N ₄ C-N dans CN _x	Zhang <i>et al.</i> [7]	CN _x cristallin MPACVD
285,96 287,32 289	C-N sp ² dans CN _x C-N sp ³ dans βC ₃ N ₄ C-O contamination	Wei [8]	CN _x avec βC ₃ N ₄ PVD magnétron
285,5 286,6 287,1	C-N sp ² C-N sp ³ C-N sp ¹	Hao <i>et al.</i> [9]	a-CN :H DC-RF PECVD
284,84 286,17 287,84 289,38	C=C C=N C-N ou C≡N C-O	Majumdar <i>et al.</i> [10]	CN _x DBD
284,5 285,7-285,9 287,7-287,9	C-C sp ³ C-N sp ² C-N sp ³	Gao <i>et al.</i> [11]	CN _x implantation dans diamant
285,6-285,7 287,4-288,4	C-N sp ² C-N sp ³	Chen <i>et al.</i> [12]	SiCN cristallin MPACVD
284,3 286,2 288,0	C-C C=N C≡N	Cheng <i>et al.</i> [13]	SiCN MPACVD
282,5 284,5 285,9 288	C-Si C-C C-N C-O	Gao <i>et al.</i> [14]	SiCN ECR assisté par pulvérisation magnétron
286,2 284,8 284,5 283,5	C-O C-N C-C C-Si	Xie <i>et al.</i> [15]	SiCN Rf sputering
284,68 285,73 287,05 288,13	C-C C-N sp ² C-N sp ³ C-O	Liang <i>et al.</i> [16]	SiCN PVD magnétron

Tableau A 7: Liaisons chimiques de C1s dans les films de CN_x et SiCN, proposées dans la littérature.

Energie de liaison	Type de liaison	Références
400,46 402,63	C=N N-O	Woo <i>et al.</i> [6]
399,08 400,82	N-C dans $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ N-C dans CN_x	Zhang <i>et al.</i> [7]
398,46 400,17 402,28	N-C sp^3 dans $\beta\text{C}_3\text{N}_4$ (pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) N-C sp^2 dans CN_x (urotropine $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) N-O ou N-N	Wei [8]
398,6 399,1 400,2 401,9	C-N sp^3 C-N sp^2	Hao <i>et al.</i> [9]
399,12 400,00 401,25	C-N ou C-N triple C=N N-O	Majumdar <i>et al.</i> [10]
398,5-397,7 400-401 402,8-402,9	N-C sp^3 N-C sp^2	Gao <i>et al.</i> [11]
397,9-398,3 399,8-400,6	N-Si N-C	Chen <i>et al.</i> [12]
397,3 399,7 400,3	N-Si N=C N \equiv C	Cheng <i>et al.</i> [13]
398 398,8 399,9	N-Si, N-C sp^3 N-C sp^2	Gao <i>et al.</i> [14]
399,5 397,5	N-C N-Si	Xie <i>et al.</i> [15]
398,51 399,73 400,98	N-C sp^3 , N-Si N-C sp^1 N-C sp^2	Liang <i>et al.</i> [16]

Tableau A 8: Liaisons chimiques de NIs dans les films de CN_x et SiCN proposées dans la littérature.

Energie de liaison	Type de liaison	Références
99,2-99,9 101,6-102,7 104,2-104,6	Si-Si, Si-N Si-O	Chen <i>et al.</i> [12]
99,9 103,4	Si-Si Si-N	Cheng <i>et al.</i> [13]
102,7 101,8 103,6	Si-N Si-C Si-O	Gao <i>et al.</i> [14]
102,5 101,8 100,3	Si-N Si-C Si-Si	Xie <i>et al.</i> [15]
101,81 102,76	Si-C Si-N	Liang <i>et al.</i> [16]

Tableau A 9: Liaisons chimiques de **Si2p** dans les films de CN_x et SiCN, proposées dans la littérature.

4.c. Nombres d'onde associés aux liaisons chimiques observées dans la littérature pour des films de type SiCN et CN_x par FTIR.

Dans les Tableau A 10 et Tableau A 11, nous avons recensé les liaisons et les nombres d'ondes associés pour des films de CN_x et de SiCN réalisés à l'aide de techniques diverses couramment rencontrées dans la littérature.

Référence et techniques de dépôt	Nombre d'onde	Type de liaison
Xie <i>et al.</i> [15] RF-PVD	612	Si-C
	816	SiC
	1080	Si-O
	457	Si-N
	940	Si-N
	1400	C=N
	2200	C≡N
Zhou <i>et al.</i> [17] RF-PECVD	3350	N-H
	2885-3050	C-H
	~2200-2264	C≡N
	2259	C-CN
	2152 ; 2199	N=C=N
	~2200 ; 1600 ; 1650	C=N
	1580	C=C
	1416	SiO ₂
	1050 ; 1400	C-N
	~1000	Si-O en volume
	950	SiN en volume
780	Si-C en volume	
Charkin <i>et al.</i> [18] PIII	825	SiC
	1050	CN sp ³
	1430	C=C
	870-950	SiN
	1200-1700	C=N élongation
	1430	C=C élongation
	2200	C=N élongation
Jedrzejowski <i>et al.</i> [19] PECVD CH ₄ /SiH ₄ /N ₂ /Ar	~800	Si-C
	975-990	Si-N
	~2200	C-N
Majumdar <i>et al.</i> [10] DBD	1080-1160	C-O
	1350-1480	C-N
	1645-1665	C=C ou C=N
	2160-2290	C≡N

Tableau A 10: Liaisons chimiques et nombres d'ondes correspondants observés dans la littérature pour des films de SiCN réalisés par différentes techniques.

Référence et techniques de dépôt	Nombre d'onde	Type de liaison
Rodil <i>et al.</i> [20] DC-PVD	1100-1300	C-N
	1500-1600	C=N
Taba <i>et al.</i> [21] Ablation laser	3200-3400	NH, NH ₂ élongation
	2230	C≡N
	1500	C=N
	1450	NHx
	1435	CHx
	1300	C-N
	2367	C≡N
Wei [8] DC-PVD	1559	C=N sp ²
	1201	C-N sp ³
	1400	C-N
Ramos <i>et al.</i> [22] DC-PVD	1600	C=N
	2190	C≡N
	2350	CO ₂
Mutsukura <i>et al.</i> [23] RF-CVD	2350	C-O de CO ₂
	2100-2250	C≡N
	1300-1500	C-N
	1500-1800	C=N

Tableau A 11: Liaisons chimiques et nombres d'ondes correspondants observés dans la littérature pour des films de CN_x réalisé par différentes techniques.

5. Références bibliographiques

- [1] A. Ricard, SFV (ed.) (1995).
- [2] M. Camero, F. J. G. Vazquez, J. Ortiz, C G. Aleixandre, Plasma Sources Sci. Technol. 13 (2004) 121.
- [3] A. Billard, F. PERRY, Pulvérisation cathodique magnétron.
- [4] T. Malkow, Mater. Sci. Eng. A 302 (2001) 311.
- [5] W. C. Olivier, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [6] H. K. Woo, Y. Zhang, S. T. Lee, C. S. Lee Y. W. Lain, K. W. Wong, Diam. Relat. Mater. 6 (1997) 635.
- [7] Y. P. Zhang, Y. S. Gu, X. R. Chang, Z. Z. Tian, D. X. Shi, X. F. Zhang, Mater. Sci. Eng. B 78 (2000) 11.
- [8] J. Wei, J. Appl. Phys. 89 (2001) 410.
- [9] J. Hao, T. Xu, W. Liu, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 3671.
- [10] A. Majumdar, J. Schäfer, P. Mishra, D. Ghose, J. Meichsner, R. Hippler, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 6437.
- [11] P. Cao, W.T. Zheng, Z. Jiang, Z. Jin, Z. Mu, C. Dong, Materials Chemistry and Physics 72 (2001) 93.
- [12] L. C. Chen, C. Y. Yang, D. M. Bhusari, K. H. Chen, M. C. Lin, J. C. Lin, T. J. Chuang, Diam. Relat. Mater. 5 (1996) 514.
- [13] W. Cheng, J. Jiang, Y. Zhang, H. Zhu, D. Shen, Materials Chemistry and Physics 85 (2004) 370.
- [14] P. Gao, J. Xu, Y. Piao, W. Ding, D. Wang, X. Deng, C. Dong, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5298.
- [15] E. Xie, Z. Ma, H. Lin, Z. Zhang, D. He, Optical Materials 23 (2003) 151.
- [16] E. J. Liang, J. W. Zhang, J. Leme, C. Moura, L. Cunha, Thin Solid Films 469 (2004) 410.
- [17] Y. Zhou, D. Probst, A. Thissen, E. Kroke, R. Riedel, R. Hauser, H. Hoche, E. Broszeit, P. Kroll, H. Stafast, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1325.
- [18] I. V. A. Charkin, M. Nastasi, Surf. Coat. Technol. 186 (2004) 108.
- [19] P. Jedrzejowski, J. Cizek, A. Amassian, J. E. K. Sapieha, J. Vlcek, L. Martinu, Thin Solid Films 447 (2004) 201.
- [20] S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson, S. Muhl, Thin Solid Films 420 (2002) 122.
- [21] M. Tabbal, P. Mérel, S. Moisa, M. Chaker, E. Gat, A. Ricard, M. Moisan, S. Gujrathi, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) 1092.
- [22] C. F. Ramos, M. J. Sayagues, T. C. Rojas, M. D. Alcalá, C. Real, A. Fernandez, Diam. Relat. Mater. 9 (2000) 212.
- [23] N. Mutsukura, K. I. Akita, Thin Solid Films 349 (1999) 115.