



**HAL**  
open science

# Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium : caractérisations physico-chimiques et structurales des premiers stades, optimisation de l'interface

Cyril Sarrieu

► **To cite this version:**

Cyril Sarrieu. Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium : caractérisations physico-chimiques et structurales des premiers stades, optimisation de l'interface. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011. Français. NNT : 2011INPL093N . tel-01749544

**HAL Id: tel-01749544**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749544v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole doctorale Energie Mécanique Matériaux

Institut Jean Lamour

Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium :  
caractérisations physico-chimiques et structurales des  
premiers stades et optimisation de l'interface

THESE

Présentée et soutenue publiquement le 18/11/2011

Pour l'obtention du grade de docteur de l'INPL

Intitulé du doctorat : Science des Matériaux

Par

Cyril SARRIEU

**Composition du jury**

<i>Rapporteurs:</i>	Monsieur FERRO Gabriel	Directeur de Recherche CNRS
	Monsieur HAENEN Ken	Professeur
<i>Examineurs:</i>	Monsieur ARNAULT Jean-Charles	Chercheur CEA HDR
	Madame BAUER-GROSSE Elisabeth	Professeur
	Monsieur ANDRIEU Stéphane	Professeur
	Monsieur BARRAT Silvère	Professeur
	Monsieur SAADA Samuel	Chercheur CEA

## Remerciements



# Remerciements

Ces années passées au sein de l'institut Jean Lamour ont été pour moi une expérience très enrichissante sur le plan humain. Ainsi, je tiens à exprimer ici ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ces travaux.

Je souhaite remercier en premier lieu les membres de mon jury de thèse.

Je suis profondément reconnaissant à Kent Haenen d'avoir accepté avec une si grande simplicité d'être rapporteur de ma thèse, et ce, malgré la distance à parcourir depuis Hasselt et l'obstacle de la langue. Je suis également très heureux que Gabriel Ferro m'ait fait cet honneur. J'ai beaucoup apprécié ses encouragements et ses conseils pratiques concernant la carbonisation du silicium.

Je remercie également Stéphane Andrieux qui a présidé ce jury. Ce fut très agréable et très enrichissant de discuter avec lui de l'interprétation de mes observations au RHEED.

Je tiens d'autre part à témoigner toute ma sympathie à Jean-Charles Arnault et Samuel Saada. Que ce soit à Paris, Perpignan, Hasselt, Budapest ou encore Athènes, ce fut à chaque fois un grand plaisir de les retrouver et de profiter de leurs conseils avisés. Je leur suis extrêmement reconnaissant de l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux et de la générosité dont ils ont fait preuve.

Je remercie enfin Silvère Barrat, mon directeur de thèse, et Elizabeth Bauer-Grosse, ma co-directrice, également présents dans ce jury. Je leur suis reconnaissant de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette étude. J'ai par ailleurs apprécié leur soutien et la liberté qu'ils ont su me laisser pour entreprendre ces recherches. Je remercie particulièrement Silvère pour sa disponibilité lors de la finalisation de mon manuscrit.

Je veux ensuite remercier tous ceux qui, à Nancy, ont directement travaillé avec moi sur le diamant.

J'éprouve en particulier une très grande reconnaissance à l'égard de Nicolas Barth qui m'a initié à la CVD du diamant et m'a transmis son savoir-faire. Nous tentions d'élucider ensemble les mystères du diamant et mettions souvent les mains dans le cambouis pour réparer les diverses machines. Nous avons cependant partagé aussi des moments plus difficiles qui nous ont davantage rapprochés.

## Remerciements

Je salue également Alexis Boilleau qui a un temps fait partie de notre petite équipe de chasseurs de diamant.

Je remercie également Cécilia Rosenblatt dont j'ai encadré le stage et sans l'aide de laquelle je n'aurais peut-être pas envisagé de me lancer dans la fastidieuse exploitation quantitative des clichés RHEED.

Je souhaite, de plus, remercier Jonathan Chaves qui m'a aidé, avec beaucoup de générosité et de bonne volonté. Grâce à lui, j'ai pu achever les dernières séries d'expériences que j'avais dû interrompre.

Je suis ensuite très reconnaissant à l'égard de toute l'équipe de l'atelier-fer qui, toujours dans la bonne humeur et avec une grande efficacité, m'a permis de perfectionner le réacteur.

Je remercie également Patrice Miska avec qui j'ai longuement bataillé contre un microscope AFM qui s'éteignait intempestivement en raison des records de températures.

De même, je suis reconnaissant envers Aurélien Renard et Martine Mullet du LCPME qui, avec moi, ont longuement réfléchi à l'interprétation des spectres XPS.

Je remercie enfin Franck Cleymand dont les mesures m'ont permis de reconstituer certains éléments importants du puzzle.

Ma reconnaissance va également aux autres membres du laboratoire qui, de mille manières, ont chacun participé à ma thèse.

Je suis reconnaissant en particulier envers Jean-Philippe Bauer et Gérard Henrion qui se sont succédés à la direction du laboratoire et m'ont permis de mener ces travaux à bien.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Jean François Pierson pour son souci du bon fonctionnement global de notre équipe et de s'être assuré que je puisse travailler dans de bonnes conditions. Avec lui, je remercie toute l'équipe PVD pour leur aide précieuse et leur sympathie. Nous sommes loin de nous être simplement partagés les créneaux MEB de l'IJL. Je pense ainsi à David Horwat, Fabien Capon, David Pilloud et Carine Petitjean, non seulement pour leur soutien, mais aussi pour les agréables moments de vie du laboratoire auxquels ils ont contribué.

Je salue aussi les collègues de l'équipe ESPRIT qui se sont intéressés à nos expériences et ont fait preuve d'une grande disponibilité. Je remercie notamment Thierry Belmonte qui de temps à autre partageait avec moi son expérience sur les plasmas. Je félicite d'autre part Grégory Marcos pour avoir su faire de notre petite « cafète » un poumon de dynamisme pour l'ensemble du laboratoire.

Je suis très reconnaissant à l'égard de Valérie Tamburini qui était toujours prête à m'aider et qui très souvent m'encourageait. De même, j'ai beaucoup apprécié les généreux coups de main

de Bérenger Boreux. Je remercie également Francis Korsior qui sait allier réactivité et bonhomie. Et, comme c'était devenu le rituel entre nous : « je lui souhaite une bonne nuit ».

Ensuite, je garderai longtemps le souvenir de mes passionnantes discussions avec Pierre Noyrez que je remercie également pour son aide lors de mes brèves incursions dans le monde de la métallurgie.

Je salue pareillement Pierre Brunet et Gwendal Le-Bars avec qui nous avons longuement réfléchi pour renforcer la sécurité de la salle dans laquelle je procédais à mes expériences.

L'enseignement a, par ailleurs, constitué une part importante de mon activité. Il m'a apporté beaucoup de satisfactions et m'a servi de soutien tout au long de ma thèse. Je tiens donc à remercier tous mes collègues et étudiants de l'EEIGM et de l'école des Mines.

J'ai en particulier apprécié de travailler avec Thierry Czerwiec et Laurent Farge qui m'ont encadré pendant le monitorat. Nos échanges sur la façon d'aborder les diverses notions avec les étudiants étaient toujours très enrichissants.

De même, je remercie Audrey Hemel avec qui je préparais mes TD et échangeais de petites astuces pédagogiques.

Je suis par ailleurs extrêmement reconnaissant envers mes compagnons doctorants, mes amis et ma famille qui m'ont soutenu tout au long de ces années de thèse.

Je remercie en particulier Grégory Arnoult et Tony Thiriet qui se sont arrivés à l'Ecole des Mines en même temps que moi. Ils sont très vite devenus mes plus proches amis.

Puis, Maud Jullien a rapidement rejoint notre petit groupe. Je la salue spécialement : devant soutenir nos thèses respectives tous deux au même moment, nous nous sommes retrouvés en fin de thèse dans la même « bulle », solidaires face aux épreuves.

Mes pensées vont également à Nolwenn Tranvouez qui aborde la dernière ligne droite avant la soutenance. Je lui adresse tous mes encouragements et la remercie de nous avoir souvent gâtés de bons petits gâteaux.

Je suis également reconnaissant envers Nicolas Thurieau, mon très cher « cobureau », pour sa bonne humeur indéfectible. C'est sûr, nous étions vraiment dans le meilleur bureau de l'IJL ! Je salue également Martin Schwartz notre « cobureau » intermittent, mécanicien comme Nicolas. Toutefois, j'avoue que je ne parvenais pas toujours à suivre leurs conversations d'initiés, leurs histoires de cubes en particulier.

Je remercie ensuite Hugo Van Landeghem avec qui j'ai eu de longues discussions sur la façon dont tourne le monde et sur les lois physiques qui le régissent.

Je salue également Laura Dirand, qui devait rendre son manuscrit en même temps que moi. Nous nous encourageons mutuellement.

## Remerciements

Je pense aussi à ceux que je n'ai croisés que quelques mois, mais qui ont beaucoup compté pour moi : Yuan, Ani, Emna, la « presque gentille » Nierlly, Noura, Aurore et Rodrigo. Rodrigo en particulier m'a fait découvrir, à mon arrivée, ce qu'était une bonne soutenance de thèse à la brésilienne.

Tous ensemble nous travaillions, expérimentions, mangions, voyagions, faisons du sport, dormions parfois. Les séparations ont été difficiles.

Je salue également Emilie Vanhove, qui m'a beaucoup aidé. Même si les événements nous ont par la suite éloignés, ils n'effacent en rien ce qui a précédé.

Enfin pour conclure, je voudrais remercier tout particulièrement mes parents, qui malgré la distance m'ont soutenu inlassablement jours et nuits. Ils ont été une ressource immense pour moi. Par ailleurs, je ne remercierai jamais assez mon frère Gaël qui depuis l'Angleterre a toujours gardé un œil sur moi et m'a souvent épaulé. Ensemble, ils sont venus m'aider à franchir le cap de la soutenance.

Fin de l'aventure.

« Vienne la nuit sonne l'heure  
Les jours s'en vont je demeure »

*Le Pont Mirabeau*  
Apollinaire, *Alcools* (1912)





« Ce qui est incompréhensible, c'est que le monde  
soit compréhensible. »

*Comment je vois le monde (1934)*

Albert Einstein





# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	<b>3</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>11</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>16</b>
<b>Chapitre I Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline</b> .....	<b>19</b>
I.1 Le diamant - un solide carboné .....	19
I.1.1 Historique .....	19
I.1.2 L'élément carbone .....	20
I.1.3 Les formes cristallines .....	21
I.1.4 Les carbones amorphes .....	23
I.2 Propriétés intrinsèques du diamant et applications .....	24
I.3 Matériaux diamant de synthèse .....	25
I.3.1 Diamant HPHT (hautes pressions et hautes températures) .....	25
I.3.2 Diamant de détonation .....	26
I.3.3 Diamant CVD (dépôt chimique en phase vapeur) .....	26
a) Substrat diamant HPHT : homoépitaxie .....	26
b) Substrat non-diamant .....	27
i. Prétraitement mécanique .....	27
ii. Dispersion de nanopoudres .....	27
iii. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par polarisation .....	28
I.3.4 Différentes qualités cristallines .....	29
a) Films homoépitaxiés .....	29
b) Films polycristallins .....	29
c) Films nanocristallins .....	30
d) Films hautement orientés .....	30
I.4 Exemples d'applications .....	30
I.4.1 Fenêtres optiques .....	31

## Table des matières

I.4.2 Diode Schottky .....	31
I.4.3 Détecteurs de radiations de haute énergie.....	32
I.5 Réalisation de films hautement orientés sur silicium .....	34
I.5.1 Mécanismes du dépôt chimique en phase vapeur.....	34
I.5.2 Développement des cristaux.....	37
a) Croissance des faces selon le modèle BCF .....	37
b) Géométrie des cristaux.....	38
c) Influence des paramètres expérimentaux .....	39
d) Particules Multimaclées .....	40
I.5.3 Evolution sélective .....	41
I.5.4 Germination assistée par polarisation sur silicium .....	44
I.5.5 Germination sur les autres matériaux.....	47
a) Substrat de carbure de silicium cubique .....	48
b) Substrat d'iridium.....	48
I.6 Conclusion .....	49
<b>Chapitre II Procédé et méthode d'analyse.....</b>	<b>51</b>
II.1 Réalisation des dépôts diamant.....	51
II.1.1 Dispositif expérimental.....	51
II.1.2 Préparation du dispositif et des substrats silicium.....	54
II.1.3 Procédé MPCVD multi-étape .....	54
a) Etape de préchauffage sous gaz .....	55
b) Etape de prétraitement par plasma microonde.....	55
c) Etape de polarisation.....	56
d) Etape de croissance CVD.....	57
e) Justification de la dénomination des étapes .....	58
II.2 Méthodes d'analyse.....	58
II.2.1 Caractérisation de la qualité de la germination sur cristaux isolés.....	58
II.2.2 Spectrométrie des photoélectrons (XPS).....	60
a) Principe .....	60
b) Profondeur d'analyse .....	62
c) Déconvolution des pics d'intensité .....	63

d) Intensité du signal .....	64
e) Evaluation de l'épaisseur d'une couche .....	64
II.2.3 Diffraction des électrons rapides en géométrie de réflexion (RHEED).....	65
a) Dispositif RHEED.....	65
b) Région étudiée et profondeur d'analyse .....	66
c) Diffraction RHEED par construction d'Ewald.....	67
d) Description d'un cliché RHEED .....	68
e) Etude du carbure de silicium .....	70
i. La forme des taches de diffraction :.....	70
ii. Mesure des paramètres de maille du carbure de silicium.....	72
II.2.4 Microscopie à force atomique (AFM) .....	73
II.2.5 Révélation de la répartition spatiale du carbure par attaques acides .....	75
II.3 Conclusion.....	77
<b>Chapitre III Hétéroépitaxie assistée par polarisation .....</b>	<b>80</b>
III.1 Procédure de germination du diamant avec carbonisation préalable .....	80
III.1.1 Influence de la carbonisation sur le dépôt diamant .....	81
a) Elaboration des échantillons .....	81
a) Etude du dépôt diamant.....	82
b) Etude RHEED après prétraitement plasma.....	83
III.1.2 Etude de la répartition du dépôt diamant .....	85
a) Origine de l'hétérogénéité du dépôt.....	85
b) Vers un recouvrement homogène du substrat.....	86
c) Analyse de la répartition du carbure par attaques acides.....	87
III.1.3 Régions d'intérêt de l'échantillon .....	89
III.2 Influence des conditions de polarisation sur l'épitaxie du diamant.....	90
III.2.1 Paramètres expérimentaux favorisant l'épitaxie .....	90
a) Elaboration d'échantillons de cristaux isolés.....	90
b) Etudes de la qualité de la germination.....	91
III.2.2 Transformation de la surface durant l'étape de polarisation .....	94

## Table des matières

a) Evolution de la morphologie de surface .....	95
b) Evolution chimique de la surface .....	99
i. Indentification des matériaux et modélisation des spectres .....	99
ii. Analyse des transformations chimiques de la surface .....	105
c) Evolution de la structure du carbure de silicium en extrême-surface .....	112
i. Description des clichés de diffraction.....	112
ii. Forme des taches SiC.....	113
iii. Position des taches SiC.....	114
iv. Evolution de la distance interréticulaire $d_{001}$ .....	116
III.2.3 Synthèse des observations et discussion .....	117
a) Etat de surface en début de polarisation.....	117
b) Evolution de l'épaisseur de la couche de carbure de silicium.....	118
c) Evolution de la structure de surface du carbure de silicium.....	118
d) Evolution du dépôt de carbone .....	118
e) Hétéroépitaxie du diamant et transformations de surface.....	118
III.3 Germination après l'étape de polarisation.....	119
III.3.1 Etape supplémentaire après polarisation.....	119
III.3.2 Influence de la concentration de méthane .....	121
III.3.3 Influence de la durée d'une étape à température élevée .....	122
III.3.4 Brève modification des paramètres en cours de croissance .....	124
III.4 Conclusion .....	125
<b>Chapitre IV    Optimisation de la surface du substrat .....</b>	<b>127</b>
IV.1 Influence de l'enrichissement de la surface en carbone sur l'hétéroépitaxie.....	127
IV.1.1 Enrichissement en carbone par prétraitement plasma .....	127
a) Conditions d'élaboration des échantillons .....	128
b) Analyse XPS de l'enrichissement en carbone.....	128
c) Influence de la température sur le dépôt de carbone .....	131
IV.1.2 Influence de l'enrichissement en carbone sur la germination du diamant.....	133
a) Conditions d'élaboration des échantillons .....	133
b) Caractérisation de la germination du diamant.....	134

c) Discussion.....	135
IV.2 Optimisation de la durée du prétraitement à faible concentration de méthane .....	136
IV.2.1 Conditions d'élaboration des échantillons .....	136
IV.2.2 Influence de la durée du prétraitement sur le dépôt de diamant.....	137
IV.2.3 Transformation de la surface pendant le prétraitement plasma.....	139
a) Réaction de la surface aux attaques chimiques (série 940 °C).....	139
b) Analyses chimiques par XPS.....	141
i. Prétraitement à 880 °C .....	141
ii. Prétraitement à 940 °C.....	141
iii. Transformations chimiques pendant le prétraitement.....	143
c) Evolution de la morphologie de surface .....	143
d) Evolution structurale du carbure de silicium .....	145
IV.3 Influence de l'orientation du substrat silicium .....	148
IV.4 Germination sur carbure de silicium monocristallin.....	149
IV.5 Conclusion .....	152
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>154</b>
i. Méthode .....	154
ii. Carbonisation préalable du substrat .....	155
iii. Répartition du dépôt diamant.....	155
iv. Sites de germination latents.....	156
v. Optimisation de la procédure de polarisation pour l'hétéroépitaxie.....	156
vi. Optimisation de l'état de la surface de la couche carbonisée .....	157
vii. Importance de la qualité cristalline du carbure de silicium .....	158
viii. Vers l'obtention de films hautement orientés.....	158
<b>Bibliographie .....</b>	<b>161</b>
<b>Liste des communications personnelles.....</b>	<b>173</b>
<b>Variables et paramètres physiques .....</b>	<b>177</b>
<b>Acronymes .....</b>	<b>179</b>

# Introduction générale

Cette étude a été réalisée à l'Institut Jean Lamour de Nancy, au sein du département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces, sous la direction de monsieur Silvère Barrat et de madame Elizabeth Bauer-Grosse. Il s'agit d'une contribution pour l'obtention de films diamant de haute qualité cristalline sur silicium. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de recherches entreprises depuis une quinzaine d'années au sein du laboratoire.

Le diamant est doté de qualités intrinsèques qui sont extrêmement prometteuses. Il est couramment utilisé sous forme de poudres pour des applications mécaniques telles que le polissage, la découpe ou l'usinage. Néanmoins l'élaboration de films minces de ce matériau par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permet d'envisager des applications dans des domaines très différents. En effet, le diamant est notamment un semi-conducteur à grande bande interdite (5,5 eV) très attractif pour l'électronique. Sa tension de claquage très élevée et son excellente conductivité thermique [Muret11] sont susceptibles de répondre aux exigences futures de l'électronique de puissance. Le diamant pourrait ainsi remplacer avantageusement le silicium en électronique. Par ailleurs, il résiste aux radiations de haute énergie, aux acides, et s'avère biocompatible. Toutes ces particularités en font une très bonne base pour la réalisation d'une grande variété de détecteurs allant du dosimètre pour la radiothérapie [Rebisz-Pomorska09] à divers biocapteurs [Yang02a].

Le développement de ces technologies engendre une réelle attente pour la production de films diamant de qualité cristalline toujours plus grande. Les meilleurs sont réalisés actuellement par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde (MPCVD) à partir de substrats diamant monocristallins. Ces substrats, généralement obtenus avec un procédé haute pression et haute température (procédé HPHT), permettent une croissance CVD couche par couche du diamant. La taille des films obtenus dépend cependant de celle des substrats et par conséquent dépasse rarement 5x5 mm<sup>2</sup>. Cette limitation en taille et le coût conséquent des diamants HPHT incitent à produire les films diamant sur d'autres matériaux.

Par exemple, le substrat silicium permet d'obtenir aisément des films diamant polycristallins sans orientation cristalline particulière. Cette qualité est généralement suffisante pour des applications telles que la dissipation thermique, les biocapteurs, l'électrochimie, ou encore pour

les capteurs SAW (Surface Acoustic Wave). Cependant, la conception de dispositifs plus ambitieux nécessite un meilleur contrôle de l'orientation des cristaux afin d'obtenir un diamant aux caractéristiques proches de celles d'un monocristal. Des progrès peuvent être faits dans ce domaine par croissance sélective notamment. Ainsi, par le choix de conditions de dépôt appropriées, il est possible de favoriser l'émergence d'une texture de fibre à partir d'un ensemble de cristaux aléatoirement orientés [Van der Drift67]. L'autre voie envisagée pour optimiser l'orientation des cristaux consiste à utiliser le substrat comme une matrice pour imposer son orientation cristalline au dépôt diamant. On parle alors de favoriser l'hétéroépitaxie du diamant sur le substrat. La procédure la plus à même de parvenir à un tel résultat consiste à faire précéder la croissance CVD du diamant par une étape de germination assistée par polarisation (BEN en anglais pour Bias Enhanced Nucleation). Cette méthode donne actuellement de bons résultats sur substrats iridium [Schreck03].

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous nous sommes intéressés en particulier à l'hétéroépitaxie du diamant sur silicium monocristallin. Ce dernier matériau a en effet l'avantage d'être très répandu et de pouvoir être produit sous la forme de larges wafers dont la qualité cristalline est extrêmement bien contrôlée. Pour ces raisons, les wafers de silicium sont déjà très utilisés pour l'étude de la CVD du diamant et notre laboratoire en particulier en a une longue pratique. Par ailleurs, le silicium se trouve être à la base de toute l'industrie de l'électronique, domaine dans lequel le diamant est particulièrement prometteur. La maîtrise du dépôt diamant sur ce matériau représente donc un enjeu considérable.

Des cristaux diamant en hétéroépitaxie sur silicium ont été observés dans de nombreuses études antérieures et notamment au sein de notre laboratoire [Choi03, Guise07]. Cependant moins de 25 % des cristaux formés avaient alors cette configuration. Cette désorientation de la plupart des cristaux pourrait provenir du fait que le silicium réagit fortement lorsqu'il est soumis au plasma, ou encore d'une différence importante entre le paramètre de mailles du silicium et celui du diamant. Cette différence se traduit en effet par un écart à la cohérence de 52 %, ce qui est bien supérieur aux 8% obtenus dans le cas de l'iridium avec lequel l'hétéroépitaxie du diamant est aisée. Dans le cas du silicium cependant, il a été constaté que la germination du diamant pouvait se faire sur une couche intermédiaire de carbure de silicium. Le paramètre de maille du carbure de silicium cubique étant plus proche de celui du diamant, cette couche pourrait être avantageuse pour l'hétéroépitaxie du diamant pourvu que sa formation soit maîtrisée. Par conséquent, les travaux entrepris ici ont pour objet l'étude des premiers stades de la germination du diamant et visent notamment à mieux contrôler la carburation de la surface du silicium pour optimiser la germination du diamant.

## Introduction générale

La première partie de ce manuscrit présentera le diamant et les méthodes développées antérieurement pour le synthétiser. Nous aborderons en particulier l'influence de la qualité cristalline sur les performances de différents dispositifs à base de diamant et verrons comment cette qualité dépend du procédé de fabrication. Nous ferons alors l'état de l'art concernant la germination du diamant sur silicium et présenterons les modèles proposés pour décrire celle-ci.

La seconde partie décrira le dispositif utilisé pour produire les échantillons nécessaires à notre étude ainsi que la méthode employée pour les caractériser. Il s'agit d'une part d'évaluer la qualité cristalline des films diamant et d'analyser d'autre part l'évolution de surface du substrat silicium pendant le procédé.

Le chapitre suivant rendra compte des travaux visant à favoriser l'hétéroépitaxie du diamant. Nous tacherons dans un premier temps de contrôler la carburation du silicium, ainsi que la répartition du dépôt diamant. Nous chercherons ensuite à optimiser pour l'hétéroépitaxie les conditions de l'étape de polarisation. Cette étape est déterminante de ce point de vue car elle initie la germination du diamant. Parallèlement, l'influence des transformations de la surface du substrat sur la qualité du dépôt diamant sera étudiée.

Ces progrès, nous permettrons alors de travailler à l'ajustement fin de l'état de surface du substrat pour la germination du diamant. Nous étudierons d'une part l'impact d'un enrichissement de la surface en carbone et verrons d'autre part comment influe la durée du prétraitement plasma. Enfin, l'importance de la qualité de la carburation du silicium sur la germination du diamant sera évaluée en utilisant des substrats de carbure de silicium préparés *ex situ* avec un dispositif dédié.



# Chapitre I Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

Ce chapitre aborde la nécessité de produire un diamant de grande qualité cristalline et décrit le principe du procédé de synthèse que nous souhaitons améliorer dans cette perspective.

Ainsi, les qualités exceptionnelles du diamant et ses applications possibles seront détaillées. Nous verrons les différentes techniques de production disponibles et préciserons les caractéristiques du matériau obtenu dans chaque cas. Par ailleurs, nous illustrerons à partir de quelques exemples l'influence de la qualité du diamant sur les performances des dispositifs réalisés à partir de ce matériau.

Nous expliquerons ensuite comment obtenir des films hautement orientés par dépôt chimique en phase vapeur à partir de substrats silicium. Le principe et l'état de l'art de cette technique seront présentés.

## I.1 Le diamant - un solide carboné

Bien que nous cherchions à synthétiser du diamant, nos expériences nous amèneront souvent à former d'autres solides carbonés. Ce paragraphe présente succinctement ces matériaux et ce qui les distingue.

### *1.1.1 Historique*

Le diamant est connu comme pierre précieuse depuis l'antiquité. L'intérêt pour celui-ci semble être né en Inde avant de se propager en Chine, puis en Europe. Le graphite extrait des mines est également connu depuis longtemps, cependant la découverte de l'existence d'un lien entre diamant et graphite est bien plus récente. En effet, les différentes formes du carbone à l'état solide n'ont été identifiées que progressivement au cours du XIXe siècle avec les progrès de

la chimie. C'est en 1814 par exemple, que H. Davy montre que le diamant et le graphite dégagent la même quantité de dioxyde de carbone lorsqu'ils sont brûlés. La différence de structure de ces matériaux est quant à elle mise en évidence au début du siècle suivant par diffraction des rayons X [Bragg13, Bernal24, Hassel24].

Par ailleurs, différentes catégories de carbones amorphes sont établies à cette époque. La décomposition des matériaux organiques par processus thermiques (pyrolyse ou carbonisation) est alors particulièrement étudiée. Dans les années 50, les scientifiques commencent à expliquer la graphitisation. Il s'agit de la cristallisation progressive d'un carbone amorphe sous forme de graphite pour des températures supérieures à 2000°C.

Les premiers résultats reproductibles concernant la synthèse du diamant sont quant à eux obtenus en 1955 par la General Electric Company à de hautes pressions et de hautes températures [BUNDY55]. Le dépôt chimique en phase vapeur du diamant, est développé bien plus tard dans les années 80 [Spitsyn81]. Depuis, de nombreuses avancées ont permis de mieux maîtriser cette technique et d'en comprendre les mécanismes.

### 1.1.2 L'élément carbone

L'atome de carbone est un élément de la deuxième période de la classification de Mendeleïev. Son numéro atomique est égal à 6, ce qui lui confère une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Les orbitales associées à ces électrons peuvent s'hybrider de plusieurs manières et former différents types de liaisons covalentes ( $\sigma$  ou  $\pi$ ). À chaque type d'hybridation est associé un nombre de coordination et une géométrie différente (cf. Tableau I-1), qui sont à l'origine de la grande variété allotropique du carbone.

Hybridation	sp3	sp2	sp1
Coordination	4	3	2
Géométrie	tétraédrique	Trigonal	linéaire
Energie de liaison (eV.mol <sup>-1</sup> )	1,54	1,40	1,21
Forme cristalline	Diamant	Graphite	Carbynes

Tableau I-1 Les différentes hybridations du carbone et les formes cristallines associées

Le carbone peut également se trouver sous des formes hybridées combinées entre  $sp^2$  et  $sp^3$ . C'est le cas par exemple dans les macromolécules telles que les fullerènes et les nanotubes.

### 1.1.3 Les formes cristallines

Les deux principales formes cristallines du carbone sont le diamant et le graphite (*cf.* la Figure I-1).

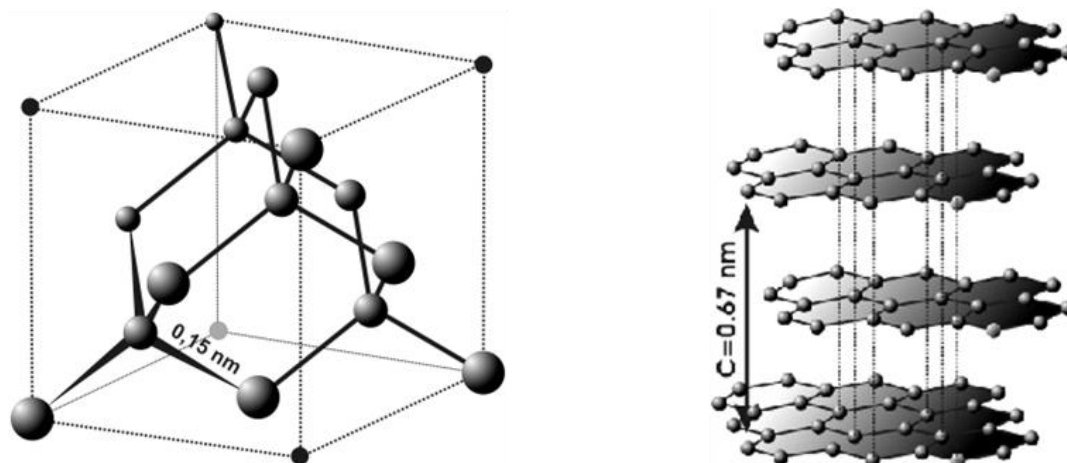


Figure I-1 Maille cristalline du diamant à gauche, graphite à droite.

Le diamant est uniquement constitué d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . Chaque atome est lié à quatre autres par des liaisons covalentes  $\sigma$  fortes et sa structure est de type Blende. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées dont la moitié des huit sites tétraédriques est occupée. Le paramètre de maille associé est de 0,35667 nm. La grande dureté de ce matériau provient de l'association de cette structure et d'une forte énergie de cohésion des atomes. Notons qu'il existe également un composé diamant de structure hexagonale appelé Lonsdaléite.

Le graphite est constitué en revanche d'atomes de carbone possédant des orbitales hybridées  $sp^2$ . Chaque atome est lié à trois autres avec une géométrie trigonale planaire (liaisons  $\sigma$ ) formant ainsi des hexagones de carbone qui s'organisent en feuillets de graphène. L'empilement des feuillets peut se faire de différentes manières et donner ainsi plusieurs polytypes lamellaires. Il possède en outre des liaisons  $\pi$  délocalisées dans la direction normale au plan des hexagones qui font du graphite un bon conducteur électrique. L'interaction entre ces plans atomiques étant relativement faible, ils peuvent assez facilement glisser les uns par rapport aux autres. Pour cette raison le graphite est notamment utilisé comme lubrifiant.

Il est à noter que le diamant est une forme cristalline métastable du carbone à température et à pression standard. Ainsi la transformation du graphite en diamant n'est possible thermodynamiquement que pour des pressions et des températures très élevées (*cf.* la Figure I-2).

Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

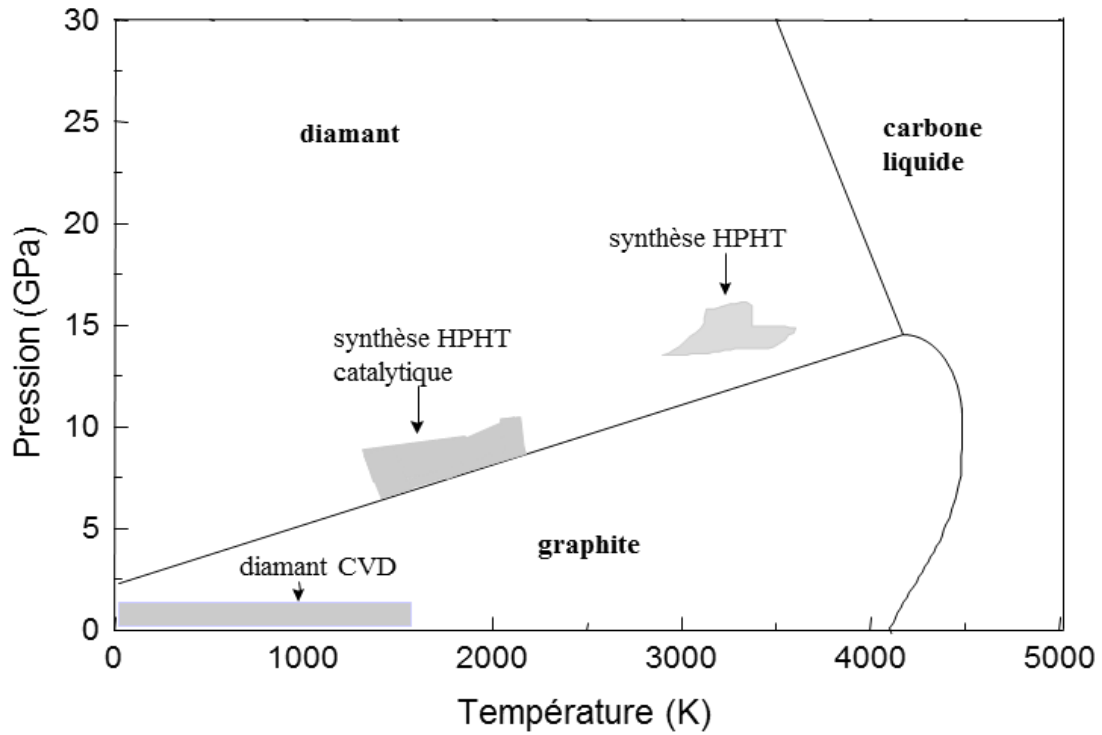


Figure I-2 Diagramme de phase thermodynamique (P, T) du carbone [Bundy01].

C'est pourquoi le diamant naturel se forme généralement sous la croûte terrestre dans les régions où les conditions de pression et de température permettent cette transformation. Parfois, le diamant remonte en surface à la faveur d'éruptions volcaniques de type kimberlite ou lamproïte (*cf.* la Figure I-3).



Figure I-3 Ancienne mine de Kimberley en Afrique du Sud à gauche, diamants bruts à droite

### 1.1.4 Les carbones amorphes

Les composés DLC (diamond like carbon) sont différentes formes de carbone amorphe métastable contenant une fraction significative de carbone hybridé  $sp^3$  ainsi qu'une certaine quantité d'hydrogène. Il en existe une très grande variété (*cf* la Figure I-4).

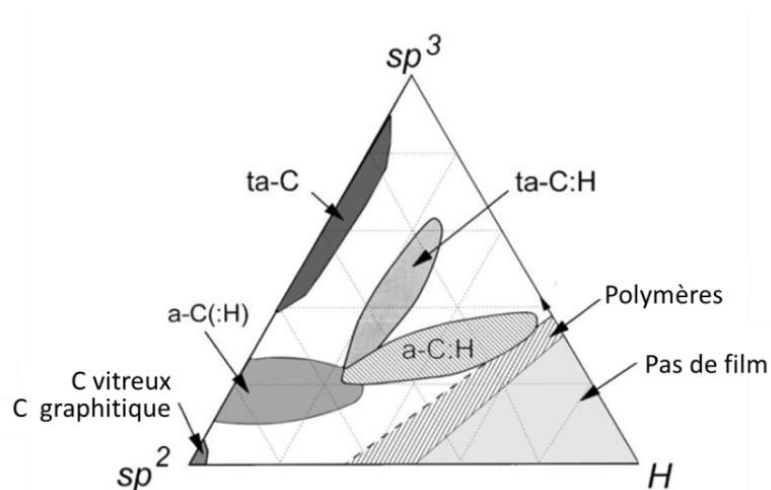


Figure I-4 Pseudo diagramme ternaire des liaisons dans les alliages carbone-hydrogène [Robertson02]

S'ils sont purement constitués de carbone, ils sont notés a-C. Bien souvent, les DLC sont en fait des alliages carbone-hydrogène a-C :H. Lorsque la proportion de carbone  $sp^3$  est importante, ils sont nommés « highly tetrahedrally bonded carbons », ta-C (:H). Certains de ces matériaux ont des propriétés proches de celles du diamant. Les ta-C (:H) par exemple ont pratiquement la même dureté (*cf*. le Tableau I-1).

	Sp3	H (%)	Densité (g.cm-3)	Dureté (GPa)
Diamant	100	0	3,515	100
Graphite	0	0	2,267	
C vitreux	0	0	1,3-1,55	3
C évaporé	0	0	1.9	3
C pulvérisé	5	0	2.2	
Ta-C	80	0	3.1	80
a-C :H dur	40	30-40	1,6-2,2	10-20
a-C :H doux	60	40-50	1,2-1,6	<10
ta-C :H	70	30	2.4	50
Polyéthylène	100	67	0.92	0,01

Tableau I-2 Aperçu de la grande variété de DLC pouvant être synthétisés [Milne01]

## I.2 Propriétés intrinsèques du diamant et applications

Le diamant possède des propriétés intrinsèques qui sont de loin les plus intéressantes dans bien des domaines (*cf.* Tableau I-3).

Matériaux	Carbure de silicium	Silicium	Diamant
Température de fusion (°C)	2500	1414	3546
Coefficient de dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )	4.10 <sup>6</sup>	3,2.10 <sup>6</sup>	1.10 <sup>6</sup>
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	120	148	2500
Densité	3,1	2,5	3,517
Bande interdite (eV)	2,3	1,12	5,6
Mobilité des électrons (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1000	1450	4000
Mobilité des trous (cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	45	450	3800

Tableau I-3 : Comparaison des propriétés de plusieurs matériaux avec celles du diamant

Le diamant est le matériau le plus dur (7000 N.mm<sup>-2</sup>). Il est d'ailleurs principalement utilisé pour produire des instruments de coupe et pour le polissage. Sa conductivité thermique étant d'autre part la plus élevée, il est un excellent candidat pour faire du management thermique. Son faible coefficient de dilatation thermique le rend en outre intéressant pour la réalisation de monochromateurs de rayons X ou de neutrons.

Le diamant est aussi potentiellement le semi-conducteur le plus intéressant pour l'électronique de puissance. Ainsi, sa très large bande interdite lui procure une résistance de claquage très élevée. Les mobilités des porteurs de charges sont également très importantes, de sorte qu'un diamant dopé au bore a une conduction quasi métallique. De nombreux dispositifs électroniques peuvent ainsi être envisagés. D'excellentes électrodes pour l'électrochimie ont notamment été réalisées [Vanhove09].

Par ailleurs, notre connaissance très avancée de la chimie du carbone permet de fonctionnaliser la surface du diamant avec des molécules organiques complexes, voire des molécules du vivant telles l'ADN. Il s'agit pour cette raison du support idéal pour réaliser des biocapteurs [Yang02a]. Le diamant étant d'autre part biocompatible, des dispositifs *in vivo* sont envisageables. Des rétines artificielles sont par exemple à l'étude [Bergonzo11].

Ainsi le diamant montre une résistance accrue aux conditions extrêmes que sont les fortes températures, les rayonnements de haute énergie, les milieux biologiques ou acides. Il apparaît donc comme un matériau de prédilection dans de nombreux domaines et permet de réaliser des dispositifs ayant une très longue durée de vie.

### I.3 Matériaux diamant de synthèse

Le diamant peut être synthétisé de diverses manières, mais les caractéristiques du matériau obtenu peuvent fortement varier d'une méthode à l'autre. De sa qualité cristalline et de sa pureté notamment, dépendent les applications envisageables. La demande est néanmoins très importante de sorte que la production de diamant synthétique est chaque année plus importante. En 2008, 24 tonnes de diamants naturels ont été extraites, tandis que 80 ont été synthétisées pour des usages industriels.

#### *1.3.1 Diamant HPHT (hautes pressions et hautes températures)*

Les diamants HPHT sont réalisés à partir de graphite sur de grosses presses permettant d'atteindre de fortes pressions et hautes températures. Mais il ne suffit pas d'amener du graphite dans le domaine de stabilité thermodynamique du diamant pour opérer la transformation. Il est nécessaire également de fournir une énergie supplémentaire pour franchir la barrière d'activation de la transformation (supérieure à  $700 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Une solution consiste à chauffer le graphite jusqu'à liquéfaction puis de monter en pression (15 GPa,  $2000^\circ\text{C}$ ). Cependant cette méthode demande beaucoup d'énergie, la reproductibilité est difficile et les diamants formés sont de petites tailles [Bundy01].

Une solution plus performante consiste à réaliser la transformation dans un solvant tel que le fer ou le nickel et d'introduire un germe diamant pour initier la croissance [Wentorf80]. Cette technique permet de produire des cristaux de plus grande taille (plusieurs millimètres), mais qui contiennent une concentration importante d'impuretés. Ces dernières sont principalement de l'azote et des contaminants provenant du solvant métallique. Elles engendrent des défauts qui altèrent la transparence du diamant (l'azote leur donne le plus souvent une couleur jaune *cf.* Figure I-5) et affectent ses propriétés électroniques.

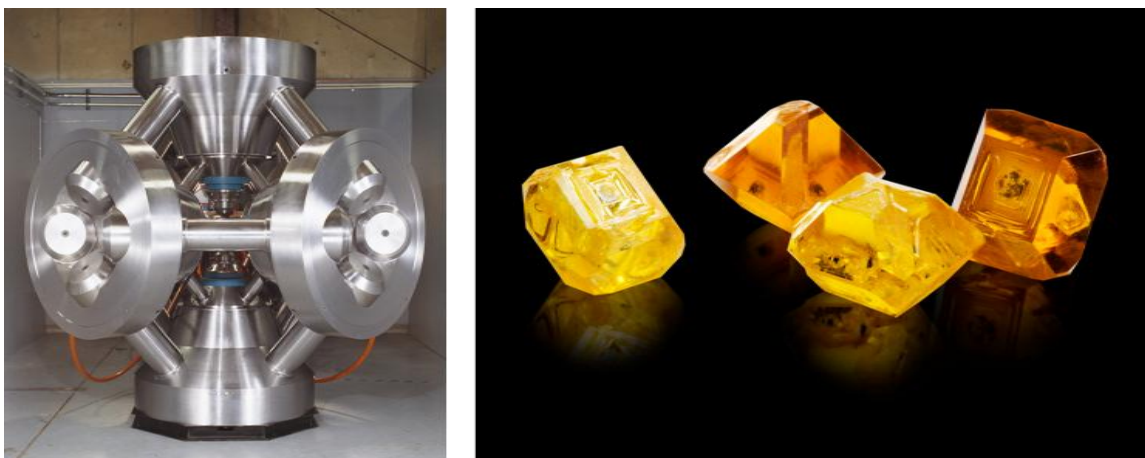


Figure I-5 Presse HPHT à gauche. À droite, diamants produits avec cette technique.

### *1.3.2 Diamant de détonation*

Par opposition avec la technique précédente, la formation de diamants par détonation est dite dynamique. En pratique, du graphite est mélangé avec des explosifs (TNT/RDX). Lors de l'explosion, l'onde de choc permet d'atteindre ponctuellement une pression d'environ 5 GPa et une température de 2000 °C qui favorisent l'apparition de diamants microscopiques. Ces derniers sont souvent utilisés comme poudre abrasive dans l'industrie.

### *1.3.3 Diamant CVD (dépôt chimique en phase vapeur)*

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à synthétiser un matériau par le biais de réactions chimiques entre une phase vapeur et la surface d'un substrat. Dans le cas du dépôt diamant, la source de carbone est le plus souvent du méthane que l'on dilue fortement dans du dihydrogène. Les molécules de cette phase sont ensuite dissociées à faible pression ( $\approx 20$  hPa) par filament chaud (HFCVD: *hot filament assisted chemical vapor deposition*) ou encore par plasma microonde (MPCVD: *microwave plasma assisted chemical vapor deposition*). Cette dissociation engendre des espèces particulièrement actives qui sont capables de réagir avec la phase solide pour faire croître le diamant. L'utilisation d'un plasma microonde permet de travailler sur une gamme de paramètres plus large que la méthode HFCVD et donc d'optimiser plus finement les caractéristiques du dépôt diamant. En revanche, la technique du filament chaud est plus facile à mettre en œuvre pour une production à grande échelle.

Quelle que soit la méthode, le dépôt peut être obtenu soit à partir de germes diamant, soit à partir d'un matériau non-diamant.

#### a) Substrat diamant HPHT : homoépitaxie

Les monocristaux de diamant HPHT, lorsqu'ils sont préalablement polis, représentent des substrats de prédilection pour le dépôt CVD. Bien que les propriétés électroniques et optiques de ces substrats soient souvent dégradées en raison des impuretés qu'ils contiennent, ils peuvent servir de matrice pour la croissance d'un matériau de meilleure qualité. Dans ces conditions, l'arrangement atomique et la symétrie du réseau cristallin sont conservés, ce qui permet d'obtenir un monocristal comportant souvent moins de défauts que la plupart des diamants naturels. Le dépôt et le substrat étant de même nature ici, la couche de diamant formée est dite homoépitaxiale. Ces dépôts peuvent atteindre 0,5 mm d'épaisseur pour une surface de 5 x 5 mm<sup>2</sup> (cf. Figure I-6).





Figure I-6 À gauche, un substrat HPHT 5x5 mm<sup>2</sup> poli. Sa couleur jaune provient de la présence d'impuretés d'azote. À droite, le monocristal obtenu par homoépitaxie après dépôt CVD. Ce dernier est transparent. Le substrat de départ a été ici retiré par traitement mécanique (CEA-LIST) [Sarrieu07].

### b) Substrat non-diamant

Sur les autres matériaux, le diamant se dépose en formant des cristaux isolés. Ces derniers, s'ils sont assez nombreux, peuvent finir par coalescer et ainsi former une couche. Cependant, les procédés HFCVD ou MPCVD n'engendrent à eux seuls qu'une très faible densité de germes diamant. Pour le silicium, cette densité peut-être inférieure à 10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>. Un traitement préalable de la surface est par conséquent nécessaire afin d'augmenter significativement la densité de sites de germination.

L'utilisation très courante du silicium en électronique fait que la germination à partir de wafers de ce matériau a beaucoup été étudiée. Ainsi plusieurs méthodes ont été développées :

#### ***i. Prétraitement mécanique***

Les premiers dépôts de diamants CVD ont été obtenus dans les années 1980 avec un prétraitement mécanique [Spitsyn81, Matsumoto82, Kamo83]. Ce dernier consiste à rayer le substrat avec des poudres abrasives de façon à créer des défauts de surface qui sont susceptibles de servir de site pour la germination du diamant. L'abrasif peut être de la poudre de nitrure de bore cubique, du carbure de silicium, du carbure de bore ou encore d'alumine par exemple. Les meilleurs résultats ont cependant été obtenus avec de la poudre de diamant. Dans ce dernier cas en effet, aux sites issus du traitement mécanique s'additionnent ceux provenant de la présence de grains de diamant résiduels (phénomène d'ensemencement). Les conditions du dépôt CVD jouent ensuite fortement sur la densité de germes qui vont effectivement se développer. Il a été observé notamment que cette densité diminuait avec l'augmentation de la concentration de méthane [Sato89]. Cependant avec cette technique, les cristaux produits sont complètement désorientés et les caractéristiques du dépôt difficilement reproductibles.

#### ***ii. Dispersion de nanopoudres***

Une autre méthode *ex situ* consiste à semer des particules de diamant à la surface du silicium. Leur répartition uniforme peut être obtenue par *spin-coating* par exemple. Cette technique consiste à déverser une suspension de nanopoudres de diamant sur le substrat en rotation rapide (*cf.* Figure I-7). Les particules sont alors dispersées par la force centrifuge, ce qui permet

Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

d'obtenir après croissance CVD une très grande densité de cristaux diamant (jusqu'à  $4.10^{10}\text{cm}^{-2}$ ) repartis de manière uniforme [Williams07]. Cette technique peut être utilisée sur une grande variété de matériaux, mais comme le prétraitement mécanique, elle a l'inconvénient de former des cristaux qui sont aléatoirement orientés.

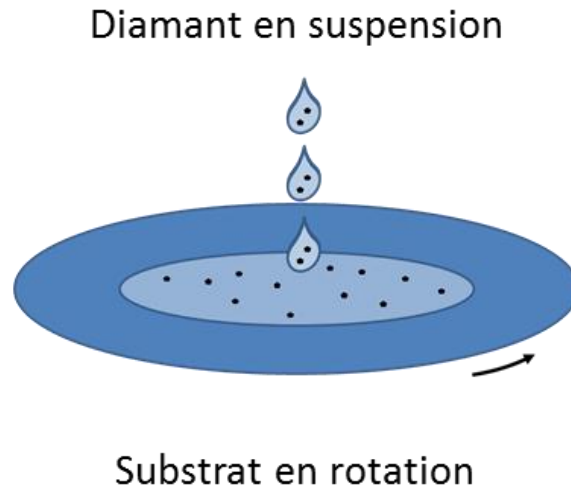


Figure I-7 Schéma de principe du spin-coating.

### ***iii. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par polarisation***

Il s'agit d'une méthode de germination *in situ*, également appelée BEN pour *bias enhanced nucleation*. Le procédé a été réalisé pour la première fois par Yugo et al. [Yugo91] sur du silicium poli miroir. Le substrat est soumis à un plasma microonde similaire à celui abordé dans les paragraphes précédents, cependant une tension continue est appliquée lors des premiers instants du traitement entre le substrat et une pièce métallique située en vis-à-vis comme présenté sur la Figure I-8. Les tensions appliquées sont généralement comprises entre 80 et 200 V. Les ions du plasma sont ainsi accélérés et bombardent la surface du substrat où ils forment des sites de germination pour le diamant. La densité de cristaux obtenue peut être ici aussi de l'ordre de  $10^{10}\text{cm}^{-2}$ , mais le principal avantage de cette technique est de permettre l'hétéroépitaxie d'une partie des cristaux diamant avec le silicium [Jiang93] (*cf.* paragraphe I.5.4).

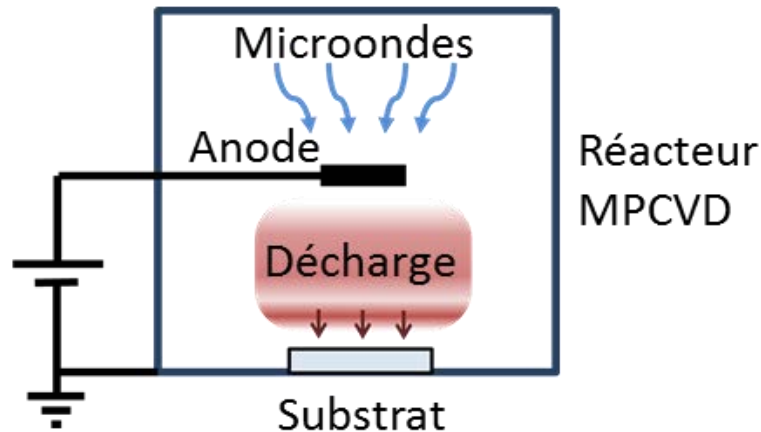


Figure I-8 Schéma de principe du dépôt chimique en phase vapeur assisté par polarisation. Une alternative consiste à appliquer la polarisation entre le substrat et l'armature métallique du réacteur.

### 1.3.4 Différentes qualités cristallines

Les techniques MPCVD et HFCVD permettent de produire des films de qualité cristalline variée.

#### a) Films homoépitaxiés

La meilleure qualité de film est celle obtenue par homoépitaxie sur substrat HPHT poli, puisqu'elle aboutit à la formation d'un monocristal. C'est pourquoi les premiers composants électriques étudiés sont réalisés à partir de ce matériau. Cependant les défauts ont tendance à se propager au cours de la croissance sous forme de dislocations. En électronique de puissance, les performances des composants réalisés à partir de ce matériau sont très sensibles à ces défauts. Ils peuvent entraîner la dégradation irréversible des dispositifs. Les études actuelles visent à éviter ces dislocations, par décapage préalable du substrat notamment [Tallaire04].

#### b) Films polycristallins

Sur substrat non-diamant, les films obtenus sont généralement polycristallins. Le prétraitement de germination est suivi d'une étape de croissance CVD d'une à plusieurs heures qui permet aux cristaux de coalescer puis de croître de façon colonnaire. Ces derniers sont alors de l'ordre du micromètre (*cf.* Figure I-9, à gauche) et leur orientation est le plus souvent aléatoire. La réalisation de ce type de matériau à l'avantage d'être facile. Il est ainsi possible de produire des films de grandes dimensions à partir par exemple de wafers de silicium d'un diamètre supérieur à 2 pouces.

### c) Films nanocristallins

Les films nanocristallins sont obtenus en se plaçant dans des conditions de croissance particulières engendrant la formation incessante de nouveaux germes sur les cristaux déjà existants (germination continue). Ces films comportent de nombreux joints de grains (*cf.* Figure I-9, à droite) et des phases de carbone amorphe. L'intérêt de ce matériau est qu'il possède des propriétés extrêmement homogènes et une surface peu rugueuse.

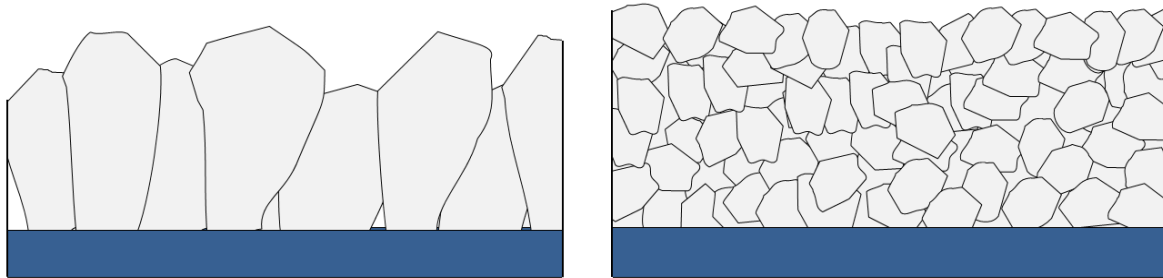


Figure I-9 Différentes qualités de films diamant. À gauche un film polycristallin colonnaire (grains ~ 100 nm). À droite un film Nanocristallin (grains ~ 40 nm).

### d) Films hautement orientés

Les films hautement orientés sont des films polycristallins dont les cristaux ont une orientation préférentielle. Celle-ci est obtenue en favorisant hétéroépitaxie du diamant par germination assistée par polarisation sur un substrat monocristallin non-diamant. La qualité cristalline peut ensuite être améliorée en épaississant le film sous forme colonnaire pendant une vingtaine d'heures. Une texture en axe de fibre est alors obtenue (*cf.* paragraphe I.5.3). Par cette méthode, le diamant obtenu hérite de propriétés intermédiaires entre celles du matériau polycristallin et celles du monocristal. Le procédé est néanmoins difficile à maîtriser, mais il permet de produire des films de bonne qualité cristalline et de grande dimension.

Les travaux de cette thèse sont dévolus à ce dernier type de film dont la qualité cristalline sur substrat silicium reste encore à améliorer, ce qui permettrait d'ouvrir la voie à de prometteuses applications.

## I.4 Exemples d'applications

Dans le paragraphe suivant, quelques applications et dispositifs à base de diamant synthétique sont décrits. Les exemples choisis appartiennent à des domaines pour lesquels l'amélioration de la qualité cristalline des films ou l'augmentation de leur surface, devraient

permettre soit un gain très significatif des performances, soit le développement de nouvelles applications.

### *1.4.1 Fenêtres optiques*

Le diamant est transparent dans la région des ultraviolets (à partir de 225 nm), le visible et dans l'infrarouge avec une bande d'absorption entre 2,5 et 6  $\mu\text{m}$  [Clement97]. Sa grande dureté, sa faible dilatation thermique et son bon coefficient de conduction thermique en font un très bon candidat pour la réalisation d'instruments optiques. Certains composants se trouvent d'ailleurs déjà dans le commerce. C'est le cas par exemple des fenêtres pour laser  $\text{CO}_2$  (cf. la Figure I-10). Ces fenêtres sont réalisées à partir de films diamant hautement orientés d'une épaisseur de l'ordre du millimètre, pour une surface de plusieurs centimètres.

Une faible absorption nécessite une grande qualité cristalline et la présence de peu d'impuretés. Par ailleurs, la surface doit être peu rugueuse afin de limiter la diffusion et permettre une bonne transmittance. Une des options consiste à fabriquer des films polycristallins constitués de larges cristaux que l'on soumet ensuite à un polissage mécanique. Cette dernière étape est particulièrement longue et délicate, ainsi d'autres techniques de polissage sont envisagées [Vivensang96, Gloor99]. L'idéal cependant serait de produire un film monocristallin de grande dimension et ne nécessitant pas de polissage.



Figure I-10 Fenêtres pour laser commercialisées par Element Six

### *1.4.2 Diode Schottky*

Avec l'accroissement constant des besoins en électricité et la nécessité de l'économiser, son utilisation devient de plus en plus contraignante en termes de puissance, de fréquence et de température des composants (jusqu'à 500 °C à l'air). Par ailleurs, les progrès en électronique de

Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

puissance semblent entravés par les propriétés intrinsèques du silicium qui est encore actuellement à la base de la plupart des composants.

Dans ce contexte, l'amélioration des performances peut être obtenue en utilisant des semi-conducteurs à plus large bande interdite. Le carbure de silicium notamment permet des avancées très significatives. La fabrication de composants à base de ce matériau commence en effet à bien se développer [Kubiak09] et des diodes Schottky sont d'ores et déjà commercialisées. Le diamant, qui a une bande interdite plus large et qui possède la conductivité thermique la plus élevée, est encore plus prometteur pour les défis futurs. Ainsi des transistors à effet de champ [Pang97] et des diodes Schottky [Muret11] sont par exemple à l'étude.

Ces dernières notamment ont l'avantage de pouvoir être réalisées en n'utilisant qu'un seul dopant. En effet, seul le dopage p (au bore) du diamant est tout à fait maîtrisé actuellement. Ces composants nécessitent cependant une très grande qualité cristalline pour éviter le claquage à forte tension. Seul le monocristal CVD permet d'obtenir une qualité suffisante. Les diodes réalisées actuellement peuvent supporter des tensions inverses de 2,6 MV contre 0,8 pour les diodes à base de carbure de silicium [Wang02]. La densité de courant en mode direct peut être de l'ordre de  $3000 \text{ A.cm}^{-2}$  [Kumaresan10].

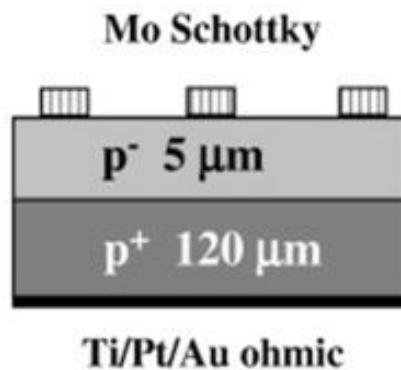


Figure I-11 Schéma de montage d'une diode Schottky de structure verticale. Une couche de diamant fortement dopée au bore et surmontée d'une couche moins dopée [Kumaresan10]

#### *1.4.3 Détecteurs de radiations de haute énergie*

Un détecteur de radiation à base de diamant peut être réalisé comme décrit sur la Figure I-12. Une tension est appliquée entre les deux faces d'une couche de diamant intrinsèque créant ainsi un champ électrique en son sein. Lorsque le dispositif est irradié, des paires électron/trou se créent dans le matériau et sont séparées par le champ électrique. Ces charges migrent alors vers les contacts générant ainsi un courant qui est mesuré par l'ampèremètre. Ce signal est proportionnel au nombre d'interactions par unité de temps.

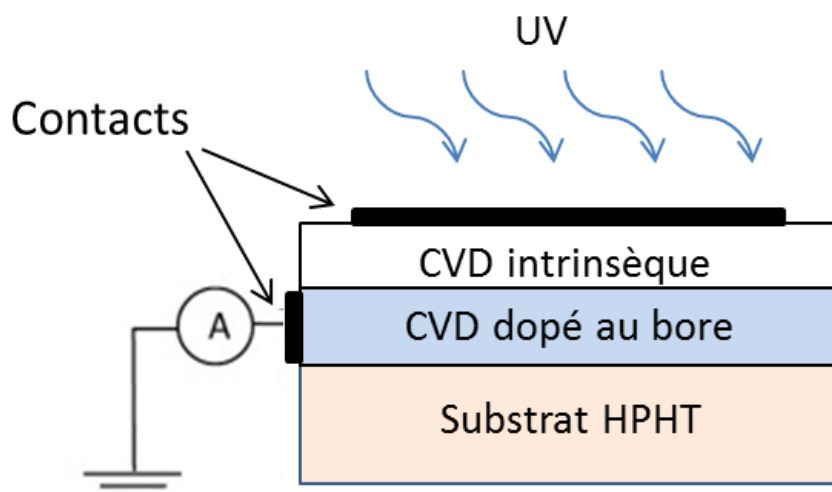


Figure I-12 Schéma de principe d'un détecteur de rayonnement UV utilisant du diamant CVD intrinsèque comme chambre à ionisation [Almaviva09].

Le diamant est particulièrement adapté à ce type de dispositif car sa large bande interdite (5,5 eV) permet au détecteur de n'être sensible qu'aux radiations de haute énergie et de ne pas être affecté par la lumière ambiante. Par ailleurs, la sensibilité de ces détecteurs est très bonne, notamment en raison de la grande mobilité des porteurs de charges dans le diamant, et d'autre part le courant de fuite est très faible du fait de son importante résistivité. Enfin, le diamant est extrêmement radiorésistant, ce qui permet au détecteur d'avoir des performances constantes sur le long terme.

La réponse du dispositif dépend cependant de la qualité du matériau et en particulier du nombre de défauts présents. Ces derniers peuvent être des impuretés ou encore des joints de grains [Bergman94, Han96]. Les défauts constituent le plus souvent des pièges pour les porteurs de charges qui dégradent leur mobilité. Ils ont également un impact sur le temps de réponse du détecteur. Les joints de grains ont tendance par ailleurs à faire chuter la résistivité [Han96]. C'est pourquoi le diamant monocristallin est préféré actuellement pour ce genre d'application, cependant le diamant hautement orienté peut avoir des performances très proches et permettre le développement de détecteurs de plus grande dimension, voire de concevoir des détecteurs 2D en multipliant le nombre de contacts.

Ainsi des dispositifs utilisant le diamant pour détecter les UV sont déjà à l'étude depuis une vingtaine d'années [Wei99, Almaviva09]. Les détecteurs de rayons X à base de diamant sont quant à eux très attendus en radiothérapie pour mesurer la dose déposée pour le traitement des patients. En effet, ces traitements sont amenés à devenir de plus en plus complexes pour mieux traiter la tumeur tout en évitant les tissus sains. Les dosimètres à base de diamant sont très prometteurs dans ce contexte car leur grande sensibilité permet de réduire le volume de

Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

détection [Spadaro11, Rebisz-Pomorska09]. Ainsi il devrait être possible de mesurer la dose même lorsque le volume irradié est très restreint, comme c'est le cas avec la stéréotaxie.

Les exemples précédents ont montré les atouts du diamant pour des applications souvent très contraignantes. Le défi consiste à produire celui-ci avec la meilleure qualité cristalline possible et sur de grande surface. Ceci peut s'envisager en particulier si l'on arrive à déposer de manière optimale le diamant sur un substrat non-diamant.

## I.5 Réalisation de films hautement orientés sur silicium

L'objectif de nos travaux de thèse est d'améliorer la qualité de la germination du diamant sur silicium. Une telle optimisation doit permettre à terme la réalisation de films hautement orientés de grande qualité cristalline. La technique utilisée à cette fin est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde avec une germination initiée par une procédure de polarisation *in situ*. Cette partie vise à présenter le principe de cette technique ainsi que l'état de l'art concernant son étude.

### *1.5.1 Mécanismes du dépôt chimique en phase vapeur*

La synthèse du diamant par dépôt chimique en phase vapeur permet de produire du diamant dans des conditions où la phase diamant est métastable. Même si la transformation directe du graphite en diamant est interdite thermodynamiquement dans ces conditions, le diamant peut être synthétisé par une succession de réactions chimiques faisant intervenir l'hydrogène atomique (*cf* la région « diamant CVD » sur la Figure I-2).

Comme décrit brièvement dans le paragraphe I.3.3, La source de carbone est généralement du méthane fortement dilué dans du dihydrogène. Un apport en énergie permet de décomposer les molécules de la phase gazeuse et de former les espèces chimiques qui vont réagir avec la surface du substrat pour former du diamant. Cette décomposition peut être obtenue par un processus thermique pur dans le cas du procédé HFCVD ou par une décharge microonde en MPCVD. Cette dernière méthode est celle utilisée dans le cadre de nos travaux de thèse. Contrairement à la première technique, celle-ci entraîne la formation d'une décharge luminescente. Il s'agit d'un plasma faiblement ionisé, principalement constitué d'espèces excitées et de neutres. L'agitation thermique des électrons est très supérieure à celle des molécules du gaz (plasma froid hors équilibre).



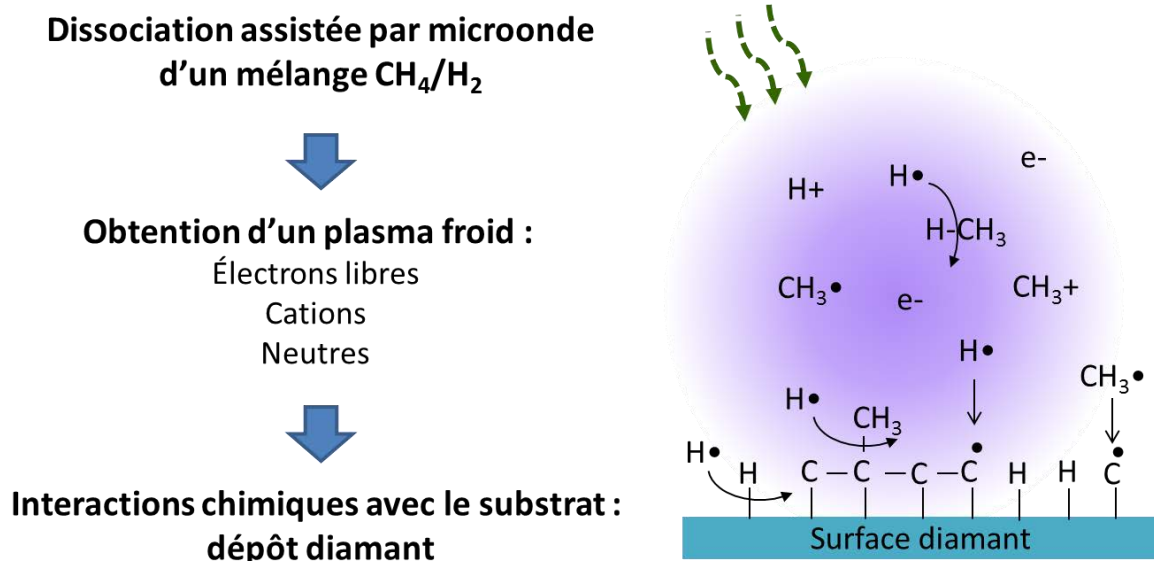
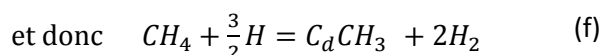
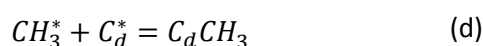
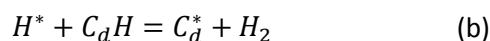
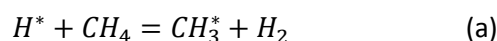


Figure I-13 Schéma illustrant le principe du dépôt chimique en phase vapeur du diamant dans le cas d'une dissociation assistée par microonde. Dans le cas de nos expériences, la pression du gaz est de l'ordre de 17 hPa, la température de 900 °C, et la puissance microonde de 400 W.

L'interaction chimique entre les espèces réactives formées dans le plasma et les atomes constituant la surface d'un substrat diamant aboutit au développement de cette dernière phase solide (cf. Figure I-13). Le modèle simplifié suivant rend compte des mécanismes réactionnels aboutissant à l'addition d'un atome de carbone à la phase diamant en formation  $C_d$ .



L'hydrogène atomique  $H^*$  et le radical méthyle  $CH_3^*$  sont les espèces chimiques intervenant principalement dans la croissance du diamant. Le radical méthyle  $CH_3^*$  est l'espèce précurseur pour la construction du matériau diamant comme résumé par les réactions (d) et (f). L'hydrogène a quant à lui un rôle multiple. De sa concentration dépend la dissociation des espèces carbonées du plasma (a). Il génère par ailleurs la formation des sites de croissance sur le substrat en rompant les liaisons des atomes de la surface et en stabilisant des liaisons pendantes (b). D'autre part, saturant ces dernières, il stabilise la surface en prévenant la formation de liaisons  $sp^2$  (c). Enfin, en gravant préférentiellement les liaisons  $sp^2$ , il favorise le développement des liaisons  $sp^3$  et donc la croissance du diamant. Harris et al. proposent un modèle cinétique

Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

plus détaillé pour le développement des faces {100} qui donne un bon accord avec la vitesse de croissance observée expérimentalement [Harris93].

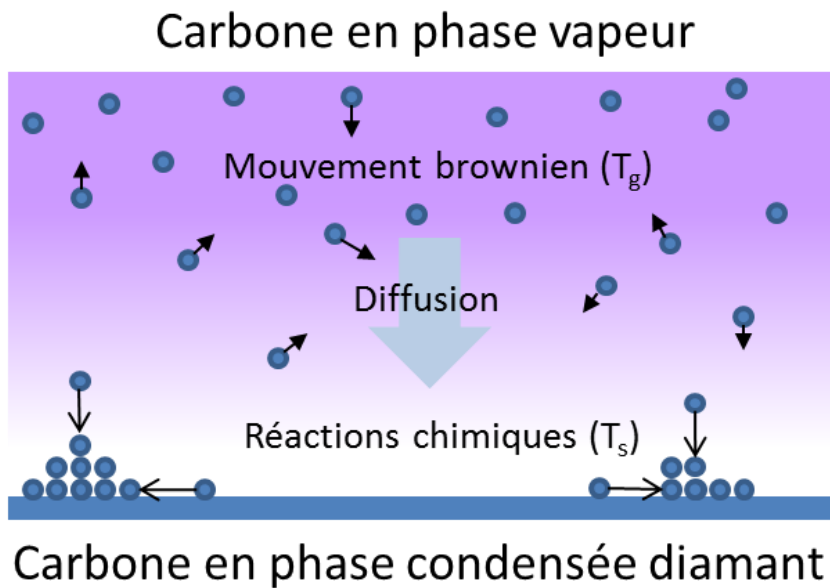


Figure I-14 Couche limite se formant à proximité de la surface.

La vitesse de dépôt du diamant dépend d'une part des mécanismes de transport des espèces chimiques vers la surface et d'autre part de la cinétique des réactions chimiques.

La consommation des espèces réactives lors de la croissance du diamant entraîne une diminution de leur concentration à proximité de la surface. Il se forme ainsi une couche limite à l'intérieur de laquelle la concentration diminue (cf. Figure I-14). Les caractéristiques de celle-ci, telles que le gradient de concentration ou la température du gaz ( $T_g$ ), déterminent la vitesse de diffusion des espèces vers la surface.

La cinétique des réactions chimiques est quant à elle contrôlée par la température de surface ( $T_s$ ). De cette dernière dépend donc le régime de déposition du diamant. Pour les plus faibles températures, la vitesse de dépôt est limitée par la cinétique de la réaction, tandis qu'aux températures plus élevées, la diffusion devient le facteur limitant.

Par ailleurs, la force motrice de la cristallisation du diamant est la sursaturation. Il s'agit de la différence  $\Delta\mu$  entre le potentiel chimique de la phase vapeur et celui de la phase diamant :

$$\Delta\mu = -RT \ln \frac{P_c^*}{P_c^0}$$

où  $P_c^0$  est la pression partielle du carbone à l'équilibre et  $P_c^*$  est la pression partielle dans l'environnement du diamant en cours de croissance

Cette sursaturation est liée à la concentration des espèces carbonées actives. Elle détermine le mode de croissance du matériau et sa microstructure. À faible sursaturation, la surface est lisse à l'échelle atomique et la croissance se fait couche par couche (mode step flow). À forte sursaturation en revanche, la surface devient rugueuse et des îlots peuvent se former. La qualité cristalline s'en trouver détériorée.

### 1.5.2 Développement des cristaux

Dans le cas du dépôt sur substrat non-diamant, le diamant se développe en formant initialement des îlots isolés selon un mode de croissance de type Volmer-Weber, puis très rapidement, ces îlots diamant forment des facettes. La croissance sur ces faces se fait alors selon un mode couche par couche (mode Frank-Van der Merwe).

#### a) Croissance des faces selon le modèle BCF

Selon le modèle BCF (Burton, Cabreara, Franck, 1951), la surface se développe en formant des terrasses. La Figure I-15 montre par exemple les terrasses observées par microscopie à effet tunnel sur une face diamant {100}.

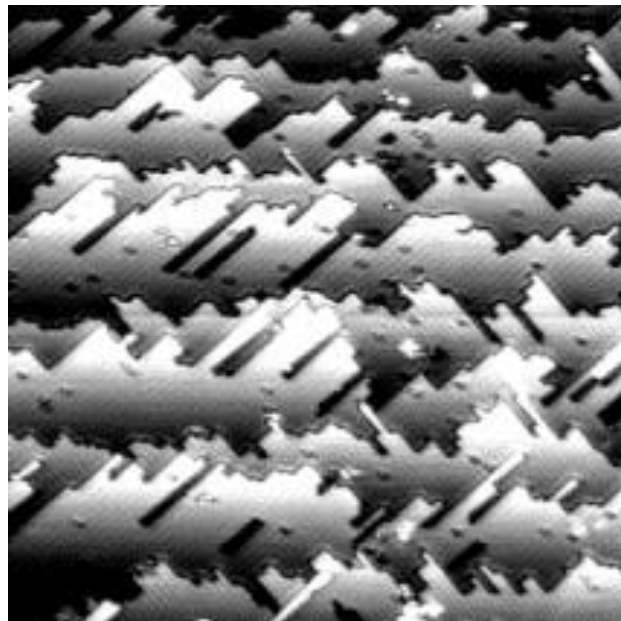


Figure I-15 Observation des terrasses d'une face diamant {100} par microscopie à effet tunnel sur une surface de 40 x 40 nm [Bobrov03]

Pendant la croissance, les précurseurs carbonés s'adsorbent en surface et diffusent jusqu'à se rattacher au bord d'une terrasse (cf. Figure I-16).

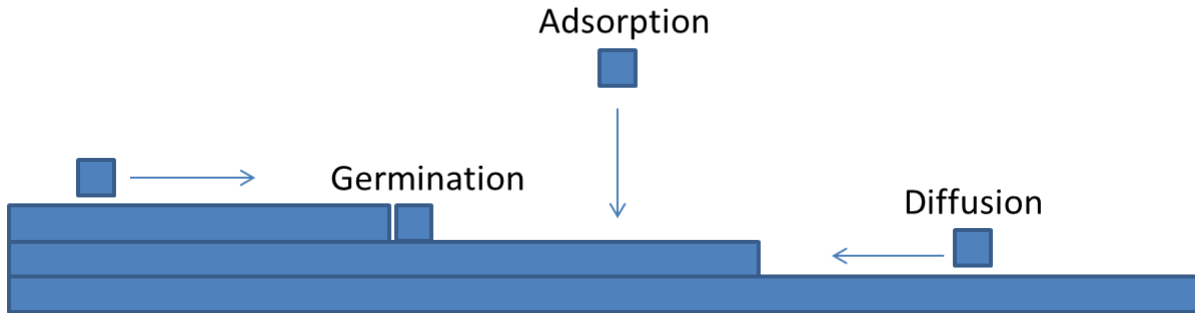


Figure I-16 Modèle de croissance BCF

### b) Géométrie des cristaux

La morphologie des cristaux diamant dépend de la vitesse de développement des différentes faces cristallines. Ainsi, les faces les plus développées sont celles dont la vitesse de croissance est la plus faible. Généralement, les cristaux sont délimités par des faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$ , les autres faces ayant des vitesses de croissance beaucoup plus élevées. La forme des cristaux peut aller dans ce cas du cube (constitué de faces  $\{100\}$ ) à l'octaèdre (constitué de faces  $\{111\}$ ) en passant par des formes intermédiaires qui sont appelées des cuboctaèdres (cf. Figure I-17).

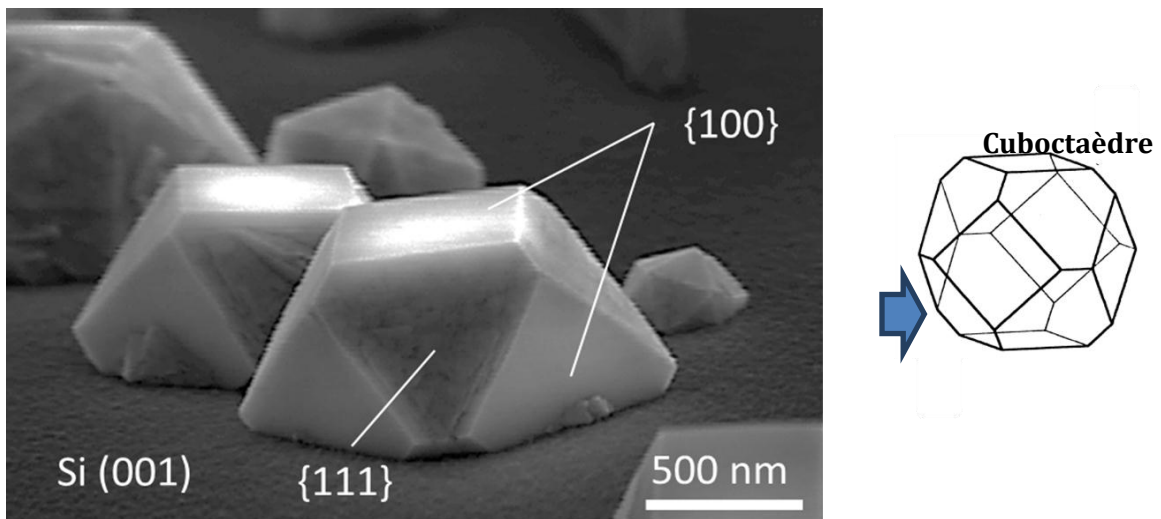


Figure I-17 Micrographie de cristaux diamant après croissance CVD sur un substrat de silicium orienté  $[100]$ . Les cristaux au centre de l'image ont une forme de demi-cuboctaèdre. Ils sont constitués de faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$ .

La forme des cristaux est caractérisée par le coefficient de croissance  $\alpha$  qui a été défini par Wild et al. [Wild93]. Il permet de faire le lien entre la forme des cristaux et la vitesse de croissance des faces. Le coefficient  $\alpha$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$\alpha = \sqrt{3} \left( \frac{v_{100}}{v_{111}} \right)$$

où  $v_{100}$  et  $v_{111}$  sont respectivement les vitesses géométriques de croissance des faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$ .

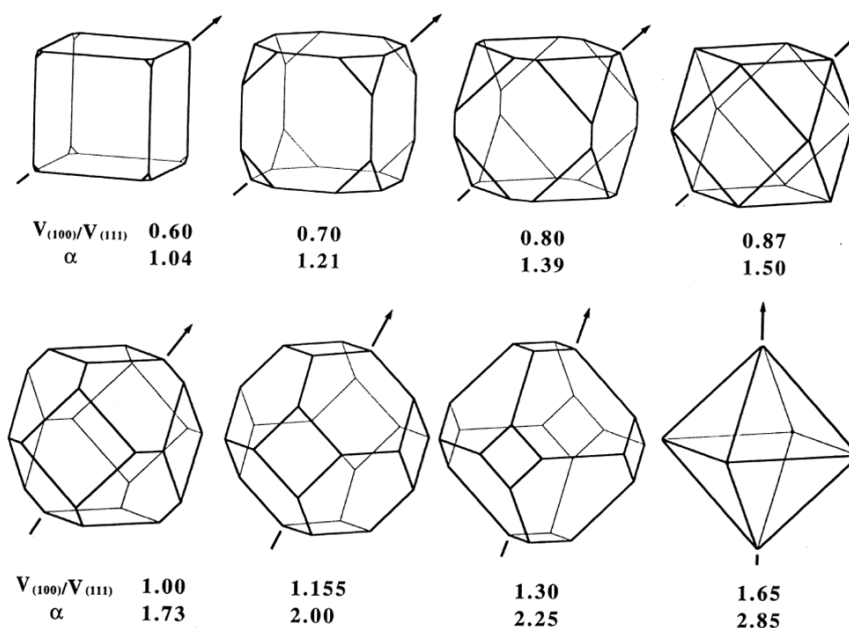


Figure I-18 Evolution de la morphologie des cristaux en fonction du coefficient  $\alpha$ . La flèche indique la direction de croissance la plus rapide. D'après [Mehta Menon98].

Des facettes  $\{110\}$  et  $\{113\}$  peuvent également être observées. Le lien entre la géométrie et la cinétique de développement des faces est alors obtenu à partir du modèle plus récent développé par Silva et al. [Silva08, Brinza08].

### c) Influence des paramètres expérimentaux

Les paramètres du procédé influent directement sur la valeur du coefficient de croissance. Le paramètre  $\alpha$  notamment augmente avec la concentration de méthane et lorsque la température de surface diminue [Wild94, Silva00] (cf. Figure I-19).

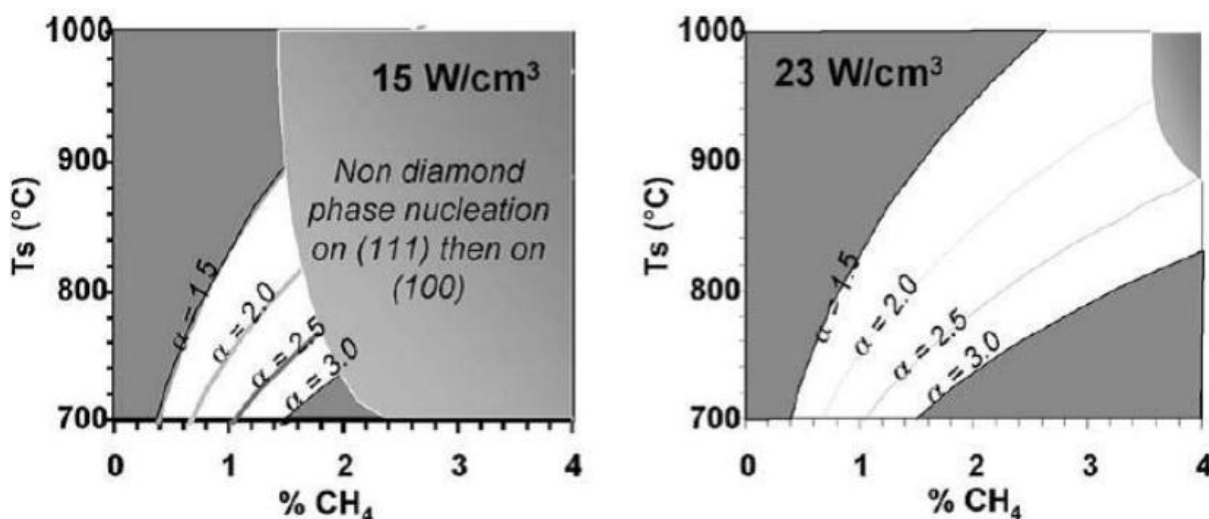


Figure I-19 Influence des conditions de traitement sur le paramètre croissance  $\alpha$  [Gicquel01]. Diagrammes obtenus avec une densité de puissance de  $15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à gauche, de  $23 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  à droite.

Notons par ailleurs que lorsque la concentration en méthane et la température deviennent trop élevées, il existe une détérioration des faces du diamant. Celle-ci peut aboutir à la formation de particules sphéroïdes (cf. Figure I-20). Il s'agit d'un phénomène de germination secondaire qui se développe prioritairement sur les faces  $\{111\}$ . Il pourrait être lié à la formation de plans de macles qui semblent aussi se développer préférentiellement sur ces mêmes faces. Silva et al. observent par spectrométrie Raman que cette détérioration coïncide avec la formation de phases non-diamant (graphite, carbone amorphe) [Silva00, Gicquel01]. L'augmentation de la densité de puissance du plasma permet d'élargir la plage de paramètres pour laquelle ces phases de carbone non-diamant ne se forment pas (cf. Figure I-19).

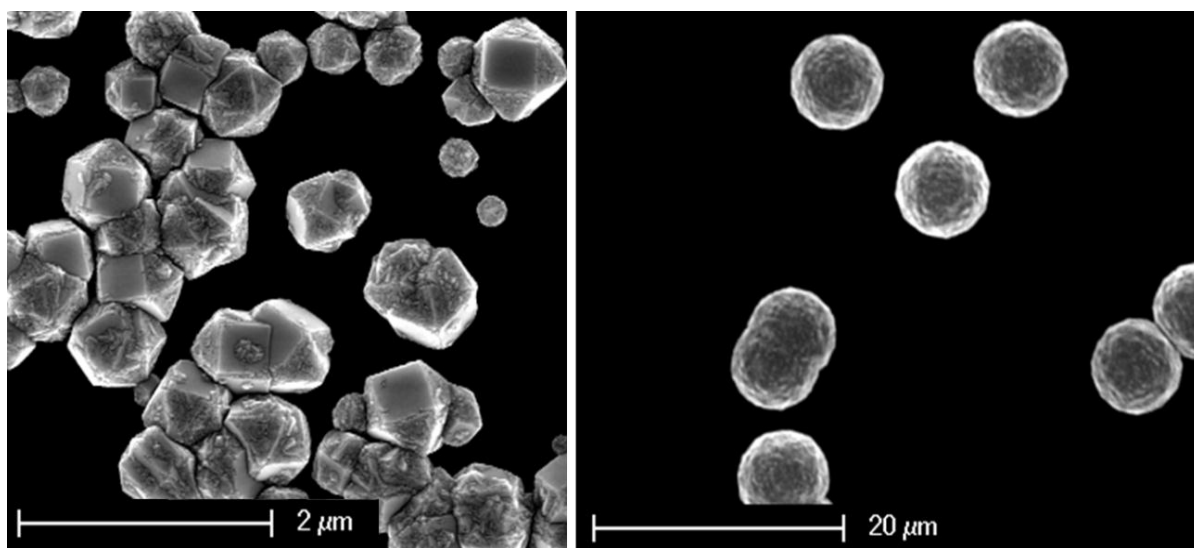


Figure I-20 Germination secondaire pour une température de surface trop élevée. À gauche, image MEB après 30 min de croissance avec une puissance microonde de 400 W et une température de 840 °C. À droite, croissance dans des conditions similaires pendant 6 h.

#### d) Particules Multimaclées

Une proportion importante des cristaux diamant formés sont des particules multimaclées (MTP pour *Multiply-Twinned Particles*). Il s'agit de polycristaux comportant un ou plusieurs plans de macle. Les principaux rencontrés sont le décaèdre de Wulff (5 monocristaux en relation de macle  $\{111\} \parallel \{111\}$  et  $\langle 110 \rangle \parallel \langle 110 \rangle$ ), l'icosaèdre (20 monocristaux  $\{111\} \parallel \{111\}$ ) et les bicristaux (un plan de symétrie) (cf. la Figure I-21).

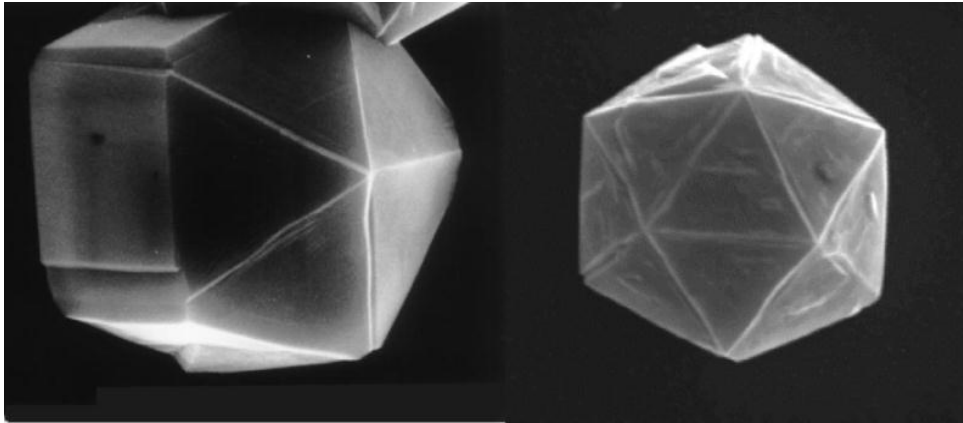


Figure I-21 Exemples de MTP : Décaèdre à gauche, icosaèdre à droite [Bühler00]

L'origine de ces particules est mal connue. Certaines études modélisent leur formation à partir de défauts d'empilements successifs [Mani03]. Bühler et al. n'observant pas de particules de morphologies intermédiaires, suggèrent que les MTP se forment très tôt pendant la croissance [Bühler00]. Ino et al. montrent que pour les cristaux d'un faible diamètre ces morphologies permettent d'abaisser l'énergie libre de la particule [Ino69]. Mao et al. observent une grande fréquence de multimaclage tout au long de l'épaississement d'un film diamant et l'attribuent à la présence d'impuretés [Mao05]. La réduction de la température semble en revanche permettre de réduire la proportion de cristaux multimaclés [Gu99].

### *1.5.3 Evolution sélective*

Au bout d'un certain temps de croissance, les cristaux coalescent et forment un film polycristallin. Le modèle d'évolution sélective de Van der Drift [Van der Drift67] explique comment, à partir de cristaux aléatoirement orientés, il est possible d'opérer une sélection en orientation lors de l'épaississement du film.

La désorientation d'un cristal par rapport au substrat peut être caractérisée par deux angles (*cf.* Figure I-22-a). L'angle polaire (ou tilt) qui est l'angle par rapport à la normale à la surface (b) et l'angle azimutal (ou twist) qui est celui associé à la rotation de ce cristal par rapport à la surface (c).

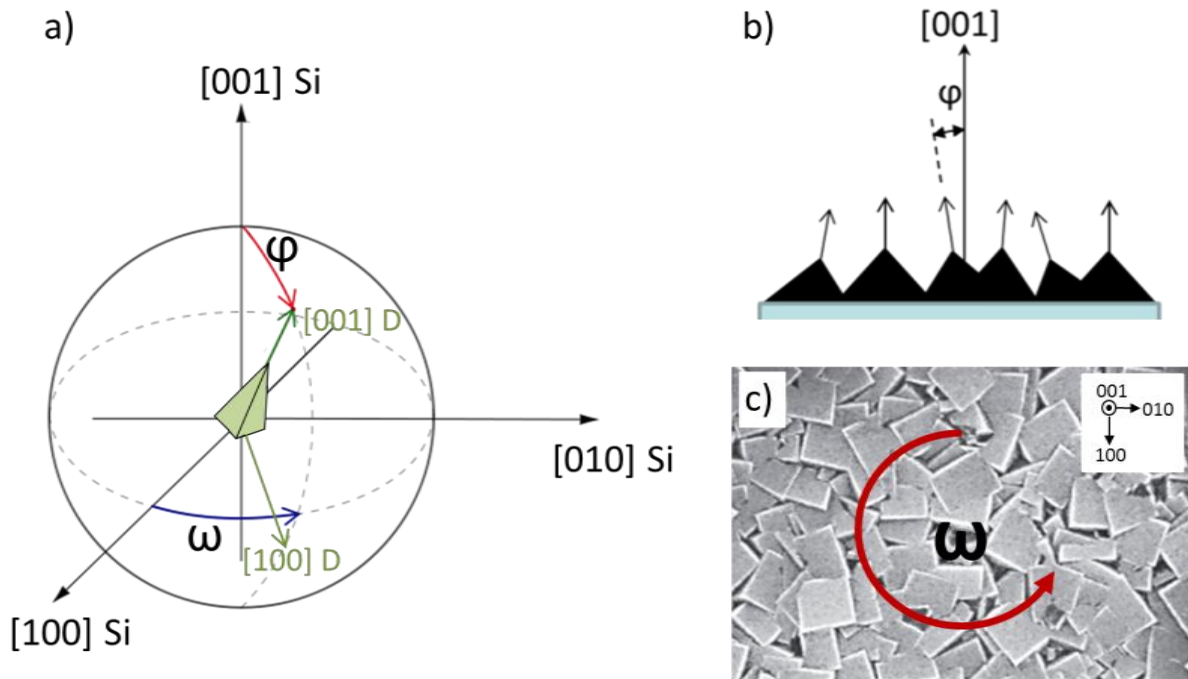


Figure I-22 a) Angles caractérisant la désorientation d'un cristal diamant par rapport à la direction cristallographique du substrat silicium.  $\varphi$  est l'angle polaire (tilt),  $\omega$  l'angle azimutal (twist). b) Schéma illustrant la désorientation polaire des cristaux. c) Film diamant constitué de cristaux désorientés dans le plan de la surface (désorientation azimutale).

En contrôlant les conditions de croissance, il est possible de choisir le coefficient  $\alpha$  des cristaux. Une morphologie particulière est ainsi imposée aux cristaux, à laquelle est associée une direction cristallographique déterminée dont la vitesse de croissance est la plus rapide (cf. Figure I-18). Les cristaux ayant cette direction de croissance pratiquement parallèle à la normale à la surface du substrat subsistent après coalescence et continuent à se développer. Avec l'épaississement du film, la distribution en orientation des cristaux en surface devient de plus en plus faible (cf. Figure I-23). Le film est alors dit texturé avec un axe de fibre perpendiculaire à la surface. Par ailleurs le nombre de joints de grains diminue et la taille des cristaux augmente, ce qui contribue à améliorer la qualité cristalline [Liu09].

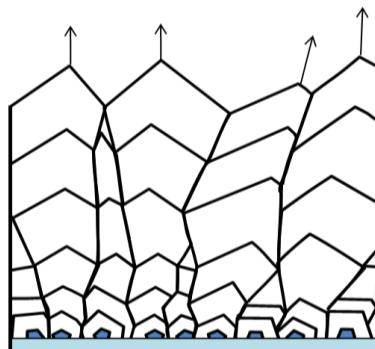


Figure I-23 Evolution sélective de Van der Drift [Van der Drift67].



Cette méthode donne de bons résultats pour la croissance du diamant sur silicium [Jiang93, Stubhan95, Stoner93, Barrat01, Choi04, Guise06]. Cependant en pratique, une texture selon un axe  $\langle 100 \rangle$  est plus facile à contrôler qu'une texture  $\langle 111 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$  [Barrat95]. D'autre part, la présence de particules multimaclées est défavorable à l'obtention de films hautement orientés, car elles sont difficiles à faire disparaître au cours de l'épaississement du film [Tamor94, Wild94] et entraînent la réduction de la taille des grains et leur désordre [Mao05].

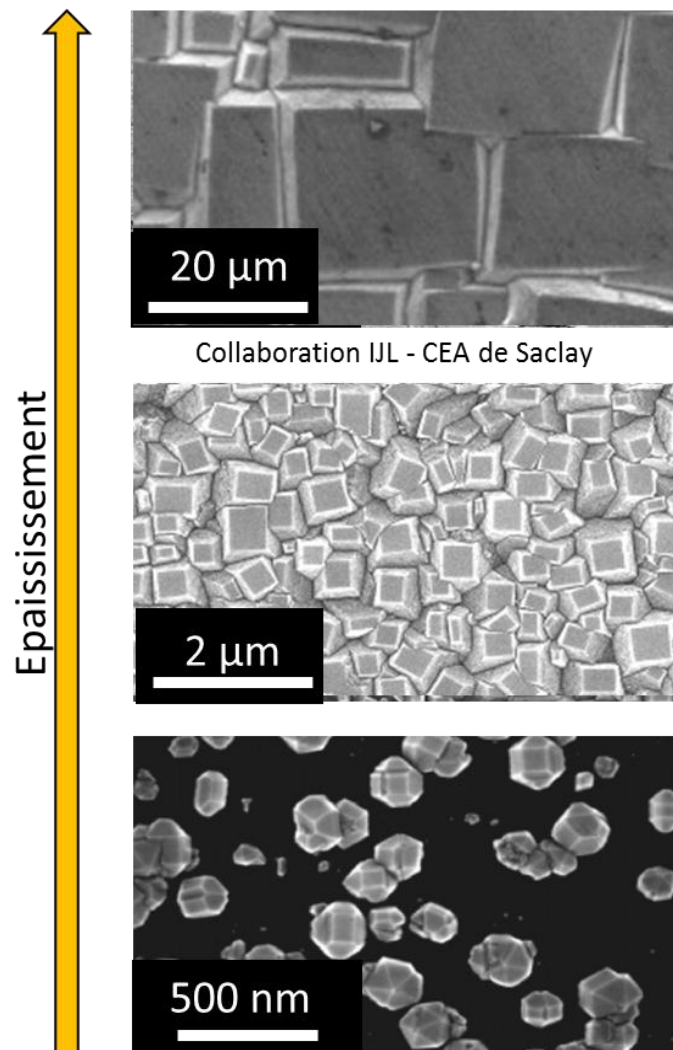


Figure I-24 : Micrographies d'échantillons de cristaux diamant au stade des cristaux isolés, après coalescence et après un épaississement de l'ordre de 0,1 micromètre.

Cependant, l'évolution sélective à partir de germes diamant orientés aléatoirement nécessite un épaississement très important du film (de l'ordre de 20h de croissance CVD). Par ailleurs, elle ne permet pas de compenser la désorientation azimutale des cristaux. Celle-ci ne peut être évitée qu'en favorisant la formation de germes diamant ayant dès le départ la bonne orientation. En d'autres termes, il faut favoriser l'hétéroépitaxie.

#### *1.5.4 Germination assistée par polarisation sur silicium*

L'hétéroépitaxie consiste à utiliser la structure cristalline du substrat pour imposer une orientation cristallographique particulière au matériau déposé. La germination assistée par polarisation est la seule technique connue permettant d'obtenir une proportion significative de cristaux diamant en hétéroépitaxie sur silicium.

Cette procédure est réalisée *in situ*, en même temps que l'activation de la phase gazeuse par microonde (dans le cas d'un procédé MPCVD). Une tension est alors appliquée entre le porte-substrat et une pièce métallique localisée en vis-à-vis. Le porte-échantillon est généralement polarisé négativement. Les cations du plasma microonde sont alors accélérés et bombardent la surface du substrat.

Shigesato et al. montrent qu'une telle procédure entraîne une augmentation de la concentration en hydrogène atomique ainsi qu'une élévation de la température des électrons à proximité de la surface [Shigesato93]. Schreck et al. observent d'autre part qu'au fur et à mesure que le diamant se développe, l'intensité du courant délivré par l'alimentation en tension continue augmente. Ils constatent que l'émission électronique de l'échantillon s'accroît, entraînant une excitation plus importante de l'hydrogène à proximité du substrat [Schreck95].

Jiang et al. observent les premiers l'hétéroépitaxie du diamant sur substrat silicium en utilisant cette procédure de germination assistée par polarisation [Jiang93]. Les germes se développent pendant l'étape de polarisation sous la forme d'îlots 3D [Jiang94]. L'hétéroépitaxie directe du diamant sur silicium a pu être constatée par microscopie électronique à transmission [Wittorf97, Jiang95].

Cependant, au cours de la procédure de polarisation, d'autres matériaux sont également formés. Du carbure de silicium et du carbone amorphe sont observés en particulier. Ils constituent une couche intermédiaire dont l'influence sur la germination est mal connue.

La formation des germes diamant à l'intérieur d'une matrice de carbone amorphe est souvent rapportée [Gerber96, Gerber94, Lifshitz04, Yao05, Muller93]. Dans d'autres cas cependant, le diamant se forme sur une couche de carbure de silicium. Selon les conditions de traitement, celle-ci peut être amorphe [Stoner92b], sous la forme de nanocristaux aléatoirement orientés [Barrat08, Sarrieu09] ou encore en épitaxie avec le silicium [Stammler97, Wittorf00] (*cf.* Figure I-25). Dans ce dernier cas le carbure a une certaine distribution angulaire. Celle-ci pourrait provenir des contraintes liées à l'hétéroépitaxie [Le Normand01]. L'écart à la cohérence entre le carbure de silicium et le silicium est en effet de 19,6 %, ce qui est relativement important. L'épaisseur de cette couche de carbure varie du nanomètre à la dizaine de nanomètres.



Figure I-25 Diamant en épitaxie sur du carbure de silicium cubique lui-même en épitaxie sur silicium [Wittorf00]

L'hétéroépitaxie du diamant sur carbure de silicium cubique semble meilleure que celle obtenue directement sur le silicium [Stoner92a]. Par conséquent, Stoner et al. proposent d'améliorer la qualité cristalline de la couche de carbure de silicium par une étape de carbonisation du silicium *in situ* [Stoner93]. Celle-ci consiste à réaliser un traitement par plasma microonde à base d'un mélange méthane/dihydrogène. Saada et al. confirment qu'un tel prétraitement permet d'obtenir une plus grande proportion de germes diamant en hétéroépitaxie [Saada01].

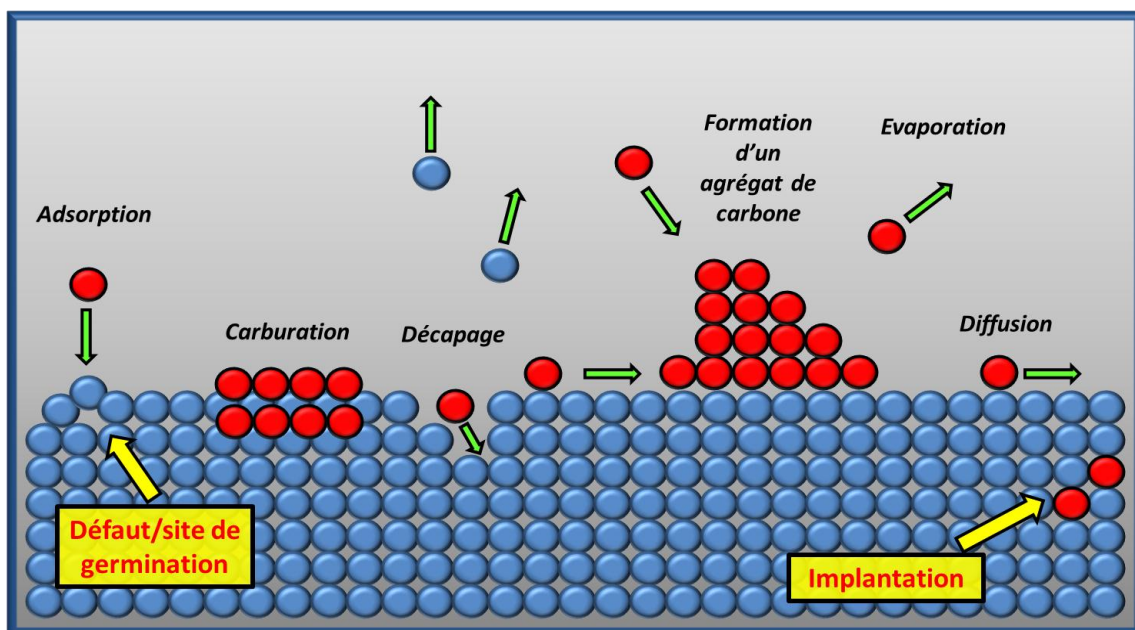


Figure I-26 Processus élémentaires susceptibles d'intervenir au moment de l'étape de polarisation (atomes de carbone en rouge, silicium en bleu).

## Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

Les mécanismes de la germination ne sont pas encore bien établis. La Figure I-26 illustre les principaux phénomènes susceptibles d'intervenir lors de la polarisation. Le bombardement ionique peut engendrer des défauts dans le substrat ou implanter des atomes de carbone sous la surface. Il peut également entraîner le décapage du substrat. Des espèces carbonées s'adsorbent et diffusent sur la surface. Lorsque ces espèces se rencontrent, elles s'agrègent sous la forme d'un agrégat de carbone. Selon sa stabilité, celui-ci peut alors continuer à croître ou s'évaporer.

Certains auteurs, proposent un modèle de germination basé sur la mobilité des espèces réactives en surface [Jiang94, Stoner93, Yugo93]. La polarisation provoquerait une diffusion plus importante des espèces réactives du plasma vers la surface et accentuerait la diffusion de surface. Ces phénomènes auraient pour conséquence d'augmenter la probabilité de former des germes diamant. Les défauts générés par le bombardement ionique constitueraient alors des sites préférentiels pour la formation des germes.

D'autres auteurs suggèrent un modèle où la germination est rendue possible par l'implantation des atomes de carbone sous la surface [Yugo93, Gerber94, Lifshitz04]. Les atomes de carbone saturent la surface et forment des agrégats de carbone. Certains cristallisent et donnent des germes diamant.

Plusieurs observations vont dans ce sens. Geber et al. montrent notamment qu'il existe une tension de polarisation pour laquelle la densité de germes est maximale [Gerber95]. À cette tension est associée une énergie cinétique optimale des ions de 80 eV. Par ailleurs, la plage de tension permettant la germination augmente avec la concentration en méthane (*cf.* Figure I-27). Une tension de polarisation optimale pour la densité de germination a également été observée par notre équipe. Nous avons noté que cette tension correspondait à un dépôt maximal de carbone amorphe [Sarrieu09]. La densité et la quantité de carbone amorphe semblent donc régies par l'énergie cinétique des cations et suivent la même évolution.

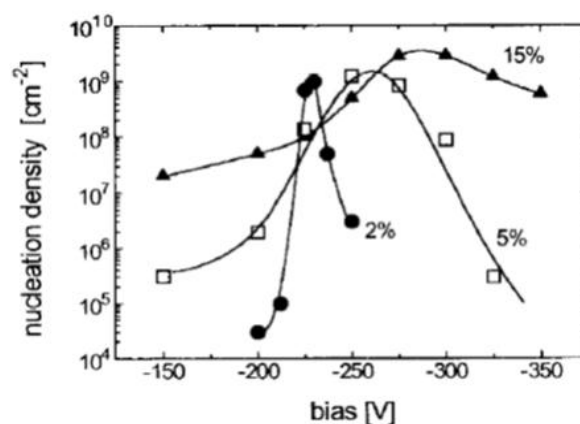


Figure I-27 Variation de la densité de germination en fonction de la tension de polarisation et de la concentration en méthane [Gerber95]

La plupart des modèles développés ne permettent cependant pas de décrire comment s'orientent les germes pendant la polarisation. Thüerer et al. montrent que la désorientation des films diamant augmente avec l'allongement de la durée de polarisation [Schreck97] et qu'elle coïncide avec une détérioration des cristaux au cours de la polarisation [Thüerer97] (cf. Figure I-28). L'étude de l'orientation des cristaux avant leur coalescence réalisée par Guise et al. va dans le même sens. Il existe une diminution de la proportion de cristaux épitaxiés lorsqu'on augmente la durée de polarisation [Guise07].

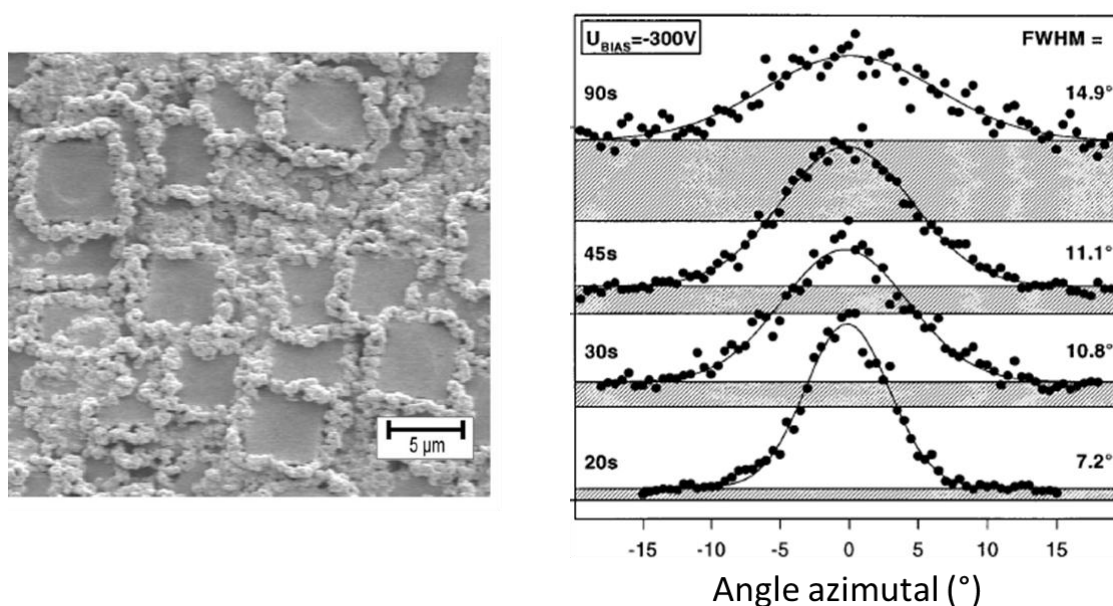


Figure I-28 À gauche, micrographie MEB d'un film épais de diamant soumis pendant 15 min à une polarisation de 200 V. La morphologie des cristaux est dégradée [Thüerer97]. À droite, distribution en orientation de films diamant autour de la direction <220> obtenue par diffraction des rayons X. La largeur à mi-hauteur (FWHM) augmente avec la durée de polarisation, ce qui traduit une augmentation du désordre cristallin [Schreck97].

En résumé, l'hétéroépitaxie semble dépendre fortement des caractéristiques de l'interface silicium/diamant. La formation d'une couche de carbure de silicium intermédiaire de bonne qualité cristalline pourrait améliorer significativement l'épitaxie du diamant. Cependant la polarisation ne doit pas être prolongée trop longtemps afin d'éviter la détérioration des germes diamant qui pourrait contribuer à la désorientation des cristaux.

### 1.5.5 Germination sur les autres matériaux

La germination assistée par polarisation peut être obtenue sur une grande variété de substrats. Deux matériaux retiennent notre attention pour cette étude. Le premier est le carbure de silicium cubique, car ce matériau est également formé lors de la germination assistée par polarisation sur silicium. Le second est l'iridium, car il s'agit du matériau sur lequel l'hétéroépitaxie du diamant est la mieux contrôlée dans l'état actuel des connaissances.

a) Substrat de carbure de silicium cubique

Stoner et al. rapportent les premiers la réalisation de films hautement orientés à partir de substrat de carbure de silicium préparé *ex situ* [Stoner92a]. La germination est initiée par une étape de polarisation de 30 min. Elle aboutit à la formation de cristaux isolés dont environ 50% sont en relation d'épitaxie. Les auteurs suggèrent que la qualité de la surface n'est pas affectée par le traitement de polarisation.

D'autres équipes ont également réalisé plus tard des films hautement orientés de ce type de substrat [Suesada95, Kohl93, Kawarada97, Mizuochi97]. Kawarada et al. notamment obtiennent une désorientation polaire de  $0,62^\circ$  pour une épaisseur de 300  $\mu\text{m}$ .

Suesada et al. notent que la surface de carbure de silicium a subi des transformations pendant le traitement. Des protubérances sont apparues et les cristaux diamant semblent se développer préférentiellement sur celles-ci. Par ailleurs, l'étape de germination semble devoir ne pas dépasser 5 min afin d'éviter la coalescence des cristaux. Cette dernière semble dans leur cas occasionner une détérioration de l'orientation des cristaux diamant.

Le carbure de silicium lorsqu'il est préparé *ex situ* est donc un substrat prometteur pour l'hétéroépitaxie du diamant. La formation de ce matériau pendant le dépôt diamant sur silicium semble donc être un avantage. Notons cependant que parfois la morphologie de sa surface semble affectée par le traitement. Le contrôle *in situ* de sa formation sera par conséquent un enjeu majeur de nos travaux.

b) Substrat d'iridium

Les mécanismes de la germination assistée par polarisation sur iridium semblent très différents de ceux observés sur silicium et carbure de silicium cubique. Plusieurs régimes de germination ont été observés dans ce cas. Cette germination peut avoir lieu sous forme de cristaux isolés [Ohtsuka96] ou sous forme de domaines. A l'intérieur de ces domaines, les cristaux sont adjacents les uns aux autres et sont pratiquement tous en relation d'épitaxie avec le substrat iridium [Schreck03, Golding04]. Ce dernier mode de germination du diamant n'a jamais été rapporté sur les autres matériaux [Hoffman09].

Par ailleurs dans le cas de l'iridium, les germes diamant ne croissent pas sous forme d'îlots 3D au cours de l'étape de polarisation. Ils gardent une taille subnanométrique et une couche de carbone amorphe les recouvre [Brescia08]. Chavanne et al. suggèrent que cette couche est du carbone s'étant solubilisé pendant l'étape de polarisation dans la matrice iridium [Chavanne11]. Celui-ci réapparaîtrait en surface au moment du refroidissement de l'échantillon.

## I.6 Conclusion

Les exceptionnelles propriétés intrinsèques du diamant en font un matériau prometteur pour bien des applications. Particulièrement utilisé pour sa dureté dans des applications telles que la découpe ou le polissage, le diamant a également un fort potentiel en électronique et particulièrement en électronique de puissance. La production de film diamant de bonne qualité cristalline sur de grandes surfaces permettrait d'améliorer les performances des dispositifs déjà à l'étude, voire surtout d'ouvrir la voie à de nouvelles applications.

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par microonde est le procédé permettant de contrôler le plus finement la qualité du diamant. Il est par ailleurs possible de produire avec cette technique des films particulièrement étendus sur substrat non-diamant. Ces films sont polycristallins. Dans ce cas, l'amélioration de la qualité cristalline peut être envisagée d'une part en favorisant l'hétéroépitaxie du diamant sur le substrat et d'autre part lors de l'épaississement du film par évolution sélective de Van der Drift. L'objectif est de former des films hautement orientés aux caractéristiques se rapprochant de celles du diamant monocristallin. Nos travaux de thèse s'intéressent plus particulièrement au problème de l'hétéroépitaxie du diamant sur silicium lors des tous premiers stades du dépôt.

Dans le cas d'un substrat silicium, la procédure *in situ* de germination assistée par polarisation permette d'obtenir l'hétéroépitaxie d'une partie des cristaux diamant. Les études précédentes ont néanmoins observé des proportions assez faibles, qui sont souvent comprises entre 0 et 20%, voire qui peuvent exceptionnellement atteindre 30%. Par ailleurs, les paramètres expérimentaux et phénomènes physico-chimiques ayant un impact sur la germination du diamant ne sont pas encore bien établis. La formation d'une couche de carbure de silicium au cours du procédé semble néanmoins bénéfique, puisque les taux d'épitaxie atteints sur des substrats de ce matériau sont de l'ordre de 50 %, ce qui laisse une marge de progression importante. D'autres études sur substrats silicium, montrent que la durée de l'étape de polarisation doit être assez courte pour obtenir une hétéroépitaxie optimale.

Ces observations nous insistent à orienter nos études selon deux axes principaux. D'une part, nous chercherons à mieux comprendre les phénomènes limitant le taux d'épitaxie. Nous nous intéresserons en particulier à ceux qui sont responsables de la détérioration de l'orientation du diamant lorsque la durée de polarisation augmente. D'autre part, puisque il a été constaté que les taux d'épitaxie étaient meilleurs sur carbure de silicium, le second volet de notre étude visera à carburer la surface du silicium de manière optimale pour la germination du diamant.

## Vers le dépôt de couches de diamant de grande qualité cristalline

Ces observations nous incitent d'une part à chercher à mieux comprendre les phénomènes limitant le taux d'épitaxie et d'autre part à optimiser la carburation du silicium pour la germination du diamant.



## Chapitre II Procédé et méthode d'analyse

Le chapitre suivant présente la procédure que nous avons utilisée pour réaliser les échantillons de diamant, ainsi que les principales techniques de caractérisation que nous avons employées pour leur étude.

### II.1 Réalisation des dépôts diamant

Ce paragraphe décrit dans un premier temps le dispositif utilisé pour les dépôts, puis présente la procédure étape par étape.

#### II.1.1 Dispositif expérimental

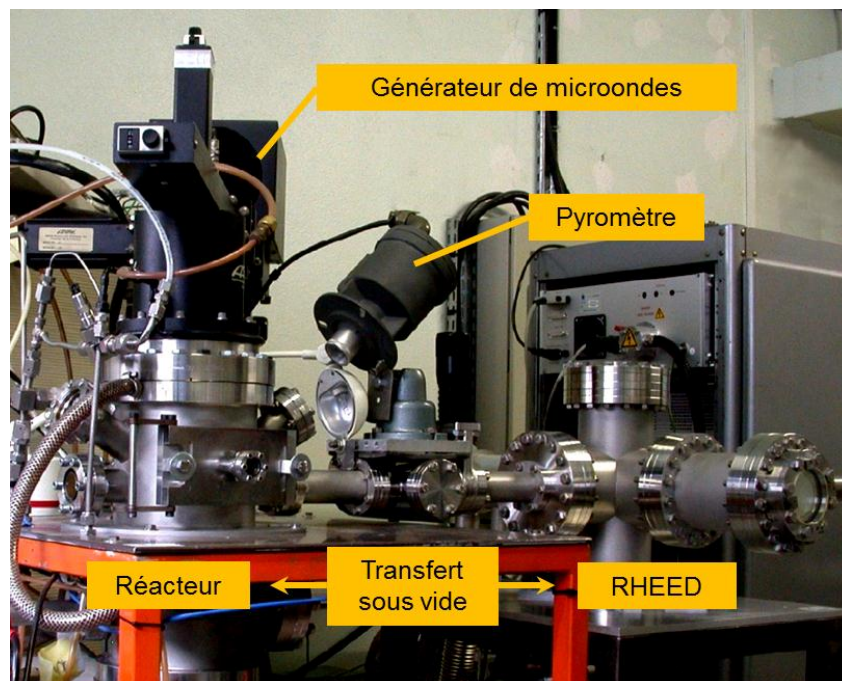


Figure II-1 Dispositif expérimental. Le réacteur Astex est relié à une enceinte de caractérisation RHEED.

## Procédé et méthode d'analyse

Le dépôt diamant est réalisé au moyen d'un réacteur MPCVD Astex modifié (cf. Figure II-1). Celui-ci est piloté par un ordinateur qui permet de préprogrammer les paramètres de chacune des étapes du dépôt. Le réacteur est par ailleurs relié à une autre enceinte disposant d'un système de caractérisation par diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED). L'échantillon peut être transféré de l'un à l'autre et caractérisé sans remise à l'air, ce qui limite l'oxydation de la surface avant l'analyse. Nous avons été amenés à perfectionner ce système en cours de thèse, ce qui nous a permis d'utiliser le RHEED de manière systématique.

Le fonctionnement du réacteur est schématisé sur Figure II-2. L'enceinte réactionnelle est constituée d'une cavité raisonnante en acier inoxydable de 15 cm de diamètre intérieur et 33 cm de hauteur. Les microondes destinées à entretenir le plasma sont produites par un générateur magnétron SAIREM 2,45 GHz (1200 W maximum). Elles sont transmises au réacteur via un guide d'onde associé à une antenne et pénètrent par la paroi supérieure à travers un hublot de quartz assurant l'étanchéité. Un jeu de stub permet de régler l'accord de l'onde avec la cavité du réacteur.

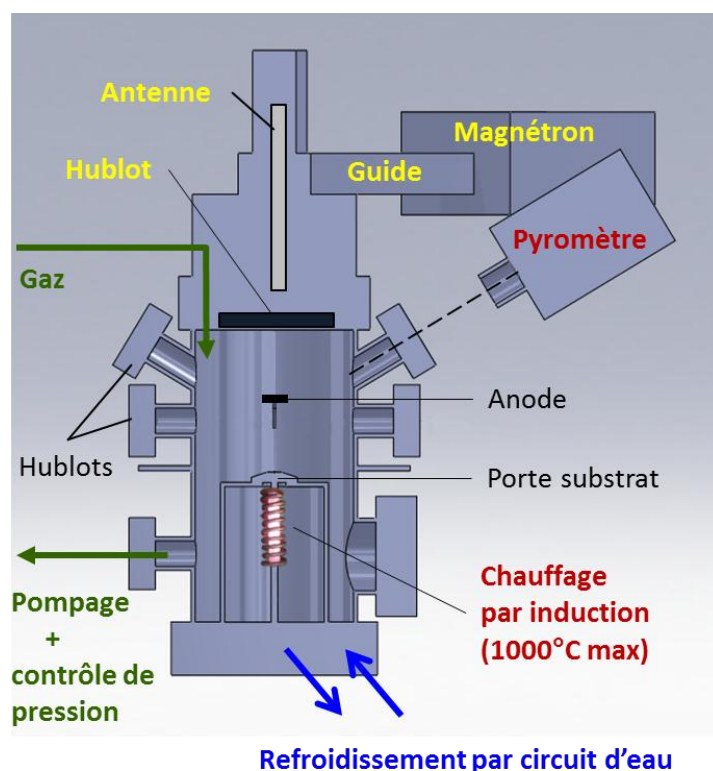


Figure II-2 Schéma de l'enceinte réactionnelle.

Au cours du dépôt, le mélange de méthane et de dihydrogène est en permanence renouvelé dans l'enceinte. La composition du gaz est régulée en amont par un ensemble de débitmètres MKS auxquels sont reliées les bouteilles de gaz. Le mélange est injecté dans le réacteur avec un

débit constant (entre 0 et 1000 sccm), tandis qu'une pompe primaire assure l'échappement en sortie du réacteur. La pression est maintenue par un contrôleur MKS 250 qui ajuste le débit de sortie en fonction de la pression mesurée par une jauge BARATRON. La pression peut ainsi être régulée entre 5 et 60 hPa.

La température de surface de l'échantillon est suivie pendant le procédé au moyen d'un pyromètre IRCON (mesure de 500° à 1500°). Un système de chauffage additionnel par induction CELES GTMP adapté au porte-substrat permet de monter la température de l'échantillon jusqu'à 1000 °C. Le réacteur, quant à lui, est refroidi par un circuit d'eau.

L'intérieur du réacteur est visualisé sur la Figure II-3. Le porte-échantillon circulaire est inséré dans un cône de molybdène dont la géométrie favorise la formation du plasma microonde sur l'échantillon.

La tension de polarisation destinée à initier la germination du diamant est appliquée grâce à une pièce métallique positionnée en vis-à-vis du porte-échantillon. Il s'agit d'un disque en acier inoxydable relié à une alimentation continue (0-300 V). Il constitue l'anode tandis que le porte-substrat, relié à la masse sert de cathode. Afin de concentrer la décharge plasma sur l'échantillon pendant le traitement, la surface du cône est recouverte d'un film isolant de nitrure de bore déposé avec une bombe aérosol. Par ailleurs, la tige conductrice soutenant l'anode est entourée d'une gaine isolante en mullite destinée à préserver la symétrie du champ électrique.

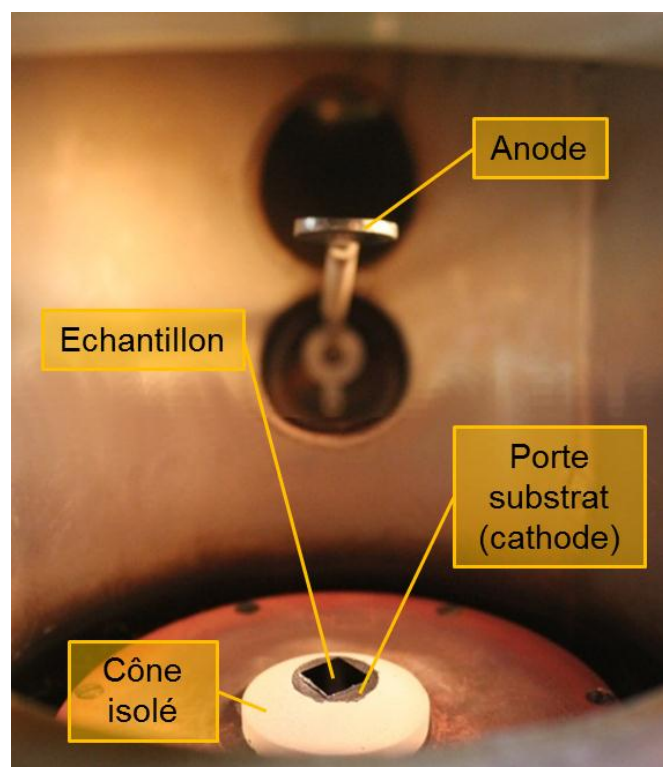


Figure II-3 Intérieur du réacteur.

### *II.1.2 Préparation du dispositif et des substrats silicium*

Nous appelons « série d'expériences » l'ensemble des dépôts réalisés successivement dans le but de tester une hypothèse particulière ou pour évaluer l'influence d'un paramètre.

Au préalable d'une série d'expériences, le porte-échantillon est frotté avec un papier abrasif SiC, puis rincé. Le cône subit le même traitement jusqu'à ce que l'ancienne couche de nitrure de bore soit complètement retirée. Une nouvelle couche est alors déposée à l'aide d'un spray aérosol.

Les substrats utilisés sont constitués de silicium monocristallin orienté <100>. Ils sont découpés par carrés de 10 mm x 10 mm à partir de wafers Siltronix de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Légèrement dopés à l'arsenic, ils ont une résistivité de l'ordre de  $0,05 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Avant introduction dans le réacteur, le substrat est dépoussiéré et dégraissé pendant 5 min dans un bain d'acétone soumis aux ultrasons. Il est ensuite rincé à l'éthanol puis séché.

À noter cependant que la germination du diamant paraît peu affectée par la propreté de la surface du silicium pour les traitements utilisant de faibles concentrations de méthane (de l'ordre de 1%). La présence d'une goutte d'huile n'a par exemple aucune incidence. Avec l'augmentation de la concentration de méthane toutefois (5% par exemple), il semble que certaines poussières puissent engendrer une augmentation très localisée de la densité de germes.

Précisons par ailleurs, que la densité de cristaux diamant obtenue lors des premières expériences après renouvellement du revêtement de nitrure de bore est systématiquement plus faible que lorsque le revêtement a déjà été soumis à plusieurs synthèses. Par conséquent, avant chaque série d'expériences, il est nécessaire de stabiliser les performances du réacteur. Ce résultat peut être obtenu en faisant subir à un substrat silicium, 10 h de plasma de dihydrogène avec 1% de méthane. Notons que sur une aussi longue période, le porte-substrat est susceptible de se détériorer si l'on ne le recouvre pas d'un substrat silicium ou si seul du dihydrogène est utilisé pour le plasma.

### *II.1.3 Procédé MPCVD multi-étape*

Le procédé est décomposé en 4 étapes principales : le préchauffage, le prétraitement plasma, la polarisation et la croissance. Le principe de chacune est résumé sur la Figure I-4.

Pendant toute l'expérience, la pression est maintenue à 17 hPa et le débit d'introduction des gaz fixé à 600 sccm.

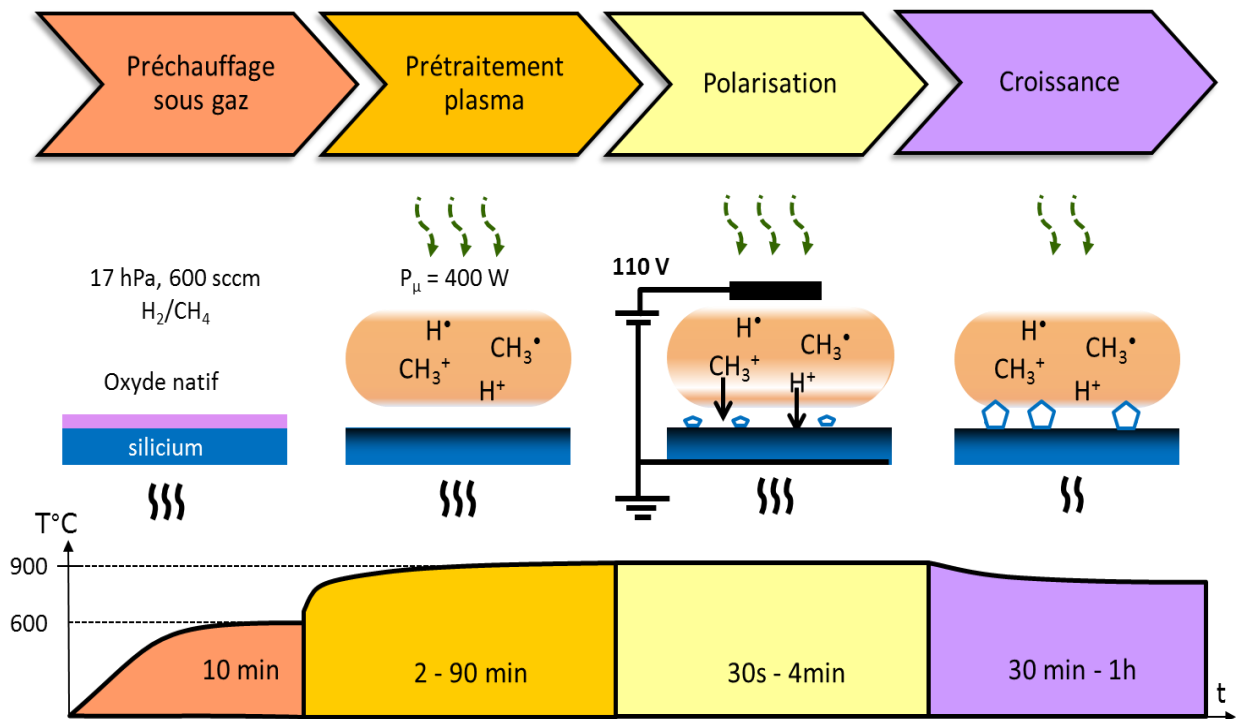


Figure II-4 Description des quatre principales étapes du procédé de déposition du diamant et évolution de la température de surface de l'échantillon.

#### a) Etape de préchauffage sous gaz

Une fois le substrat positionné dans le réacteur, le vide est réalisé. Un vide primaire est suffisant si l'on ne s'intéresse qu'aux phénomènes de la germination. Le mélange de méthane et de dihydrogène est ensuite introduit (0-15% de méthane). Le substrat est préchauffé en présence des gaz avec le système de chauffage à induction réglé à puissance comprise entre 3000-4500 W. Après 5 min, la température se stabilise autour de 600°C.

#### b) Etape de prétraitement par plasma microonde

Le plasma microonde est initié sans interruption du chauffage additionnel, ni modification du mélange de gaz. La puissance commandée au générateur de microonde est de l'ordre de 400-500 W. Le plasma formé constitue une sphère violette localisée sur le porte-substrat (cf. la Figure II-5). La température de surface augmente alors très rapidement à 800°C avant de se stabiliser après 90 s.

A ce stade, la germination du diamant n'est pas encore possible. Cette étape sert avant tout à stabiliser la température en surface du substrat en vue de l'étape de polarisation. Cependant la surface du substrat subit d'ores et déjà un certain nombre de transformations que nous serons amenés à étudier.

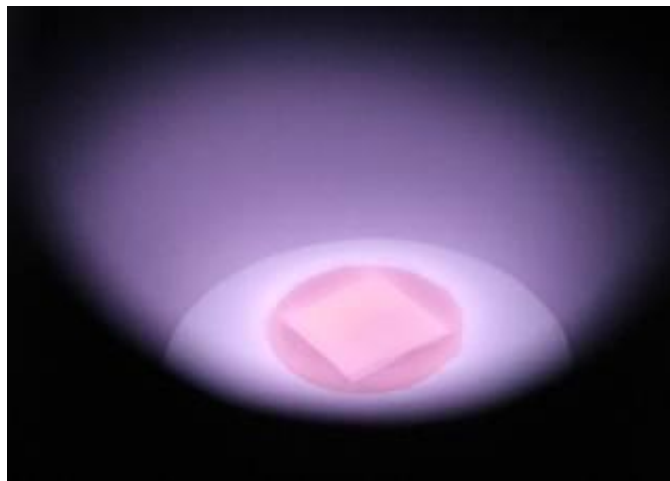


Figure II-5 Photographie du plasma pendant un prétraitement avec une concentration de 1 % en méthane.

### c) Etape de polarisation

Cette étape initie la germination du diamant. Elle consiste à appliquer une tension continue positive entre le disque en acier au-dessus de l'échantillon et le porte-substrat. Cette tension est comprise entre 80 et 170 V, tandis que la puissance microonde et le chauffage additionnel ne sont pas modifiés.

Une double décharge se forme. À la décharge microonde s'ajoute une décharge secondaire localisée sur le porte-substrat. Pour cette dernière, une analogie peut être faite avec la décharge luminescente normale à basse pression [Surendra92, Schreck95, Barrat98]. La Figure II-6 permet de distinguer différentes régions caractéristiques du plasma entre le substrat et la décharge microonde:

La décharge microonde : celle-ci se déforme à l'application de la polarisation. Elle se rapproche du substrat et adapte sa forme à la géométrie du cône.

La colonne positive : c'est une région légèrement plus intense dans la partie inférieure de la décharge microonde.

La région sombre de Faraday : elle correspond à la région non lumineuse. Comme les régions précédentes, elle devrait être globalement neutre.

La lueur négative : il s'agit de la région la plus intense du plasma. Celle-ci est ici particulièrement lumineuse au-dessus des régions du porte échantillon qui ne sont pas recouvertes par le substrat. Elle est également visible au-dessus du substrat, mais son intensité est moindre.

La gaine cathodique : elle n'est pas lumineuse et fait moins d'un millimètre d'épaisseur ici. C'est dans celle-ci qu'a lieu l'essentiel de la chute de tension. La densité d'ions y est la plus importante. Les cations sont accélérés vers la surface du substrat [Surendra92].

Dans le cadre de cette étude, l'étape de polarisation n'excède pas 6 min. Pendant cet intervalle de temps, ni la température de surface (890 °C), ni la valeur du courant fourni par l'alimentation continue (entre 30 et 60 mA selon la concentration en méthane) ne varient significativement.

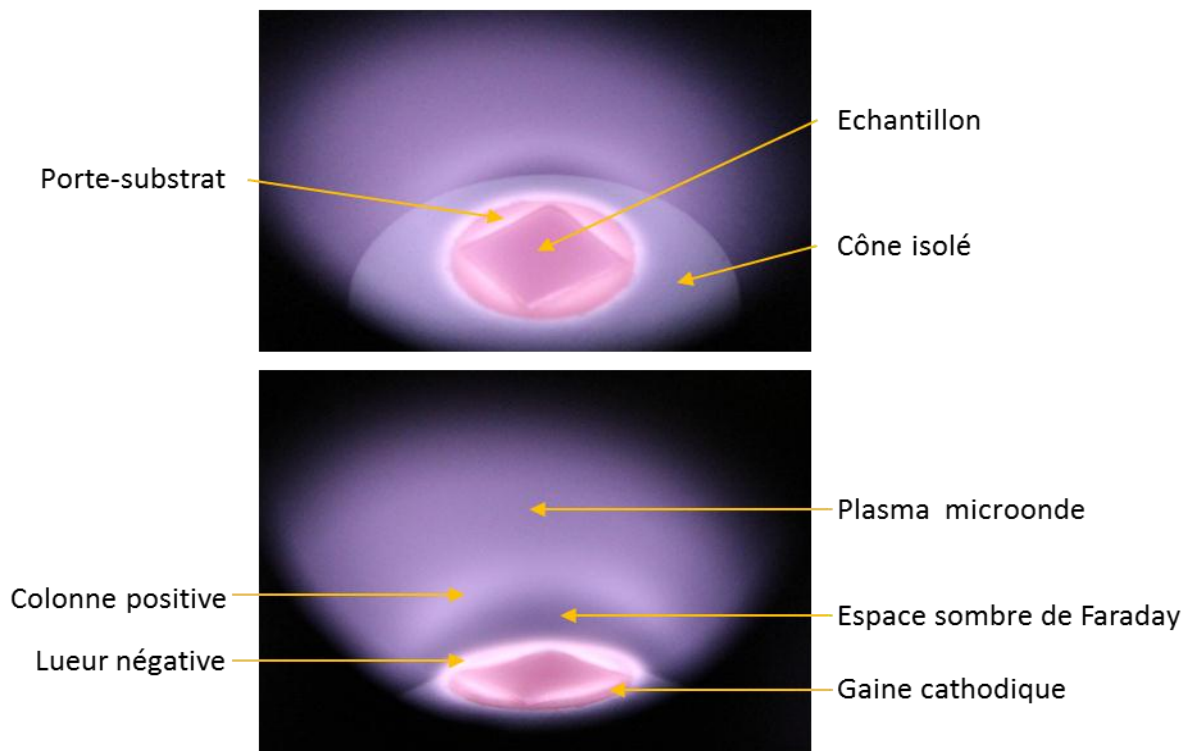


Figure II-6 Description de la double décharge en faisant l'analogie avec la décharge luminescente à basse pression.

#### d) Etape de croissance CVD

Afin de faire croître des cristaux bien facettés, il est nécessaire sur ce réacteur de travailler avec une température plus modérée que pendant l'étape de polarisation. Cela permet d'éviter la germination secondaire et la formation de particules diamant sphéroïdes (*cf.* paragraphe I.5.2c). Pour notre étude, la puissance microonde utilisée pour cette étape est de l'ordre de 350 W, et la puissance de chauffage par induction est de l'ordre de 1200 W, ce qui permet de stabiliser la température autour de 770°C après environ 10 min. La concentration de méthane est située autour de 1% pour la plupart de nos expériences.

A noter également, que la puissance microonde sur ce dispositif ne peut pas être augmentée au-delà de 350 W. En effet, pour les puissances supérieures, il se forme un plasma secondaire autour de l'anode, ce qui fait chuter la densité de puissance de la décharge principale.



e) Justification de la dénomination des étapes

Souhaitant étudier les transformations de l'échantillon au cours de chaque étape du traitement, nous avons choisi pour dénommer les étapes d'insister davantage sur la nature du traitement subi par l'échantillon, plutôt que sur la fonction de l'étape au sein du procédé.

L'étape de « prétraitement plasma » est parfois utilisée pour favoriser la formation d'une couche de carbure de silicium. Elle est alors souvent appelée « étape de carbonisation » dans la bibliographie. Dans le cas de nos travaux, cette phase du procédé ne sera pas systématiquement utilisée à cette fin et la carbonisation peut se produire à un autre moment. C'est pourquoi nous avons préféré une terminologie moins restrictive.

De même, nous avons choisi de parler « d'étape de polarisation » plutôt que « d'étape de germination » ou « d'étape de nucléation » comme elle est souvent désignée. Nos études montreront en effet que la germination n'intervient pas qu'au cours de la seule phase de polarisation.

Il est par conséquent difficile d'associer une transformation physique particulière à une étape du procédé. Nos travaux prévoient d'étudier cette évolution complexe de l'échantillon par le biais principalement de techniques de caractérisation de surface complémentaires entre elles.

## II.2 Méthodes d'analyse

Les principales techniques de caractérisation utilisées au cours de nos travaux sont présentées dans la partie suivante. Certaines sont destinées à évaluer la qualité de la germination du diamant, d'autres visent à connaître l'état de surface du substrat.

Nous avons mis l'accent ici sur les méthodes développées spécifiquement pour cette étude, afin de mesurer le paramètre de maille du SiC au RHEED par exemple, ou pour évaluer sa répartition.

### *II.2.1 Caractérisation de la qualité de la germination sur cristaux isolés.*

L'essentiel de notre étude vise à optimiser la germination du diamant pour favoriser l'hétéroépitaxie. Deux approches sont possibles pour évaluer celle-ci. Il est possible d'observer l'orientation individuelle des cristaux avant leur coalescence ou d'étudier la distribution en orientation par diffraction des rayons X après épaisseur du film. Cette dernière méthode a l'avantage de s'intéresser directement à la qualité cristalline du film hautement orienté, qualité que nous souhaitons améliorer à travers cette étude. En revanche, cette méthode rend difficile l'identification qualitative des phénomènes se déroulant pendant la germination et ne permet pas d'apprécier la densité de germination.



Notre objectif étant de déterminer les phénomènes limitant l'hétéroépitaxie pour éventuellement mieux les maîtriser, nous préférons dans le cadre de ces travaux nous intéresser à l'état du dépôt tout de suite après la germination. Mais à ce stade, le diamant est rarement détectable quelle que soit la technique utilisée, il est donc nécessaire de laisser croître les germes jusqu'à obtention de cristaux facettés de taille suffisante pour être observés par microscopie électronique à balayage en mode haute résolution (microscope Philips XL30). Cette croissance doit cependant être interrompue avant coalescence des cristaux. Ainsi, pour une étape de croissance durant entre 30 min et 1h, nous obtenons des cristaux isolés d'un diamètre généralement compris entre 0,2 et 1  $\mu\text{m}$ .

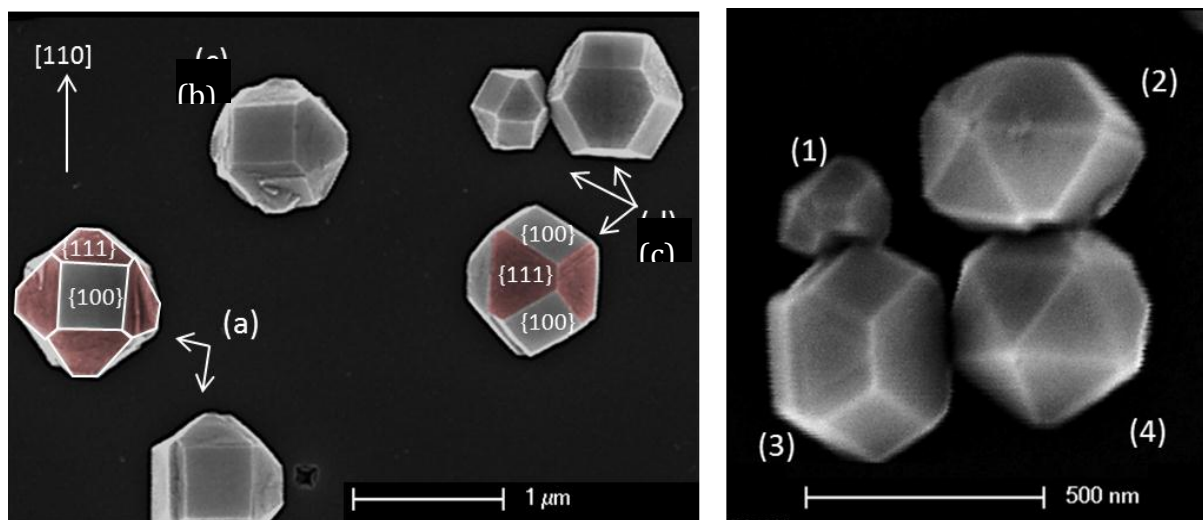


Figure II-7 Micrographie MEB de cristaux diamant de formes diverses.

Comme expliqué au paragraphe I.5.2c), ces cristaux sont souvent délimités par des facettes  $\{100\}$  et  $\{111\}$  et forment des cuboctaèdres (cf. Figure II-7 à gauche). L'orientation de ces facettes permet de reconnaître les cristaux épitaxiés. Ces derniers respectent les conditions suivantes :

$$\{100\}_{\text{diamant}} // \{100\}_{\text{silicium}} \text{ et } \langle 110 \rangle_{\text{diamant}} // \langle 110 \rangle_{\text{silicium}}$$

Pendant, les cristaux sont souvent désorientés et possèdent parfois des plans de macles qui modifient leur morphologie. La Figure II-7, à droite, présente quelques exemples de cristaux couramment obtenus sur un substrat silicium orienté  $\langle 100 \rangle$ . L'image de gauche montre des monocristaux dont la morphologie est proche du cuboctaèdre mais dont l'orientation cristallographique n'est pas forcément celle du substrat. Les cristaux (a) peuvent être considérés comme épitaxiés, même si l'un d'entre eux semble légèrement désorienté. Les autres ne sont pas hétéroépitaxiés. Le cristal (b) est en effet très sensiblement désorienté par rapport à la normale à la surface tandis que les cristaux (c) ont leur direction  $\langle 111 \rangle$  proche de la normale à la surface du silicium  $\langle 100 \rangle$ . L'image de droite montre qu'avec les mêmes conditions de croissance la

## Procédé et méthode d'analyse

forme des cristaux n'est pas toujours celle du cuboctaèdre : (1) et (3) sont certes des cuboctaèdres, mais les autres cristaux sont des particules multi-maclées (MTP) : (2) est un décaèdre de Wulff tronqué et (4) un icosaèdre.

L'analyse de ces images MEB permet de caractériser quantitativement la germination des cristaux. Les cristaux sont comptés pour déterminer leur densité et la qualité de l'orientation des cristaux est évaluée en mesurant la proportion de cristaux épitaxiés observés. Cette proportion est également appelée le taux d'épithaxie de l'échantillon.

Dans la perspective de réaliser des films hautement orientés de bonne qualité cristalline, il est nécessaire d'améliorer à la fois le taux d'épithaxie et la densité de germes.

### II.2.2 Spectrométrie des photoélectrons (XPS)

La spectrométrie des photoélectrons (XPS pour X-ray Photoelectron spectroscopy) permet de déterminer la composition chimique de l'extrême surface (hormis l'hydrogène et l'hélium). Deux instruments ont été utilisés lors de cette étude. Une partie des expériences a été réalisée au CEA-LIST à Saclay avec Jean-Charles Arnault et Samuel Saada. Les autres ont été entreprises au LCPME à Nancy avec Aurélien Renard et Martine Muller.

#### a) Principe

La Figure II-8 présente le dispositif du CEA-LIST. Il s'agit d'un appareil OMICRON sous ultraviolette fonctionnant avec la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium.

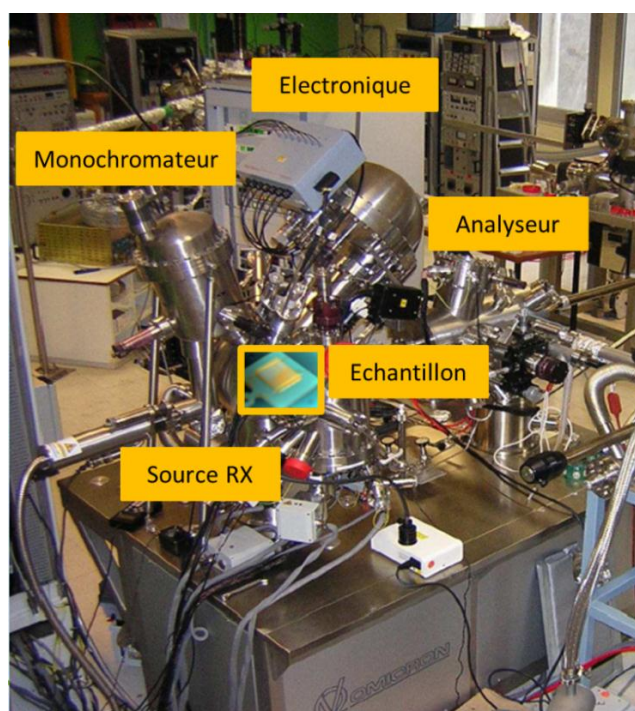


Figure II-8 Photographie du système de caractérisation XPS du CEA-LIST.

Le principe de cet instrument est le suivant. L'échantillon est soumis à un faisceau monochromaté de rayons X. Celui-ci interagit principalement par effet photoélectrique avec le matériau, ce qui engendre l'émission d'électrons. Les électrons qui sont émis par les atomes à proximité de la surface parviennent à s'extraire du matériau. Ces derniers sont collectés par une lentille, séparés en fonction de leur énergie cinétique dans un analyseur hémisphérique, puis détectés pour donner un spectre en énergie. Par ce moyen, il est possible de remonter à la valeur de l'énergie de liaison des électrons collectés et d'obtenir des informations sur la chimie de surface.

En effet, au cours de l'interaction photoélectrique, le photon X transmet toute son énergie à un électron lié à un atome. L'énergie cinétique acquise par celui-ci est par conséquent égale à celle du photon incident diminuée de l'énergie nécessaire à son extraction du matériau :

$$E_c = h\nu - E_l - W \quad \text{II-1}$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique du photoélectron,  $h\nu$  l'énergie du photon X incident et  $E_l$  l'énergie de liaison de l'électron.  $W$  est le travail exercé sur l'électron lors de son extraction. Ce dernier est lié à la différence de potentiel existant entre l'échantillon et l'analyseur.

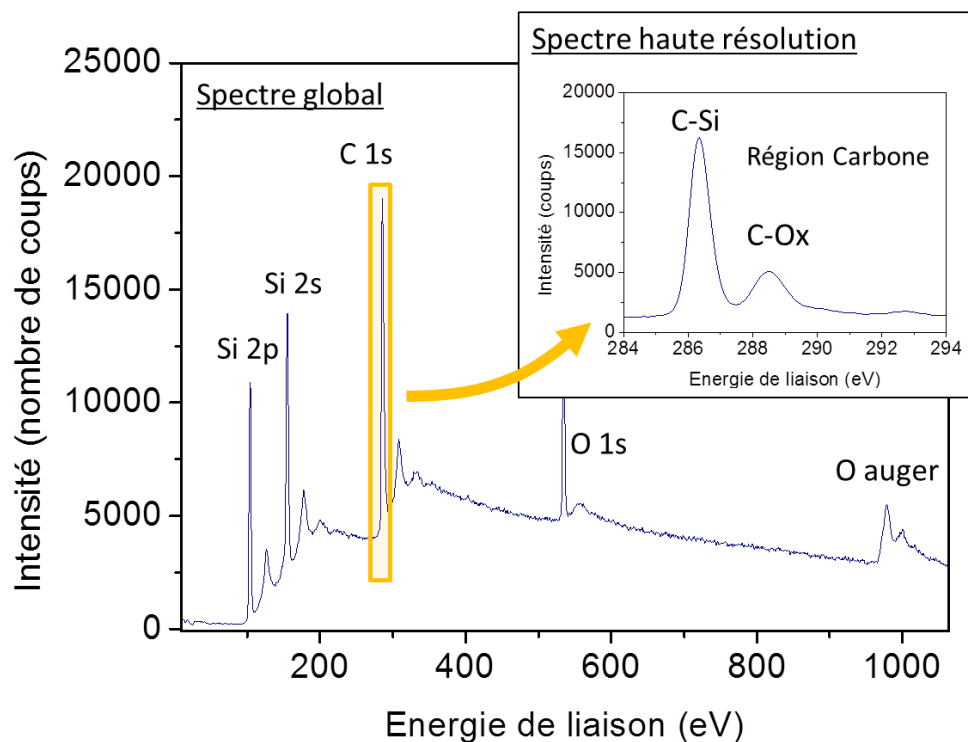


Figure II-9 Spectres global d'un échantillon de carbure de silicium et spectre haute résolution de sa région carbone.

## Procédé et méthode d'analyse

L'appareil est étalonné de façon à fournir des spectres dont l'abscisse correspond directement à l'énergie de liaison des électrons éjectés. L'énergie de liaison d'un électron dépend de la nature de l'atome auquel il est lié et également de son environnement chimique. La Figure II-9 montre le spectre global obtenu pour un échantillon de carbure de silicium dont la surface est légèrement oxydée. Les pics photoélectriques caractéristiques de silicium, du carbone et de l'oxygène sont bien présents. Le spectre haute résolution de la région carbone montrent que ce pic C 1s est sous divisé en deux, un pic correspondant aux liaisons du carbone avec le silicium et un autre associé aux liaisons du carbone avec l'oxygène.

A noter cependant que des effets de charges peuvent entraîner un décalage des pics vers les plus hautes énergies. Un tel phénomène intervient parfois lorsque l'échantillon est mauvais conducteur. L'éjection des électrons est alors mal compensée, ce qui entraîne la formation de charges positives locales qui freinent les photoélectrons.

### b) Profondeur d'analyse

Au cours de leur transport dans la matière, une partie des photoélectrons subit des interactions inélastiques. Le nombre de photoélectrons non ralentis  $N$  diminue avec l'épaisseur  $Z$  de matériau traversé selon la relation de Beer-Lambert. Cette atténuation dépend du libre parcours moyen des électrons  $\delta$  :

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{Z}{\delta}\right) \quad \text{II-2}$$

Ainsi, après une épaisseur égale à 3 fois le libre parcours des électrons, 95% des électrons sont freinés.

Par ailleurs, plus l'angle entre la normale à la surface et la position du détecteur est important, plus l'épaisseur de matériau traversé est grande. La profondeur d'analyse diminue donc lorsqu'on augmente l'angle.

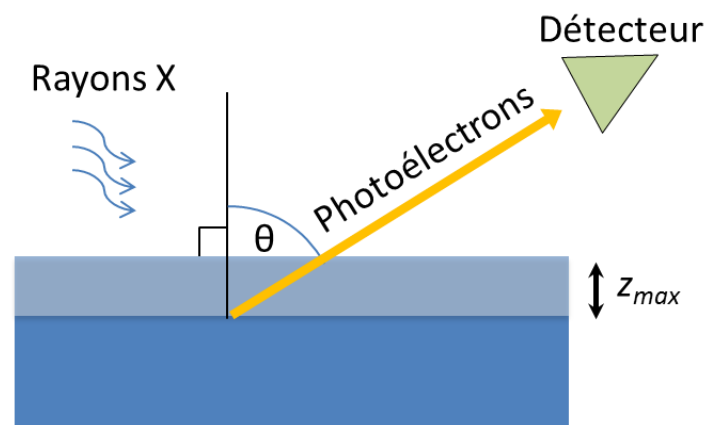


Figure II-10 Schéma montrant l'influence de l'angle  $\theta$  entre la normale à la surface et la position du détecteur sur la profondeur d'analyse  $Z_{max}$ .

Une bonne approximation de la profondeur d'analyse est donnée par l'expression suivante :

$$Z_{max} = 3. \delta. \cos(\theta) \quad \text{II-3}$$

L'étude d'un échantillon selon plusieurs angles  $\theta$  peut donc permettre d'évaluer le profil de la composition à proximité de la surface [FADLEY84]. Le libre parcours moyen des électrons dans une matrice silicium peut être calculé au moyen des formules semi-empiriques TPP-2M [Tanuma11]. Le Tableau II-1 présente une évaluation de la profondeur d'analyse obtenue dans différentes configurations utilisées lors de cette étude.

Angle de collection	0°	51°	81°
$Z_{max}$ (nm)	9,26	5,83	1,45

Tableau II-1 Ordre de grandeur de la profondeur d'analyse de l'XPS dans du silicium. Pour le niveau de cœur Si 2p l'énergie cinétique des photoélectrons collectés est d'environ 1386 eV. Le libre parcours moyen des électrons à cette énergie est donné par les formules TPP-2M [Tanuma11].

### c) Déconvolution des pics d'intensité

L'énergie des électrons dépend de l'environnement chimique de l'atome émetteur. La déconvolution des spectres XPS permet de déterminer les différentes composantes présentes et leurs proportions respectives. Ce traitement est réalisé ici à l'aide de l'outil *PFM d'Origin Pro 7.5*. Les spectres sont préalablement lissés et la ligne de base soustraite en interpolant une droite. Chaque composante est alors modélisée au moyen d'une fonction de Voigt. Le choix de cette fonction est empirique. Celle-ci est égale au produit de convolution d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne ayant le même maximum :

$$voigt(x, x_c, A, w_L, w_G) = A \frac{2 \ln 2 w_L}{\pi^{3/2} w_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-u^2} du}{\left(\sqrt{\ln 2} \cdot \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \cdot \frac{(x - x_c)}{w_G} - u\right)^2} \quad \text{II-4}$$

où  $x_c$  est l'abscisse sur laquelle est centrée la fonction et  $A$  l'aire du pic. La largeur lorentzienne  $w_L$  est choisie égale à 0,085 pour la région spectrale du silicium et 0,2 pour la région du carbone. La largeur gaussienne  $w_G$  est ajustée selon la composante. La largeur des pics peut varier suivant la nature du matériau ou selon la qualité cristalline.

d) Intensité du signal

L'aire obtenue pour chaque pic est proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique correspondante. L'espèce chimique  $A$  contenue dans un élément de volume situé à une profondeur  $z$ , contribue à l'intensité collectée selon l'expression suivante :

$$dI_A(z) = J.L. \rho_A. \sigma_A. \delta. K(E). e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos(\theta)}}. S. dz \quad \text{II-5}$$

où  $S$  est la surface excitée par le faisceau de rayon X et  $S. dz$  le volume élémentaire dont on considère le signal.

$J$  est le flux de photons incidents, et  $L$  un facteur lié à l'anisotropie de l'émission.

$\rho_A$  est la concentration atomique de l'espèce  $A$ .

$\sigma_A$  est la section efficace pour l'interaction photoélectrique de cet élément. Elle dépend de l'élément  $A$  et de l'énergie des photons [Scofield76].

$e^{-\frac{z}{\delta \cdot \cos(\theta)}}$  est le facteur d'atténuation du flux d'électrons à travers l'épaisseur  $\frac{z}{\cos(\theta)}$

$K$  est l'efficacité de collection des électrons par l'XPS. Elle dépend notamment de l'énergie cinétique des électrons et de l'ouverture du détecteur.

Une évaluation de la composition chimique peut être obtenue en faisant le rapport de l'aire de l'élément dont on veut connaître la concentration sur la somme des aires de tous les éléments détectés en pondérant chaque terme par l'inverse de la section efficace correspondante.

$$[A] = \frac{I_A/\sigma_A}{\sum I_i/\sigma_i}$$

où  $A$  est la composante dont on veut connaître la proportion.

Certains appareils permettent cependant une évaluation plus poussée en tenant compte par exemple de la variation de l'efficacité de collection avec l'énergie cinétique des électrons.

e) Evaluation de l'épaisseur d'une couche

Il est possible d'évaluer l'épaisseur d'une fine couche homogène de matériau B déposée sur un substrat de matériau A, en comparant la valeur de l'aire des pics XPS de chaque matériau.

Pour chacun des éléments, l'intensité du pic XPS obtenu s'écrit :

$$I_A = I_A^\infty \exp\left(-\frac{d_B}{\delta_B \cos\theta}\right) \quad \text{II-6}$$

$$I_B = I_B^\infty \left[ 1 - \exp\left(-\frac{d_B}{\delta_B \cos\theta}\right) \right] \quad \text{II-7}$$

où  $I_A^\infty$  et  $I_B^\infty$  sont les intensités obtenues pour des matériaux A et B infiniment épais.  
 $\exp\left(-\frac{d_B}{\delta_B \cos\theta}\right)$  est le facteur d'atténuation de l'intensité à travers l'épaisseur de matériau B.

$$I_A^\infty = J \cdot K(E_A) \cdot L \cdot \rho_A \sigma_A \delta_A \cdot \cos\theta \quad \text{II-8}$$

$$I_B^\infty = J \cdot K(E_B) \cdot L \cdot \rho_B \sigma_B \delta_B \cdot \cos\theta \quad \text{II-9}$$

Comme expliqué précédemment, K est lié à l'efficacité de collection des électrons. Dans le cadre de cette étude, nous sommes confrontés bien souvent au dépôt d'une couche de carbure de silicium recouvrant le substrat silicium. Les pics relatifs à ces matériaux sont très proches en énergie, de sorte que  $K(E_A) \approx K(E_B)$ . Il en est de même pour les sections efficaces.

En supposant la couche de carbure homogène, on peut écrire le rapport des intensités suivant [Hu04, Socha02]:

$$\frac{I_{SiC}}{I_{Si}} = \frac{\rho_{SiC} \delta_{SiC}}{\rho_{Si} \delta_{Si}} \left[ \exp\left(\frac{d_{SiC}}{\delta_{SiC} \cos\theta}\right) - 1 \right]$$

La résolution de cette équation, nous permettra d'évaluer l'épaisseur équivalente.

### II.2.3 Diffraction des électrons rapides en géométrie de réflexion (RHEED)

La diffraction RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction) permet d'analyser la structure cristalline de surface. Le principe du RHEED est ici illustré dans le cadre de l'étude de la germination du diamant. L'analyse des clichés et la méthode développée pour mesurer le paramètre de maille sont détaillées.

#### a) Dispositif RHEED

Les analyses ont été réalisées avec un instrument STAIB adapté à une enceinte sous vide pouvant communiquer avec le réacteur MPCVD (cf. Figure II-1). Un canon à électrons produit un faisceau d'électrons monochromatiques de 30 keV (fluence de l'ordre du  $\mu\text{A}$ , intensité du filament de tungstène fixée à 1,5 A) avec une faible dispersion angulaire. Ces électrons arrivent avec un angle incident rasant ( $\varphi = 0,2 - 1,4^\circ$ ) sur l'échantillon. Après leur interaction, les électrons diffractés forment un cliché sur un écran fluorescent. L'écran mesure 50 mm de

diamètre, tandis que la distance entre celui-ci et l'échantillon est de  $308 \pm 10$  mm. Le cliché RHEED est enregistré par une caméra CCD KSA adaptable à l'écran.

b) Région étudiée et profondeur d'analyse

Compte tenu de l'incidence rasante des électrons, la zone d'analyse consiste en une bande de quelques micromètres de large qui traverse l'échantillon de part en part dans la direction du faisceau. La figure de diffraction est donc représentative d'une grande part de l'échantillon. En revanche, la dispersion angulaire des électrons du faisceau incident limite la longueur de cohérence à environ 5 nm.

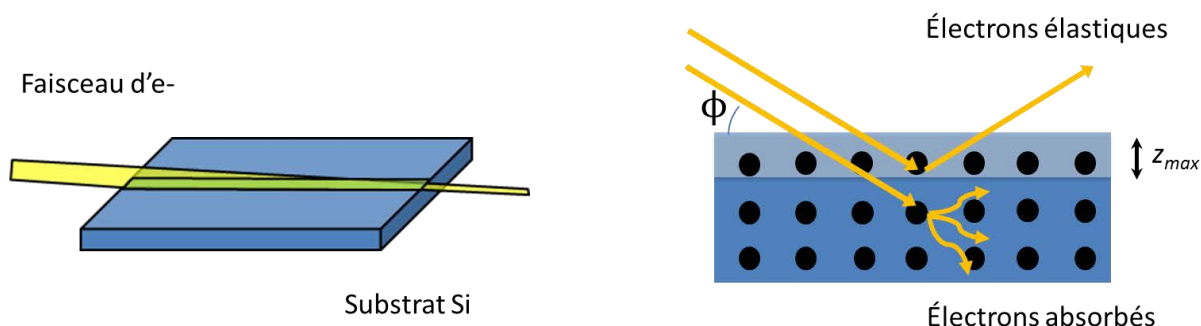


Figure II-11 Schémas présentant le volume de l'échantillon qui est analysé au RHEED. À gauche, la surface analysée. À droite, la profondeur d'analyse  $Z_{max}$ . Les électrons arrivent avec un angle  $\phi$ . Pour une surface plane,  $Z_{max}$  est plus petite que le paramètre de maille du matériau.

La profondeur d'analyse dépend de l'angle d'incidence du faisceau et de la rugosité de la surface. Seuls les électrons diffusant de manière élastique diffractent. Ceux-ci peuvent au maximum traverser une distance d'environ 3 fois le libre parcours moyen  $\delta$  avant d'être freinés par interactions coulombiennes. Pour un faisceau d'électrons arrivant avec un angle  $\phi$  sur une surface plane (cf. la Figure II-11), la profondeur d'analyse  $Z_{max}$  peut être estimée à  $\frac{3}{2} \delta \sin \phi$ . Ainsi, pour du carbure de silicium, le libre parcours  $\delta$  est d'environ 40 nm à 30 keV [Tanuma11], ce qui donne une profondeur d'analyse de l'ordre de 0,2 nm pour un angle de  $\phi = 0,2^\circ$ . Dans ces conditions, la diffraction concerne essentiellement le plan atomique de la surface. Le cliché de diffraction alors obtenu est constitué de raies perpendiculaires à la surface. Il s'agit de diffraction 2D.

Dans le cas d'une surface rugueuse en revanche, les électrons peuvent traverser le volume des aspérités. La largeur traversable dans la direction parallèle au faisceau est d'environ  $3\delta$ , soit 120 nm pour le carbure de silicium. Plusieurs plans atomiques diffractent alors. La figure obtenue est constituée d'un réseau de taches. On parle de diffraction 3D.



c) Diffraction RHEED par construction d'Ewald

Les taches d'intensité ou les raies obtenues sont les lieux d'interférences constructives des électrons. Le chemin parcouru par les électrons du faisceau dépend directement de l'organisation du cristal avec lequel ils ont interagi. L'interférence se fait de manière constructive lorsque la différence de chemin parcouru est telle que le déphasage des électrons est un multiple de  $2\pi$ . Dans l'espace, cette condition est exprimée notamment par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

II-10

où  $2\theta$  est l'angle de déviation des électrons à travers le cristal (angle entre les vecteurs d'onde  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_f$  sur la Figure II-12-a),  $d$  est la distance entre les plans atomiques,  $n$  est un nombre entier et  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons. Dans le cas d'électrons accélérés à 30 kV,  $\lambda$  est égale à 0,007 nm.

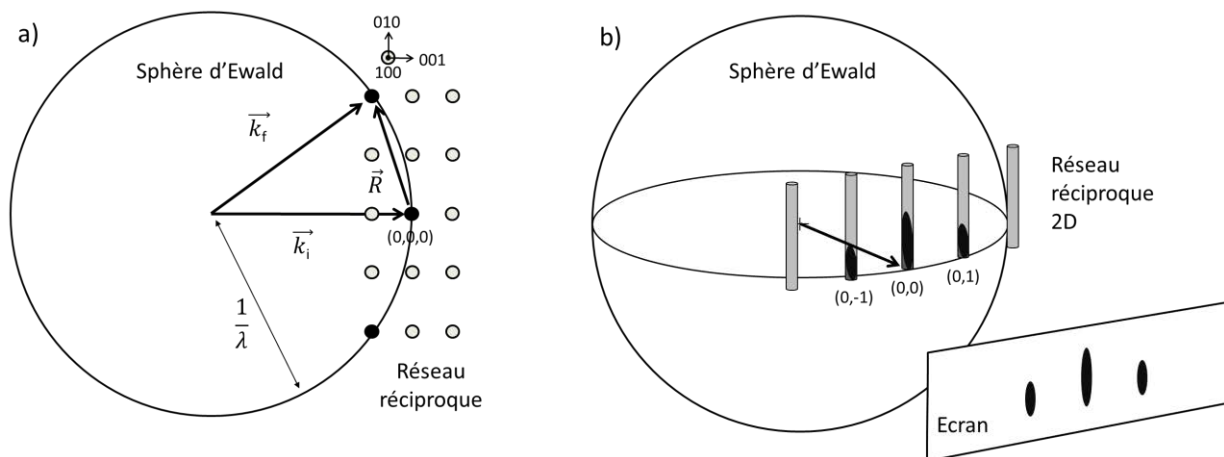


Figure II-12 Construction d'Ewald : a) Les positions relatives de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque dépendent de la position du cristal par rapport au faisceau incident. Les nœuds que rencontre la sphère donnent lieu à une tache de diffraction sur l'écran. b) dans le cas de la diffraction 2D le réseau réciproque est constitué de tiges verticales conduisant à un faisceau diffracté lorsqu'elles interceptent la sphère d'Ewald.

La position des taches de diffraction sur l'écran peut être décrite au moyen de la construction d'Ewald. Celle-ci est présentée sur la Figure II-12. Au réseau cristallin (ou réseau direct), est associé un réseau réciproque qui est sa transformée de Fourier. Le centre du réseau réciproque  $(0,0,0)^*$  est le point de l'écran atteint par le faisceau d'électrons non déviés (faisceau direct). À chaque nœud du réseau réciproque correspond un ensemble de plans  $\{h,k,l\}$  susceptibles de diffracter, où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller permettant de définir ces plans. Le vecteur  $\vec{R}_{hkl}$  qui relie le centre du réseau au nœud  $h,k,l$  a les propriétés suivantes :

$$\|\vec{R}\| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad \vec{R} \perp (h, k, l)$$

On définit par ailleurs la sphère d'Ewald dont le rayon est égal à la norme du vecteur d'onde des électrons diffractés ou encore à l'inverse de la longueur d'onde :

$$\|\vec{k}_f\| = \frac{1}{\lambda}$$

Le centre du réseau réciproque est fixé à la sphère d'Ewald à l'extrémité du vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  associé au faisceau incident. La condition de diffraction pour les plans  $\{h,k,l\}$  est obtenue lorsque le nœud correspondant dans le réseau réciproque est intercepté par la sphère d'Ewald. En tournant l'échantillon autour de l'axe normal à sa surface, on fait également tourner le réseau réciproque autour de son centre, ce qui permet à d'autres plans de diffracter.

Pour des électrons accélérés à 30 kV, la taille de la sphère d'Ewald est très grande devant la période du réseau réciproque, de sorte que la figure de diffraction peut être assimilée à un plan du réseau réciproque.

Dans le cas où les électrons n'interagissent qu'avec les atomes de la surface sans pouvoir pénétrer plus profondément, les nœuds du réseau réciproque sont des tiges perpendiculaires au plan diffractant (cf. la Figure II-12-b). Il s'agit de nœuds de réseau réciproque infiniment allongés, qui de la même façon que précédemment, donnent des raies à l'écran lorsqu'ils interceptent la sphère d'Ewald.

#### d) Description d'un cliché RHEED

Lors de l'étude de la germination du diamant, les surfaces étudiées comportent le plus souvent une rugosité suffisante pour engendrer de la diffraction 3D à travers les aspérités de la surface.

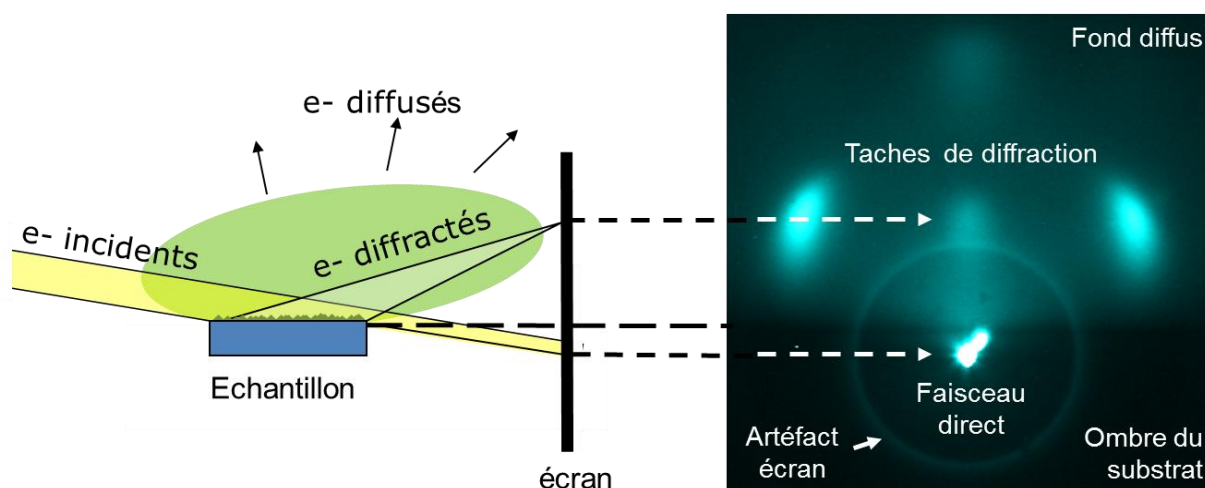


Figure II-13 : Description d'un cliché RHEED.

La Figure II-13 présente l'exemple d'un cliché de diffraction du carbure de silicium formé lors d'un prétraitement plasma sur un substrat silicium. Le faisceau direct apparaît à l'écran car une partie des électrons passe au-dessus de l'échantillon sans interagir avec celui-ci. La tâche du

faisceau direct est entourée d'un anneau. Il s'agit d'un artefact engendré par l'écran fluorescent. Les électrons diffractés forment des taches de diffraction dans la partie supérieure de l'écran. Elles sont environnées d'un fond diffus lié à la diffusion inélastique d'une partie des électrons. Cette diffusion des électrons est anisotrope : elle est intense dans les directions proches de celle du faisceau incident. En revanche, les électrons diffusant vers le cœur de l'échantillon sont absorbés, ce qui génère une région sombre dans la partie inférieure de l'écran. Cette région constitue en quelque sorte l'ombre projetée du substrat.

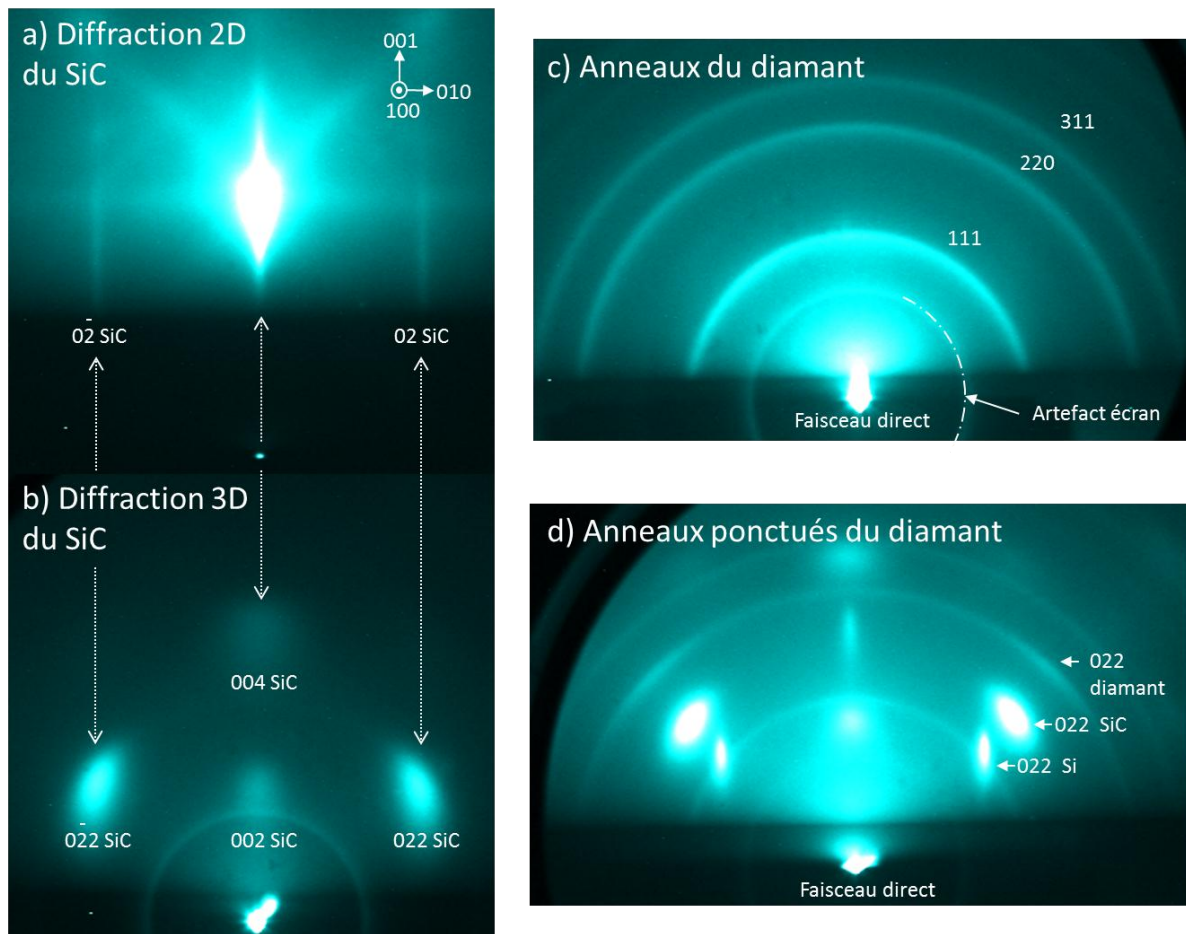


Figure II-14 : Différents types de cliché RHEED : (a) couche micrométrique de carbure de silicium cubique à la surface peu rugueuse, (b) couche de carbure formée par traitement plasma microonde, (c) cristaux de diamant isolés sur silicium ayant une orientation aléatoire, (d) cristaux de diamant isolés dont une partie est en hétéroépitaxie (le substrat silicium et son carbure diffractent également ici)

La Figure II-14 présente des exemples particuliers de clichés rencontrés au cours de cette étude. Sur chacun d'entre eux, le faisceau d'électrons est aligné avec la direction  $\langle 100 \rangle$  du substrat silicium. L'image (a) montre un cliché de diffraction 2D obtenu à partir d'une couche de plusieurs micromètres d'épaisseur de carbure de silicium cubique faiblement rugueux et l'image (b) montre le cliché de diffraction 3D d'un échantillon silicium traité par plasma microonde. La distance entre les raies verticales sur (a) est sensiblement la même que la distance entre les

taches sur (b), ce qui signifie que le paramètre de maille dans le plan de la surface est le même pour les deux échantillons malgré un état de surface différent. Les taches les plus intenses ici sont les taches  $(0\bar{2}2)$  et  $(022)$ . Les clichés (c) et (d) sont obtenus à partir d'échantillons de cristaux de diamant isolés sur substrat silicium. Ils montrent les anneaux caractéristiques du diamant  $\{111\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{311\}$ . Il s'agit également de diffraction 3D dans ce cas. La présence d'anneaux montre qu'il existe une forte dispersion en orientation des cristaux. Les anneaux de l'image (d) sont en revanche ponctués en intensité. Ils traduisent l'existence d'une orientation préférentielle des cristaux de diamant sur l'échantillon. Celle-ci est associée à l'hétéroépitaxie d'une partie de ces cristaux.

### e) Etude du carbure de silicium

Lors du procédé de germination du diamant, la structure en surface du substrat varie nécessairement au cours des différents traitements. Comme évoqué précédemment, une couche de carbure de silicium peut se former lors de certains traitements par plasma microonde. Celle-ci est présente pendant la germination du diamant et son rôle dans l'hétéroépitaxie reste à déterminer. Etant donné son extrême finesse (quelques nanomètres tout au plus), ni la diffraction des rayons X en incidence rasante, ni la spectrométrie Raman, n'ont permis de déceler le carbure de silicium sur nos échantillons. Le RHEED en revanche est très sensible à cette couche de carbure de silicium, ce qui justifie son utilisation et son installation sur notre dispositif.

#### ***i. La forme des taches de diffraction :***

Lorsqu'une des dimensions du volume diffractant est petite devant la longueur de cohérence du faisceau (5 nm), les taches s'en trouvent significativement élargies selon une direction normale à la dimension considérée. La largeur des taches peut donc être reliée à la taille des îlots présents en surface [Hartman02].

La Figure II-15 montre des tailles de taches de diffraction particulièrement larges et allongées par rapport à la tache du faisceau direct.  $h^{-1}$  indique que l'étalement vertical varie à l'inverse de la profondeur de pénétration,  $L^{-1}$  signifie que l'étalement horizontal varie à l'inverse de la largeur des îlots.

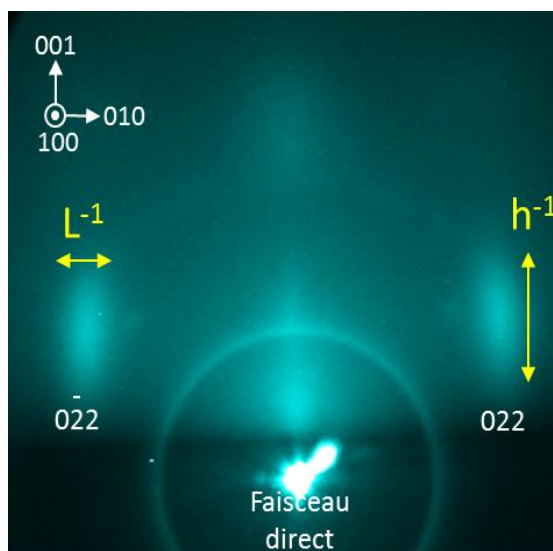


Figure II-15 : Étalement vertical des taches de diffraction. Le faisceau est dirigé selon la direction  $\langle 100 \rangle$  du substrat.

L'étalement vertical des taches sur le cliché peut également provenir d'une très faible rugosité de la surface. Plus la surface est lisse à l'échelle nanométrique, moins la profondeur d'analyse est importante et le volume diffractant limité. Une telle diminution est observée par Cimalla et al. [Cimalla95] par exemple sur des substrats silicium carbonisés.

Deux hypothèses sont donc envisageables pour expliquer l'étalement particulièrement important des taches selon la direction verticale. Des mesures complémentaires d'XPS et d'AFM nous permettront de trancher entre les deux au cours de notre étude.

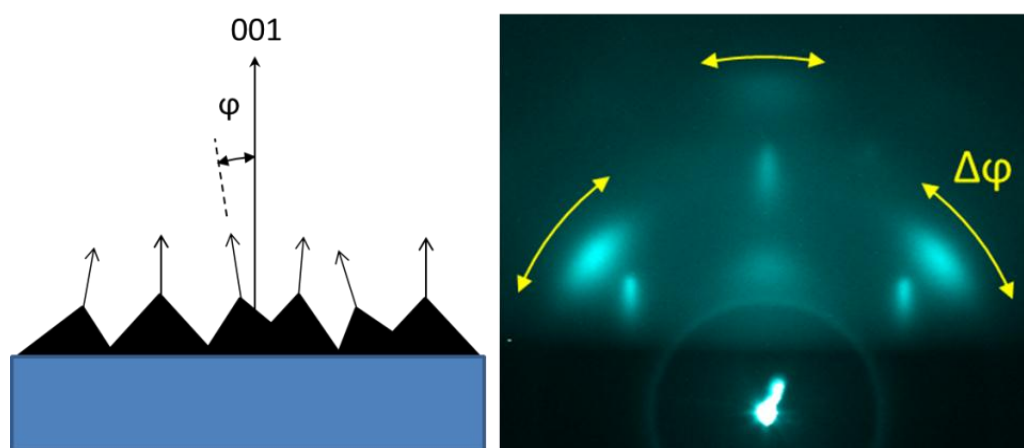


Figure II-16 Schéma explicatif de la mosaïcité d'un ensemble d'îlots à gauche. À droite, présence d'arcs de cercle sur le cliché RHEED liés à la mosaïcité d'un échantillon de silicium recouvert de carbure de silicium.

La mosaïcité est une légère distribution de l'orientation des îlots par rapport à la normale à la surface [Hartman02].  $\varphi$  est l'angle polaire ou « tilt » des îlots. Comme le montre la Figure II-16, elle entraîne un étalement des taches de diffraction en arcs de cercle autour du faisceau direct.

Dans le cas extrême où l'orientation est uniformément distribuée dans toutes les directions, on obtient des anneaux de diffraction.

### ii. Mesure des paramètres de maille du carbure de silicium

La détermination des paramètres de maille dans la direction perpendiculaire à la surface [001] et dans le plan de la surface [100] nécessite de mesurer les distances  $d_{040}^*$  et  $d_{002}^*$  sur l'écran comme présenté sur la Figure II-17. Les mesures sont réalisées ici à l'aide du logiciel de traitement d'image *GIMP*.

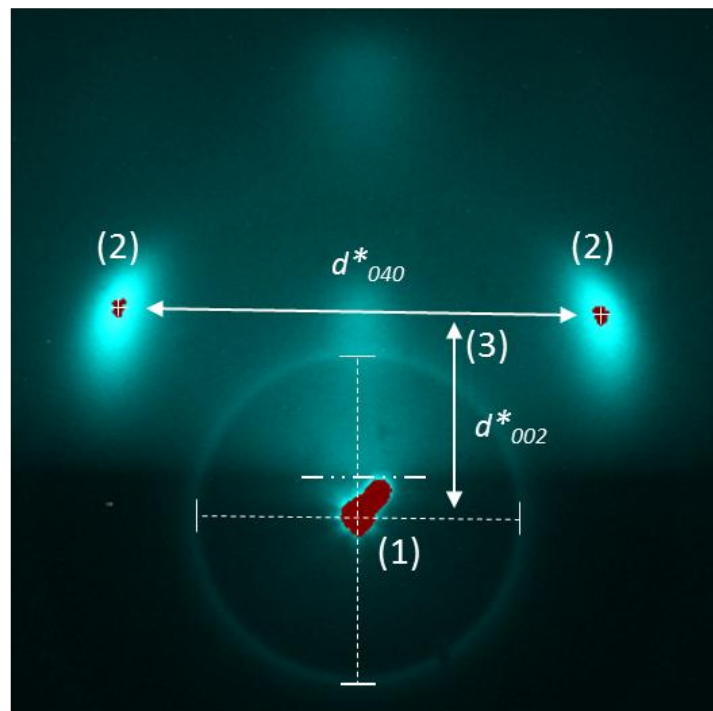


Figure II-17 Illustration de la méthode développée pour mesurer le paramètre de maille du carbure de silicium dans la direction normale à la surface (distance interréticulaire  $d_{001}$ ).

La tache du faisceau direct est le centre de l'artefact en forme d'anneau. La mesure de la position du centre du faisceau direct peut se faire de manière très précise en recherchant l'intersection de deux diamètres de l'anneau artefact (1).

La position des taches ( $0\bar{2}2$ ) et (022) est quant à elle obtenue en réalisant un seuillage de l'image. Celle-ci est convertie en niveaux de gris, puis le seuil est appliqué de façon à ne conserver que la partie la plus intense des taches. On obtient alors une image binaire constituée de petits disques associés au maximum d'intensité des taches. À des fins pédagogiques, l'image binaire a été superposée en rouge sur la Figure II-17. La mesure des coordonnées du centre de ces disques permet de connaître la distance (2) ainsi que la distance  $d_{002}^*$  (3).

La loi de Bragg permet alors de déterminer les valeurs des paramètres de maille du carbure de silicium. Connaissant la distance  $E$  entre l'échantillon et l'écran, on calcule l'angle de déviation

$2\theta$  des électrons correspondant aux distances mesurées sur l'écran  $d_{040}^*$  et  $d_{002}^*$ . L'incertitude de mesure sur les distances interréticulaires est évaluée à  $1,1 \cdot 10^{-2}$  nm.

Silicium		Carbure de silicium cubique		Diamant	
$a_{Si} = 0,543102$ nm		$a_{SiC} = 0,43581$ nm		$a_C = 0,35667$ nm	
{hkl}	$d_{hkl}$ (nm)	{hkl}	$d_{hkl}$ (nm)	{hkl}	$d_{hkl}$ (nm)
{110}	0,384	{111}	0,252	{111}	0,206
{111}	0,313	{220}	0,154	{220}	0,126
{220}	0,192	{311}	0,131	{311}	1,075
{422}	0,110	{422}	0,089		

Tableau II-2 Paramètres de maille du silicium, du carbure de silicium cubique et du diamant.

À noter qu'il est possible également de mesurer l'angle d'incidence du faisceau d'électrons. Un renforcement de contraste permet de repérer la délimitation entre la zone d'ombre du substrat au bas de l'écran et le fond diffus. La mesure de la distance  $H$  entre la limite horizontale et la tache du faisceau direct permet alors de remonter simplement à la valeur de l'angle  $\alpha$  :

$$\sin(\alpha) = \frac{H}{E}$$

où  $E$  est la distance entre l'écran et l'échantillon (308 mm ici).

Le RHEED est donc ici essentiellement utilisé pour caractériser l'état du carbure de silicium en surface du substrat lorsque celui-ci n'est pas complètement recouvert de diamant. Nous avons aussi étudié la possibilité d'utiliser le RHEED pour mesurer de manière quantitative la dispersion en orientation des cristaux de diamant à partir de la variation d'intensité angulaire des anneaux de diffraction (cf. Figure II-14-d). Une telle mesure s'avère cependant difficile car la taille des cristaux, leur densité, voire leur morphologie interviennent.

#### II.2.4 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est un complément essentiel pour l'interprétation des clichés RHEED. Comme expliqué précédemment, la forme des taches de diffraction peut être notamment liée à la rugosité de la surface.

Les mesures AFM ont été réalisées avec Franck Cleymand à l'Institut Jean Lamour. Elles ont été obtenues en mode *tapping faible contact* avec des pointes de silicium. Les données ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel *MountainMap*. Le bruit de mesure a été éliminé à l'aide d'un filtre spatial utilisant la moyenne arithmétique (9 x 9), puis un filtre de suppression de forme d'ordre 12 a été appliqué.



## Procédé et méthode d'analyse

Les paramètres retenus pour cette étude ont donc été calculés à partir de l'ensemble des profils (dans le sens du balayage de la pointe) d'images  $1 \times 1 \mu\text{m}$  après les filtrages précédemment décrits. Ces profils sont dans le sens du balayage de la pointe AFM.

Il est possible de définir la *ligne moyenne du profil*, c'est à dire la ligne des moindres carrés obtenus après les différents filtrages de données. Les profils sont alors constitués de portions au-dessus de cette ligne et d'autres en-dessous. Les premières sont appelées des *saillies* tandis que les secondes sont des *creux*. Un *élément* du profil est la somme d'une saillie et du creux qui lui est juxtaposé.  $Z_p$  est la hauteur de chaque saillie du profil par rapport à la ligne moyenne et  $Z_v$  est la profondeur de chaque creux.

Les paramètres de rugosité présentés dans cette étude sont calculés sur une *longueur de base*  $l$ . Il s'agit d'une longueur caractéristique du profil fixé par le logiciel à  $1 \mu\text{m}$ . Le paramètre est ensuite moyenné sur 5 longueurs de base.

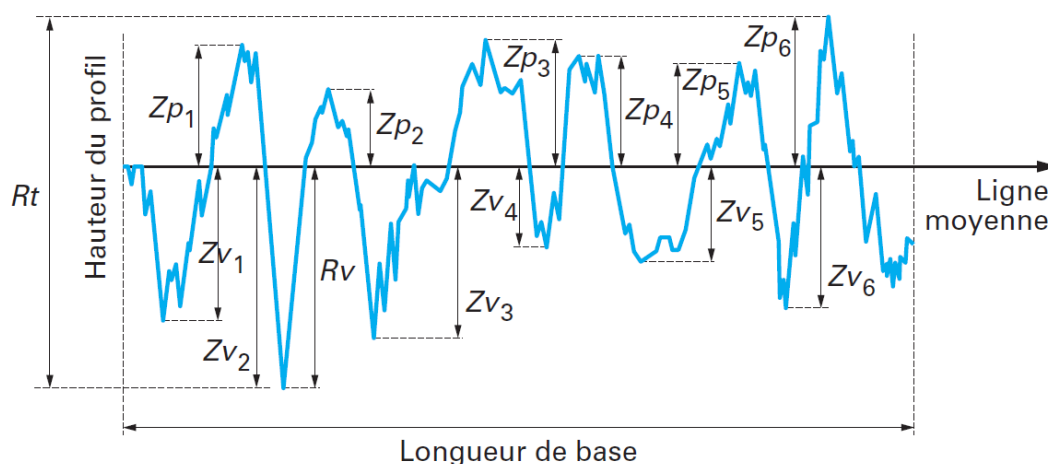


Figure II-18 Exemple de profil de surface. La ligne moyenne est représentée. À chaque aspérité au-dessus de cette ligne correspond une hauteur de pic  $Z_p$ , à chaque creux correspond une profondeur  $Z_v$ .

Les paramètres d'état de surface utilisés pour cette étude sont définis à partir des concepts décrits précédemment. La Figure II-18 sert de support aux définitions des paramètres les plus utiles pour notre étude :

**$R_p$**  La hauteur maximale de saillie du profil est la plus grande hauteur de saillie  $Z_p$  à l'intérieur d'une longueur de base.

**$R_v$**  La profondeur maximale de creux du profil est la plus grande profondeur de creux  $Z_v$  à l'intérieur d'une longueur de base.

**$R_z$**  La hauteur maximale de profil est la somme de  $R_p$  et  $R_v$ . La valeur obtenue est un bon ordre de grandeur de la hauteur des aspérités.

**$R_q$**  L'écart moyen quadratique du profil  $R_q$  (ou rugosité RMS) est le paramètre le plus souvent rapporté dans la littérature. Il s'agit de la moyenne quadratique des ordonnées  $Z(x)$  à l'intérieur d'une longueur de base :



$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z(x) dx}$$

**RSm** La largeur moyenne des éléments du profil est la largeur moyenne des éléments à l'intérieur d'une longueur de base.

### II.2.5 Révélation de la répartition spatiale du carbure par attaques acides

Nous avons cherché un test post-traitement, qui permettrait d'évaluer la répartition du carbure de silicium formé. Le mélange « acide fluorhydrique / acide nitrique / eau » (HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O) est souvent utilisé pour graver le silicium. L'acide fluorhydrique permet de dissoudre les oxydes tandis que l'acide nitrique sert plutôt à oxyder le silicium. Plusieurs mélanges ont été testés avant de trouver le compromis de réactivité permettant de mettre en évidence les hétérogénéités de la surface. Nous utilisons finalement un mélange constitué de 10% d'acide fluorhydrique HF, 23% d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et le reste est de l'eau déminéralisée. Les échantillons sont plongés 30 s dans un bain de ce mélange, puis rincés à l'eau. Les surfaces sont ensuite observées au microscope électronique à balayage.

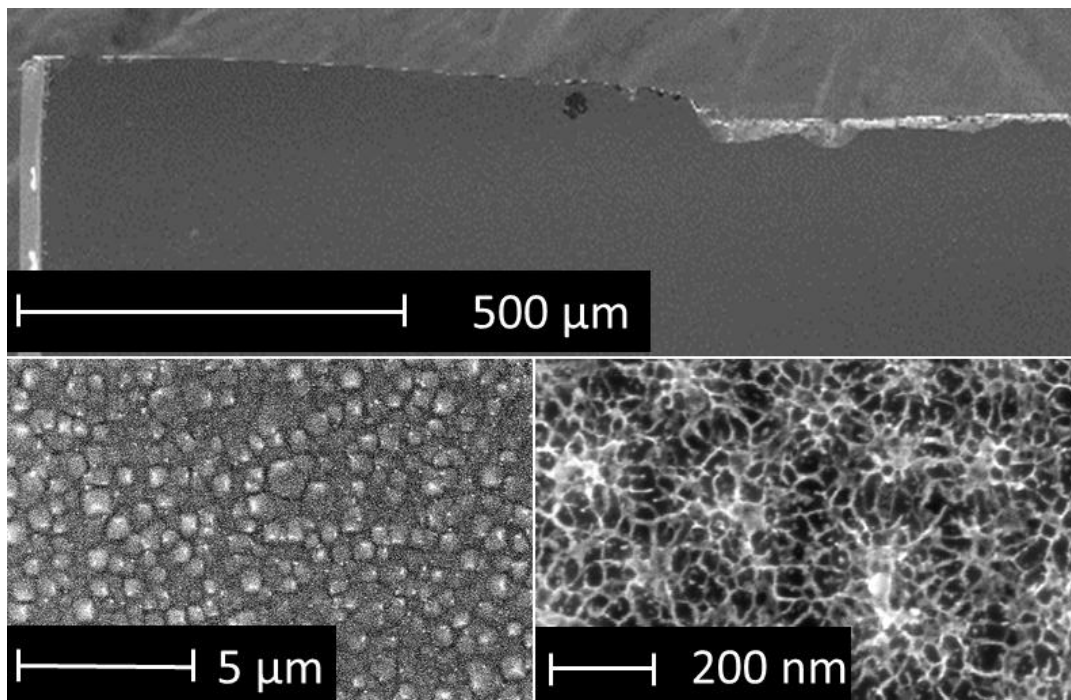


Figure II-19 Micrographie après attaque acide d'un échantillon de silicium non traité, seulement recouvert de son oxyde natif. Image à l'échelle du substrat en haut, à l'échelle microscopique en bas à gauche et à l'échelle nanométrique en bas à droite. L'échantillon est resté 30 s dans un bain d'un mélange HF/HNO<sub>3</sub>/eau (10%/23%/67%).

La Figure II-19 montre l'attaque obtenue sur un échantillon de silicium non traité et encore recouvert de son oxyde natif. Celui-ci sert de référence pour nos études. Dans ce cas, la surface

## Procédé et méthode d'analyse

obtenue est très homogène à l'échelle de l'échantillon. En revanche, l'observation à haute résolution montre des structures en forme de pyramides. Celles-ci sont elles-mêmes creusées d'une multitude de cavités, séparées les unes des autres par des parois de quelques nanomètres. La morphologie à l'échelle nanométrique peut cependant légèrement changer d'un endroit à l'autre de l'échantillon, les cavités pouvant être plus ou moins profondes. Ces différences morphologiques sont probablement dues davantage à une subtile hétérogénéité de l'attaque (température, formation de bulles,...) qu'à une hétérogénéité du matériau silicium.

En revanche, sur les échantillons silicium dont le prétraitement plasma a conduit à une carburation de la surface, le même mélange d'acide donne lieu à une figure d'attaque très différente à l'échelle microscopique. Dans ce cas en effet, la majorité de la surface reste intègre et lisse à l'échelle nanométrique, mais il se forme localement des puits. Leur taille peut varier entre 1 et 15  $\mu\text{m}$  sur le même échantillon (*cf.* la Figure I-20). Le fond des puits les plus larges semble en forme de pyramides à bases carrées inversées. Un film autoporté recouvre partiellement les plus petits puits (b) et (c), tandis qu'il reste suspendu aux bords des plus gros et semble s'affaisser (d). Par ailleurs, dans la région entre les puits, le film semble se fissurer par endroits (b).

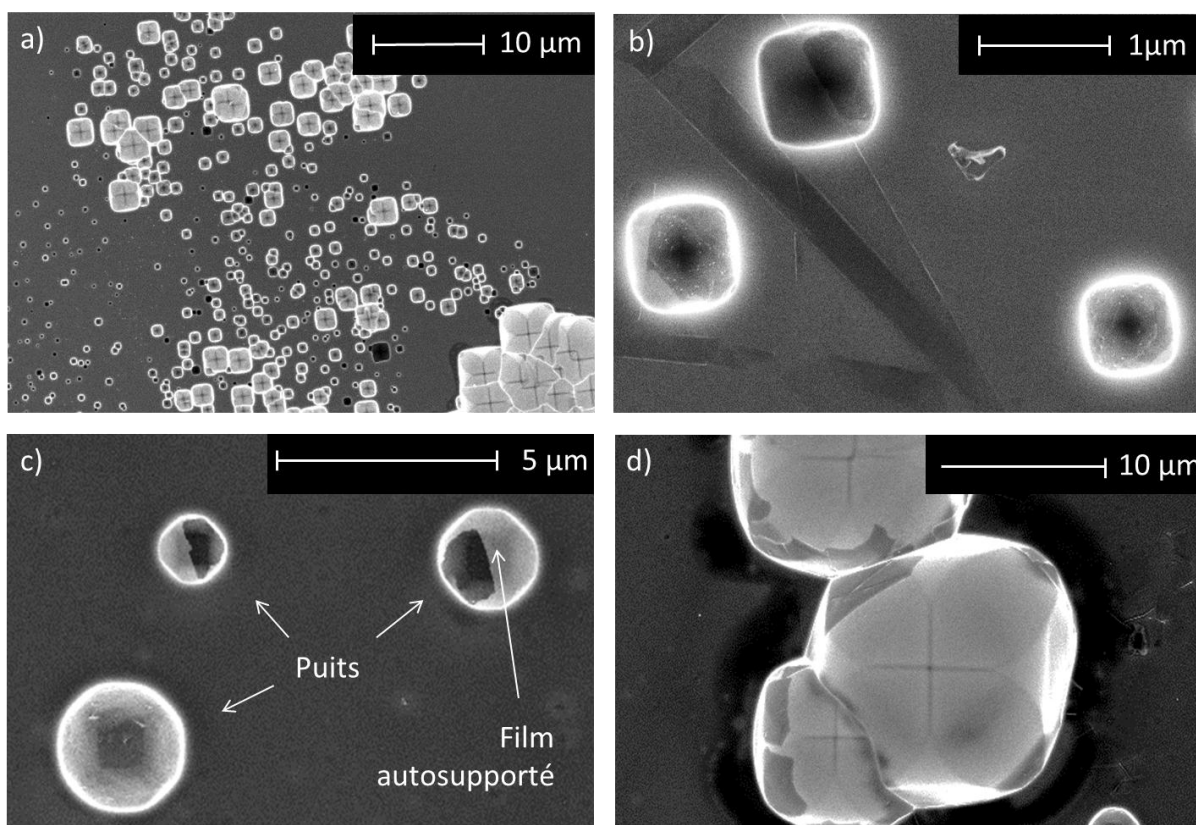


Figure II-20 Micrographies MEB en haute résolution des puits formés par l'attaque acide après l'étape de prétraitement par plasma microonde (a) et (b), après celle de polarisation (c) et (d).

Ces observations suggèrent que le substrat silicium est dans ce cas protégé de l'attaque acide par un film très mince. Par ailleurs, l'analyse RHEED montre en tout point de la surface la présence de carbure de silicium cubique. La couche est donc essentiellement du carbure de silicium. Cependant l'aspect diffus des clichés suggère que le carbure est lui-même recouvert d'une couche d'oxydes amorphes probablement formée suite à l'attaque acide.

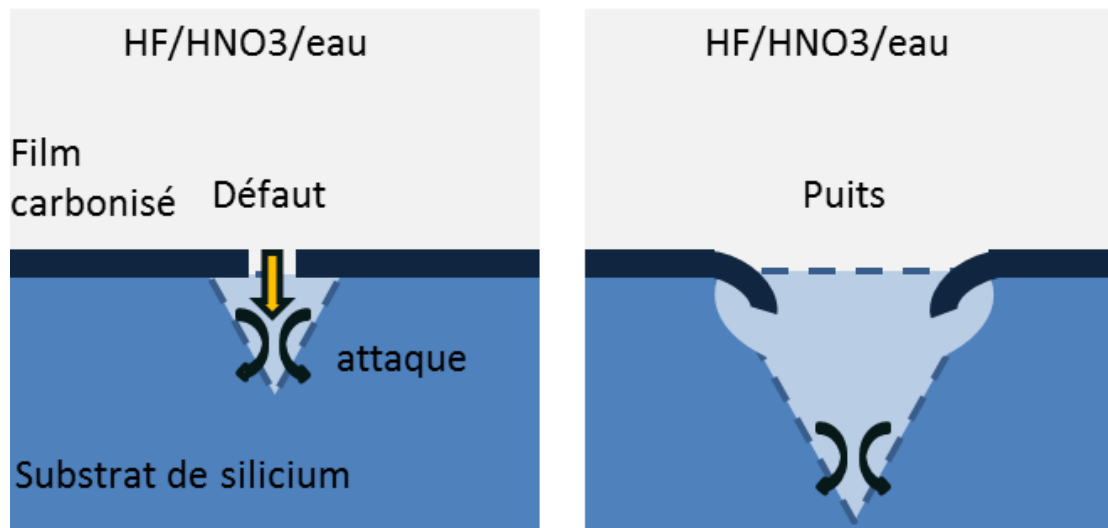


Figure II-21 Séquence de formation des puits par l'attaque acide dans le film carbonisé protégeant la surface du silicium. À gauche, le mélange acide s'infiltre à travers un défaut du film et dissout le substrat de silicium. À droite, le film s'affaisse lorsque le puits atteint une certaine taille.

Les puits, quant à eux, pourraient provenir de l'existence de défauts dans le film de carbure de silicium qui permettraient au mélange acide de s'infiltrer localement et de dissoudre le silicium du substrat comme représenté sur la Figure II-21.

L'utilisation de ce mélange acide permet donc de révéler la présence ou non d'une couche de carbure de silicium sur les échantillons réalisés. Elle constitue surtout une méthode de caractérisation complémentaire à celles présentées précédemment, qui permet en outre d'évaluer la répartition du carbure à l'échelle de l'échantillon, information difficile à obtenir par XPS ou par RHEED.

### II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les techniques utilisées pour produire et analyser les échantillons de diamant. Les dépôts diamant sont réalisés sur un réacteur connecté à une enceinte d'analyse équipée pour la diffraction des électrons rapides en incidence rasante (RHEED). La production des échantillons se fait en quatre étapes principales : le préchauffage sous gaz, le prétraitement plasma, la polarisation et la croissance MPCVD des cristaux diamant.

## Procédé et méthode d'analyse

La stabilisation des performances du réacteur peut s'obtenir par un traitement plasma prolongé après chaque renouvellement de la couche isolante du cône du porte-substrat.

La meilleure compréhension des phénomènes liés à l'hétéroépitaxie du diamant sur silicium nécessite d'une part d'évaluer la qualité de la germination du diamant, et d'autre part d'acquérir une bonne connaissance de l'évolution de l'état de surface du substrat au cours du procédé.

Dans le cadre de nos travaux, la qualité de la germination du diamant est évaluée en mesurant la densité de cristaux et le taux d'épitaxie caractéristiques de chaque échantillon.

Le suivi de l'évolution de l'état de surface est quant à lui obtenu par des études séquentielles utilisant principalement la spectroscopie des photos électrons (XPS) et la diffraction des électrons rapides en incidence rasante (RHEED). La première technique permet d'analyser la composition chimique de la surface. Il est possible de calculer l'épaisseur équivalente des matériaux déposés au cours du traitement. Le RHEED est en revanche utilisé pour déterminer la structure cristalline et l'orientation des matériaux en surface. Nous avons par ailleurs développé une méthode permettant de mesurer précisément la déformation de la maille cristalline du carbure de silicium à partir de la position des taches de diffraction. La microscopie à force atomique (AFM) apporte quant à elle une information sur la rugosité de la surface. Elle est un complément très utile pour l'analyse RHEED car la forme des taches de diffraction peut dépendre de la taille des aspérités de la surface. Ces techniques toutefois rendent difficilement compte de l'éventuelle hétérogénéité de la surface. Celle-ci peut en revanche être révélée au moyen d'un mélange d'acides HF/HNO<sub>3</sub>.

La complémentarité de ces techniques de caractérisation devrait nous permettre d'établir un lien entre les transformations subies par la surface du substrat au cours du procédé d'élaboration et la qualité de la germination du diamant.



# Chapitre III Hétéroépitaxie assistée par polarisation

Dans le présent chapitre, nous nous proposons de déterminer les conditions permettant d'obtenir l'hétéroépitaxie de cristaux diamant sur silicium. Ces travaux s'attardent sur chacune des étapes essentielles du procédé, de la préparation de la surface du silicium, aux premiers instants du développement des germes diamant.

Suivant les préconisations de certains auteurs [Stoner93], nos travaux viseront dans un premier temps à favoriser la formation d'une couche de conversion de carbure de silicium. L'apport de cette couche en termes d'épitaxie du diamant sera alors évalué, ainsi que son influence sur la répartition du dépôt diamant à l'échelle de l'échantillon.

L'essentiel de nos investigations sera ensuite consacré à l'optimisation de l'étape de polarisation pour l'hétéroépitaxie. Nous examinerons en particulier l'influence de la durée de polarisation et celle de la concentration de méthane. Parallèlement, les transformations de surface occasionnées lors de cette étape seront étudiées afin de mieux comprendre leur rôle dans la germination du diamant.

Enfin, nous nous intéresserons aux germes de diamant qui se développent pendant l'étape dite de « croissance » [Saada00]. Nous mesurerons leur contribution au taux d'épitaxie et verrons s'il est possible de contrôler leur développement.

## III.1 Procédure de germination du diamant avec carbonisation préalable

L'hétéroépitaxie du diamant semblant plus aisée sur carbure de silicium que directement sur silicium, il paraît prometteur de former une couche de ce carbure avant la germination du diamant. C'est pourquoi, nous nous proposons d'intégrer une étape de carbonisation *in situ* du

silicium au procédé de dépôt diamant. Cette étape consistera en un prétraitement plasma à base d'un mélange de méthane et de dihydrogène [Stoner93, Saada01].

Dans ce paragraphe, nous étudions à la fois les caractéristiques du carbure formé lors du prétraitement et les conséquences de sa présence sur l'orientation et la répartition des cristaux diamant.

### III.1.1 Influence de la carbonisation sur le dépôt diamant

Comme nous avons vu au paragraphe I.5.4, la carbonisation du silicium peut se faire de façon variable lors de l'élaboration de film diamant. Son impact sur la germination du diamant est par ailleurs mal connu. C'est pourquoi, nous comparons ici le dépôt diamant obtenu après un prétraitement de carbonisation à celui obtenu sans cette préparation de la surface.

#### a) Elaboration des échantillons

La procédure de dépôt diamant est la même pour chacune des expériences (*cf.* Tableau III-1 et Figure III-1), le seul paramètre modifié est la présence ou non de méthane pendant les étapes de préchauffage et de prétraitement plasma. Les substrats silicium sont à chaque fois introduits dans le réacteur avec leur oxyde natif. L'ensemble du traitement est ensuite réalisé à 13,5 Torr et avec un flux du gaz de 600 sscm.

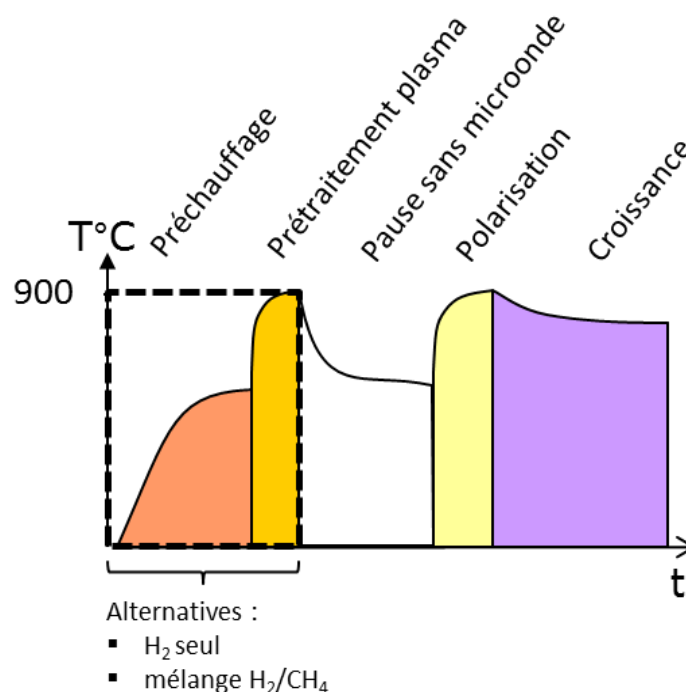


Figure III-1 Evolution de la température de surface de l'échantillon au cours des différentes étapes du procédé. Dans un cas, les deux premières étapes sont réalisées avec un mélange dihydrogène/méthane, dans l'autre seulement du dihydrogène.

Etapes	Puissance microonde (W)	Puissance de chauffage (W)	Températures (°C)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Durée (min)
Préchauffage	-	3300	735	0 ou 1	10
Prétraitement plasma	350		920	0 ou 1	5
Pause sans microonde	-	3300	735	5	10
Polarisation 125V	350		900	5	1,5
Croissance CVD	350	1400	770	1	30

Tableau III-1 Paramètres d'élaboration utilisés pour l'étude de l'effet d'une carbonisation du substrat.

Le prétraitement comportant du méthane (1%) devrait éliminer la couche d'oxyde natif recouvrant la surface du silicium, puis carburer cette dernière. Celui ne comportant que du dihydrogène vise à seulement supprimer la couche d'oxyde pour permettre ensuite la germination directe du diamant sur le silicium. Nous réalisons également une expérience témoin sans prétraitement plasma. Dans ce troisième cas, le substrat silicium est donc encore recouvert de son oxyde natif au démarrage de l'étape de polarisation.

Le prétraitement est suivi systématiquement d'une étape de 10 min sans microonde durant laquelle le mélange gazeux est renouvelé jusqu'à obtenir une concentration de 5 % en méthane. Cette précaution est destinée à faire en sorte que l'étape de polarisation se fasse dans les mêmes conditions pour chaque expérience. Seul l'état de surface du substrat diffère à ce stade. Une tension de 130 V est alors appliquée pendant 90 s pour initier la germination, puis on laisse croître 30 min les cristaux diamant par MPCVD à 1 % de méthane.

#### a) Etude du dépôt diamant

La répartition du dépôt obtenu sur les deux échantillons prétraités est présentée sur la Figure III-2. Il s'agit de photographies du coin des échantillons sur lesquelles le diamant apparaît en noir. Dans chacun des cas, le diamant se forme plutôt à la périphérie de l'échantillon et peu au centre. Après le prétraitement au dihydrogène pur (a) cependant, le diamant se forme vraiment sur les bords, tandis qu'il apparaît davantage à l'intérieur de l'échantillon pour le prétraitement comportant du méthane (b). Par ailleurs dans ce dernier cas, un liseré exempt de diamant (0,6 mm de large) épouse les bords.



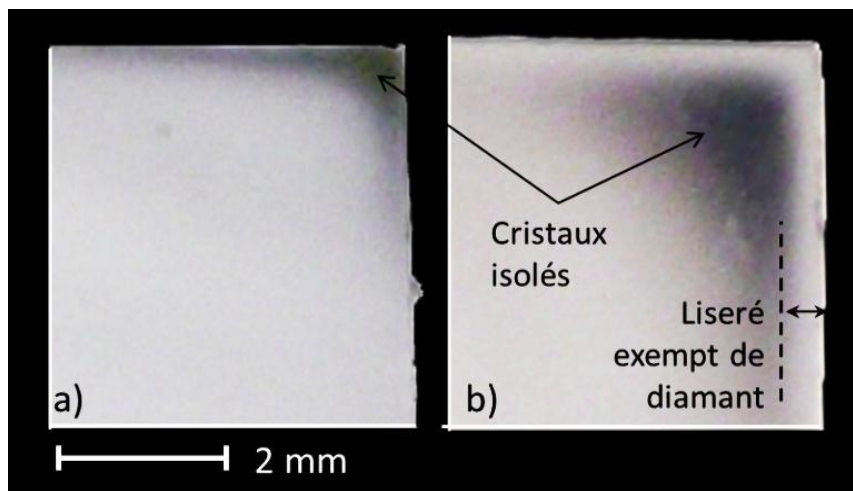


Figure III-2 Photographies du coin d'échantillons après l'étape de croissance. (a) a subi un prétraitement plasma à base de dihydrogène seul, (b) celui d'un mélange de dihydrogène et de méthane.

L'échantillon témoin, qui n'a pas subi de prétraitement susceptible d'éliminer l'oxyde natif, ne comporte en revanche que de très rares cristaux ( $1.10^6 \text{ cm}^{-2}$ ). L'oxyde natif semble donc ici retarder significativement, voire inhiber la germination du diamant, ce qui est en accord avec les études antérieures [Saada01].

Etapes	Densité ( $\text{cm}^{-2}$ )	Taux d'épitaixie (en %)	Région de la germination
Pas de prétraitement	$6.10^6$	-	-
H <sub>2</sub> seul (5 min)	$4.10^8$	1,4	très au bord
Mélange CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (5 min)	$1,6.10^9$	10	à 1 mm du bord

Tableau III-2 Caractéristiques de la germination selon le prétraitement utilisé pour 90 s de polarisation.

Le Tableau III-2 présente les caractéristiques de la germination déterminées par l'analyse d'image MEB. Le taux d'épitaixie est très faible après le prétraitement hydrogène. Il est en revanche bien plus significatif si du méthane a été introduit, ce qui confirme les observations antérieures [Saada01].

La nature du prétraitement plasma a donc un impact très significatif sur la germination du diamant. Elle a des conséquences aussi bien sur l'orientation des cristaux que sur leur répartition. Le prétraitement comportant du méthane apparait particulièrement favorable au dépôt diamant.

#### b) Etude RHEED après prétraitement plasma

Le RHEED permet de caractériser l'état de surface du substrat juste après le prétraitement. La Figure III-3 montre les clichés de diffraction après les deux prétraitements. Dans le cas d'un prétraitement n'utilisant que du dihydrogène, une figure caractéristique du silicium est obtenue (a).

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

Bien que le substrat soit poli miroir à l'origine, la figure obtenue ici est constituée d'un réseau de taches, ce qui montre qu'une certaine rugosité est apparue pendant le traitement. La présence d'aspérités de taille nanométrique est par ailleurs confirmée par nos observations AFM. Contrairement à ce qui est habituellement observé en présence d'oxyde natif (cliché non présenté ici), le fond diffus est peu intense sur cet échantillon et les lignes de Kikuchi sont bien discernables. Ceci montre l'absence de matériaux amorphes et suggère que la couche d'oxyde a été éliminée par le prétraitement.

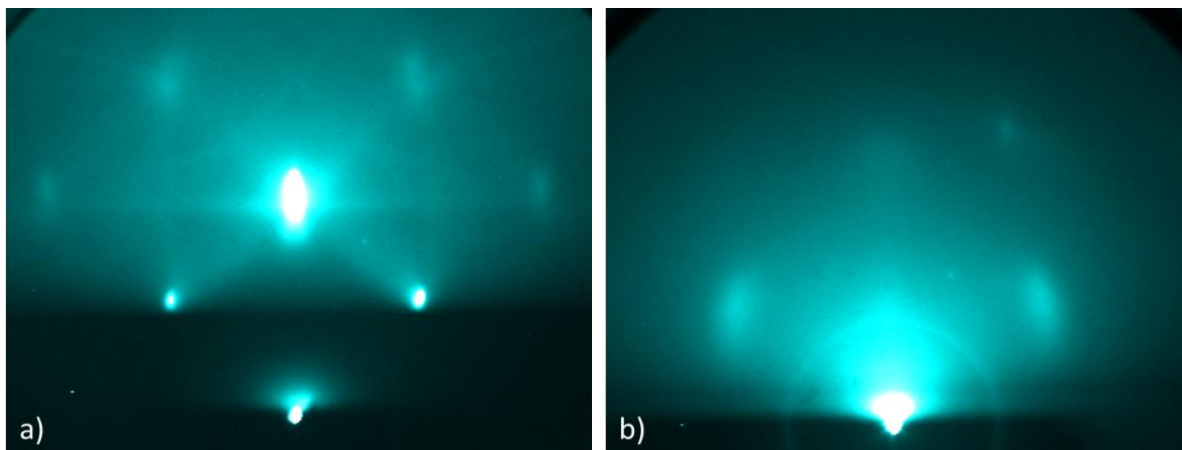


Figure III-3 Clichés RHEED obtenus après prétraitement par plasma dihydrogène (a), après prétraitement avec 1 % en méthane (b). Le faisceau est aligné à la direction  $\langle 100 \rangle$  du substrat.

En revanche, dans le cas du prétraitement avec du méthane, le silicium n'est plus détecté, seul du carbure de silicium cubique (3C-SiC) diffracte. Le silicium est donc complètement recouvert par le carbure. Ce dernier garde cependant la même orientation cristallographique que le substrat silicium, il y a donc eu hétéroépitaxie. D'autre part, nous observons un fond diffus intense dans la région centrale de l'écran. Il pourrait traduire la présence de matériaux amorphes.

Ces clichés RHEED montrent que l'introduction de méthane pendant le prétraitement conduit bien à une carbonisation de l'ensemble de la surface. Celle-ci se traduit par la formation d'une couche composée de carbure de silicium cubique en hétéroépitaxie avec le substrat, et probablement de quelques autres matériaux amorphes. C'est donc cette couche qui permet l'amélioration de l'épitaxie du diamant.

Cependant, même si la couche recouvre l'ensemble du silicium, le dépôt diamant obtenu n'est pas homogène. Elle rend au contraire plus complexe la répartition du diamant.

### III.1.2 Etude de la répartition du dépôt diamant

L'expérience précédente montre que le diamant se forme d'abord à la périphérie de l'échantillon quel que soit le prétraitement. La formation d'un liseré exempt de diamant semble en revanche associée à la carbonisation du substrat. L'étude suivante vise à mieux cerner l'origine de cette répartition très particulière.

#### a) Origine de l'hétérogénéité du dépôt

Nous cherchons à déterminer quelle étape est responsable de la répartition hétérogène du diamant à travers l'expérience décrite sur la Figure II-4.

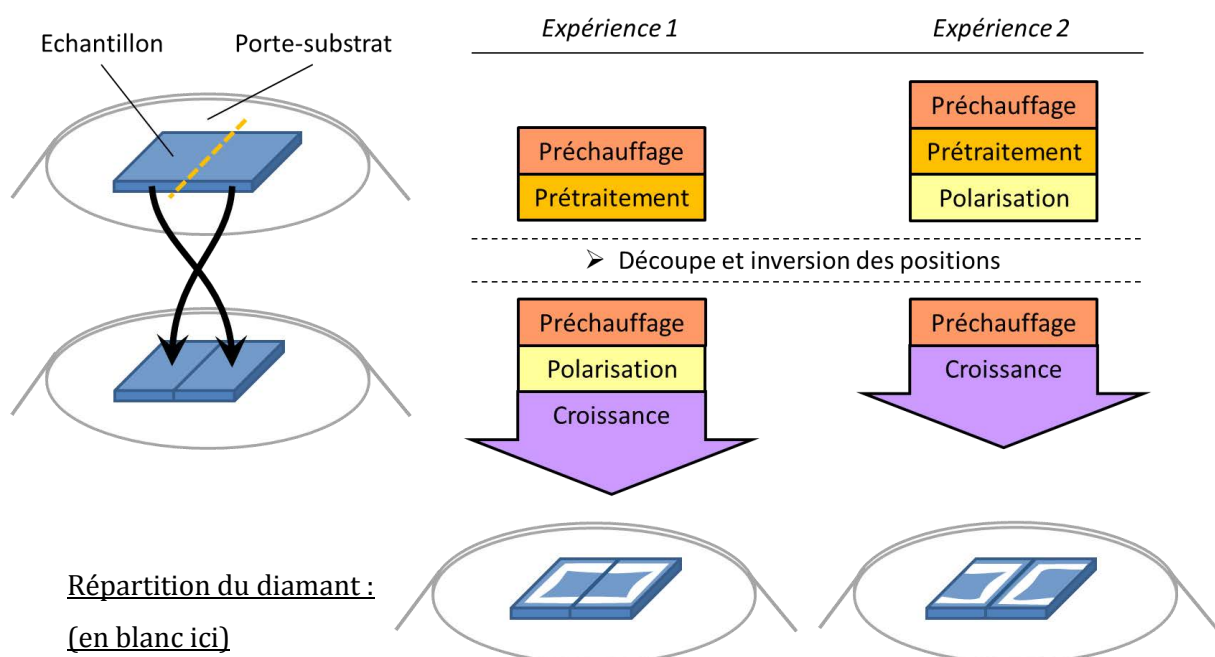


Figure III-4 Schéma de principe des expériences pour l'étude de l'influence de l'étape de polarisation sur la répartition du diamant

Un substrat silicium subi un prétraitement de carbonisation, puis il est extrait du réacteur et découpé en deux rectangles de 5mm x 10mm. Ces deux morceaux sont ensuite réintroduits dans le réacteur et juxtaposés l'un à l'autre en faisant en sorte que les côtés fraîchement coupés se retrouvent tournés vers l'extérieur du porte-substrat. L'échantillon est ensuite soumis à une procédure complète de dépôt de diamant (prétraitement, polarisation et croissance). Le diamant est alors obtenu en périphérie de l'ensemble des deux morceaux juxtaposés. Il n'y a donc pas eu de phénomène de « mémoire » lié à la disposition du substrat lors du premier prétraitement.

La même expérience est répétée en interrompant le procédé après l'étape de polarisation. À nouveau, l'échantillon est découpé en deux et chaque morceau est replacé avec l'arête

fraîchement coupée tournée vers l'extérieur du porte-substrat. Une croissance sans étape de polarisation préalable est ensuite appliquée. Contrairement à la première expérience, il y a un phénomène de mémoire : le dépôt diamant est formé le long des côtés qui constituaient initialement le bord de l'échantillon lors de l'étape de polarisation.

La germination périphérique et le liseré exempt de diamant ne sont donc pas dus à une carbonisation hétérogène de l'échantillon. Ils semblent plutôt provenir des caractéristiques spatiales de la double décharge de l'étape de polarisation.

### b) Vers un recouvrement homogène du substrat

Il s'agit ici de déterminer les paramètres agissant sur la répartition du dépôt.

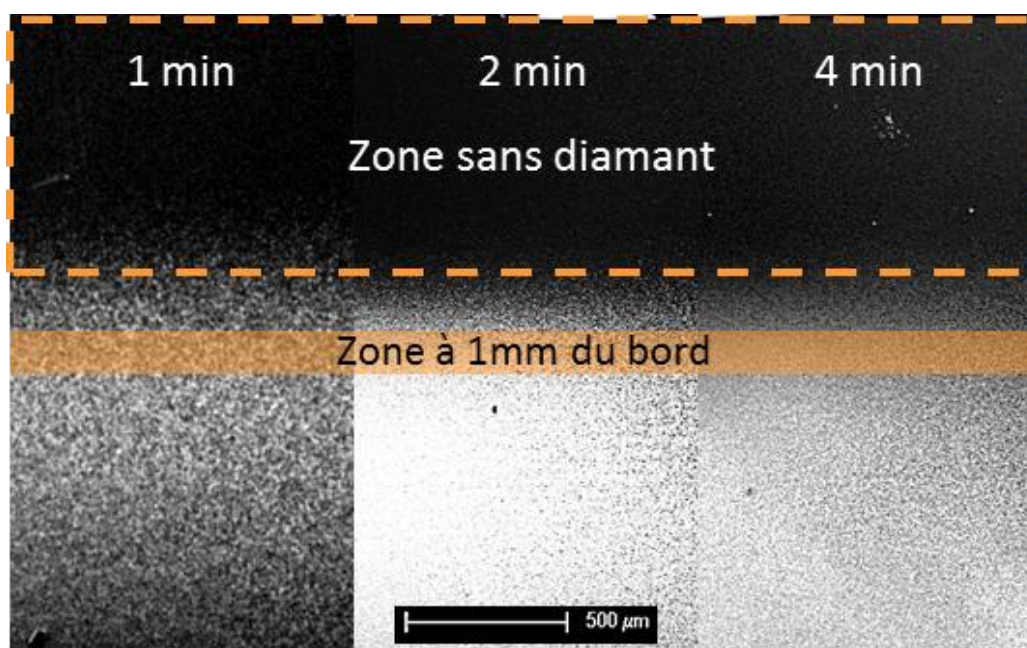


Figure III-5 Micrographie MEB de la répartition du diamant au bord d'échantillons ayant subi des polarisations de durées différentes (1, 2 et 4 min). Les cristaux diamant apparaissent ici en blanc. L'ensemble du traitement est réalisé avec une concentration en méthane de 1 %. La polarisation est faite à 110 V.

La Figure III-5 montre que la largeur du liseré exempt de diamant dépend faiblement de la durée de l'étape de polarisation. En revanche, le recouvrement de la partie centrale de l'échantillon est fortement conditionné par les paramètres utilisés pendant l'étape de polarisation. Plus la polarisation est longue, plus la région recouverte s'étend vers le centre de l'échantillon. Pour une courte durée de cette étape, aucun germe n'est formé au centre de l'échantillon. Cette évolution du front de germination est en accord avec celui observé par Barrat et al. pour une autre géométrie de porte-substrat [Barrat98].

De la même manière, la concentration en méthane pendant l'étape de polarisation n'a pas une influence significative sur la taille du liseré. L'étalement du dépôt vers le centre cependant est beaucoup plus rapide avec une concentration en méthane élevée (5 % par exemple).

Il apparaît donc que les cristaux de diamant se forment d'abord dans la région située à 1 mm du bord quels que soient les paramètres utilisés pour l'étape de polarisation. Par conséquent, cette région semble la plus indiquée pour caractériser la germination et pour permettre les comparaisons entre échantillons.

La Figure III-6 montre deux dépôts diamant où les cristaux ont coalescé. La couleur de l'échantillon est due aux interférences entre la lumière réfléchie par la surface du film et celle réfléchie par la surface de l'échantillon. Cette couleur dépend de l'épaisseur du film. Une couleur uniforme traduit une épaisseur homogène.

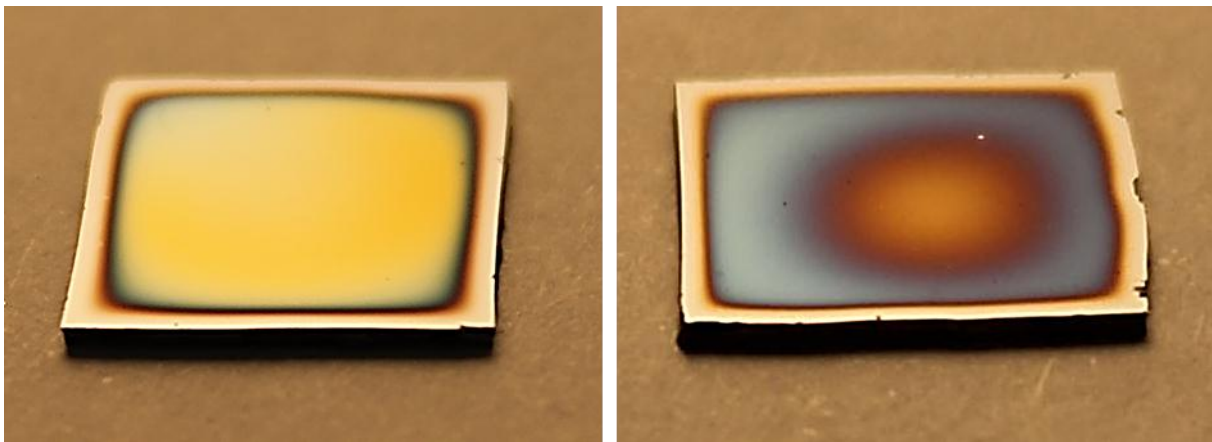


Figure III-6 Exemples de dépôts diamant obtenus après une heure de croissance. À gauche, l'étape de polarisation est de 90 s avec une concentration en méthane de 5 %. À droite, 4 min de polarisation à une concentration de 1 % en méthane.

Ainsi, les dépôts les plus homogènes ont été obtenus pour des étapes de polarisation pas trop longues, avec une forte concentration de méthane (90 s et 5 % en méthane par exemple). L'utilisation d'une faible concentration de méthane et d'une longue durée de polarisation semble engendrer par contre un gradient important en termes d'épaisseur du film.

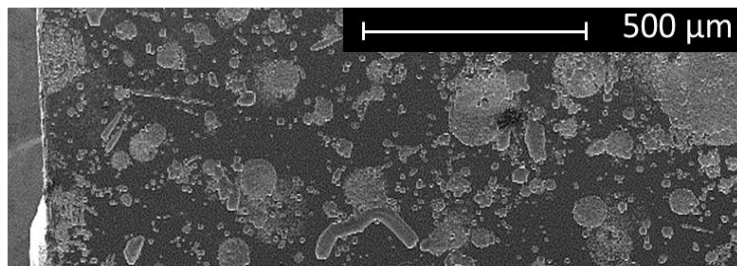
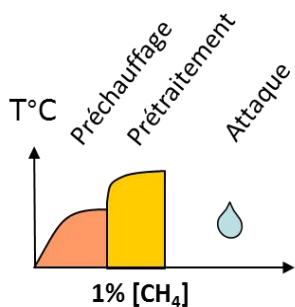
### c) Analyse de la répartition du carbure par attaques acides

Même si, d'après les expériences précédentes, l'hétérogénéité de la surface semble apparaître pendant l'étape de polarisation, le liseré exempt de diamants paraît associé à l'existence d'une couche de carbure. C'est pourquoi nous souhaitons observer l'évolution de la répartition du carbure de silicium. Comme présenté au paragraphe II.2.5, cette répartition peut être révélée par attaque acide.

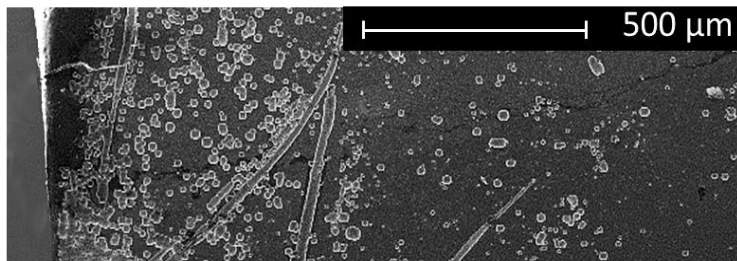
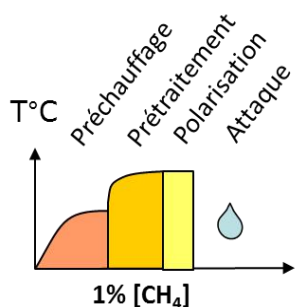
Elle est plus particulièrement étudiée ici après le prétraitement plasma d'une part et juste après l'étape de polarisation d'autre part. Les durées des étapes sont respectivement 10 min et 30 s, tandis que la concentration en méthane est de 1 % pendant tout le traitement et la tension de polarisation 110 V.



Après prétraitement



Après polarisation de 30s



Effet de bord : densité de puits plus importante

Figure III-7 Comparaison de l'état de surface après attaque acide : avant et après l'étape de polarisation. Le traitement subi par chaque échantillon est schématisé à gauche. À droite, les images MEB.

Même s'il existe des similitudes au niveau microscopique, la Figure III-7 montre que l'échantillon polarisé 30 s ne résiste pas de la même manière à l'attaque acide que celui n'ayant subi que le prétraitement de carbonisation. Dans ce dernier cas, l'attaque est homogène à l'échelle de l'échantillon tandis qu'après polarisation, les puits sont plus denses à proximité de la bordure sur 500 micromètres. Ceci pourrait provenir d'une détérioration particulière du film carbonisé dans cette zone de l'échantillon. Cette détérioration doit probablement être à l'origine de l'absence de diamant observée dans cette région. Le traitement de polarisation apparaît donc plus intense le long de la bordure. Dans la région centrale de l'échantillon en revanche, la densité des puits est moins importante après polarisation. La couche de carbure semble donc s'y être renforcée.

Ces observations sont confortées par analyse RHEED. La Figure III-8 montre les clichés obtenus après attaque acide, au centre et sur le bord de l'échantillon polarisé 30 s. Le faisceau d'électrons est ici orienté selon la direction  $\langle 110 \rangle$  du substrat. Lorsque le faisceau passe par le centre, les taches du carbure de silicium apparaissent. Leur aspect particulièrement diffus traduit la formation de matériaux amorphes pendant l'attaque acide, manifestement des oxydes. En bordure de l'échantillon par contre, seule la figure de diffraction du silicium apparaît. Une partie de la couche de surface est donc éliminée pendant l'attaque acide. Le film apparaît donc moins stable sur les bords après polarisation.

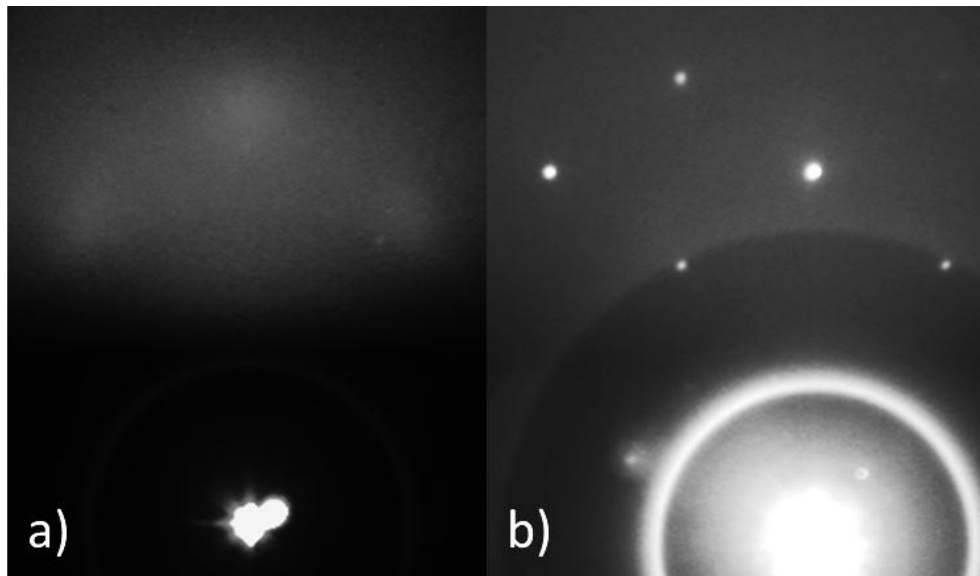


Figure III-8 Clichés RHEED « après attaque acide » de l'échantillon polarisé 30 s. Le faisceau est parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  du substrat c.à.d. parallèle à ses bords. a) le faisceau traverse l'échantillon par sa région centrale, b) seul le bord interagit avec le faisceau d'électrons

Les attaques acides confirment donc que la carbonisation pendant le prétraitement est homogène à l'échelle de l'échantillon. Pendant la polarisation en revanche, le substrat est soumis à un traitement plus intense sur ses bords qui conduit à dégrader localement la couche de carbure et empêche le diamant de s'y développer. C'est pourquoi la répartition du diamant est plus complexe dans le cas de substrats silicium carbonisés.

### III.1.3 Régions d'intérêt de l'échantillon

En résumé, les expériences présentées dans cette partie permettent de distinguer les différentes régions d'intérêt des échantillons et de décrire plus précisément comment évolue à l'échelle de l'échantillon la germination diamant et la couche de carbure.

L'introduction du méthane lors du prétraitement plasma engendre une carbonisation uniforme à l'échelle du substrat. Cette transformation se traduit par le recouvrement de la surface du silicium par une couche de carbure de silicium cubique hétéroépitaxié au silicium. Quelques matériaux amorphes semblent également se former pendant cette étape. La préparation de cette couche est très favorable pour l'hétéroépitaxie du diamant.

L'étape de polarisation a en revanche une action hétérogène à l'échelle de l'échantillon. En effet, la germination s'initie d'abord à la périphérie de l'échantillon pour se propager progressivement vers l'intérieur. L'augmentation de la concentration de méthane pendant cette étape permet cependant accélérer cette propagation et d'engendrer des films diamant plus uniformes.

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

Le traitement de polarisation paraît d'autre part particulièrement intense dans la zone située à proximité des bords, sur une bande d'au moins 0,5 mm. Il y engendre localement une détérioration du film de carbure. Le phénomène a également pour conséquence d'empêcher la germination du diamant dans cette région.

La région située à 1 mm du bord apparaît en revanche préservée de cette détérioration. C'est par ailleurs à cet endroit que les germes se forment en premier et que la densité est la plus importante. Pour ces raisons cette zone semble la plus adaptée pour la caractérisation de la germination du diamant. Nous choisissons donc d'étudier principalement cette région sur une bande large de quelques centaines de microns et de préférence au centre d'un des côtés de l'échantillon, afin de s'affranchir d'éventuels effets de pointe à proximité des coins de l'échantillon.

### III.2 Influence des conditions de polarisation sur l'épitaxie du diamant

Malgré le recours à une carbonisation préalable du substrat, les premiers échantillons étudiés présentent un taux d'épitaxie relativement faible. Ainsi, nous atteignons difficilement 15 % à ce stade de l'étude. Ce taux peut même devenir négligeable pour certaines conditions de polarisation. Ces dernières semblent donc avoir un impact majeur et l'état de surface du substrat n'apparaît plus comme le principal facteur limitant la qualité de l'hétéroépitaxie. L'objectif principal de la suite de ce travail est donc de trouver les conditions de polarisation les plus favorables à l'épitaxie. Nos études précédentes sur la répartition du carbure et du diamant, nous permettent à présent d'étudier la qualité de la germination sans nous préoccuper du recouvrement de l'échantillon. Il devient possible ainsi de faire varier plus fortement les paramètres de cette étape.

#### III.2.1 Paramètres expérimentaux favorisant l'épitaxie

Afin de déterminer les paramètres les plus favorables à l'épitaxie, différents dépôts diamant sont réalisés en faisant varier la durée et la concentration en méthane de l'étape de polarisation.

##### a) Elaboration d'échantillons de cristaux isolés

Les paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau III-3. Afin d'obtenir une température constante pendant toute l'étape de polarisation, l'échantillon est d'abord préchauffé sous gaz pendant 8 min, puis soumis à un prétraitement plasma de 2 min. La température à la surface de l'échantillon atteint ainsi 890 °C. L'étape de polarisation est ensuite réalisée sous 110 V en conservant la même puissance microonde que pendant le prétraitement.



Afin de bien contrôler la concentration en méthane pendant la polarisation, celle-ci est maintenue constante du début du traitement jusqu'au démarrage de l'étape de croissance. Des concentrations de 1, 2, 5 et 10 % sont ainsi testées. Pour chaque concentration, 4 échantillons sont réalisés avec une durée de polarisation comprise entre 0,5 et 4 min.

Après polarisation, les cristaux diamant subissent une étape de croissance sous un plasma à 1 % de méthane. Cette étape permet d'obtenir des distributions de cristaux isolés d'une taille suffisante pour être observées au microscope électronique à balayage (MEB). La durée de cette étape est ajustée suivant la densité des cristaux de façon à éviter leur coalescence. Elle est par exemple de 25 minutes pour une polarisation de 4 minutes à 5 % de méthane, et de 1 heure pour une polarisation de 30 s à 1 % de méthane.

Etapes	Puissance Microonde (W)	Puissance Inducteur (W)	Température (en °C)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (en %)	Durée (en min)
Préchauffage	440	3000	630	1 – 10	8
Prétraitement plasma	440	3000	890	1 – 10	2
Polarisation 110 V	440	3000	890	1 – 10	0,5 - 4
Croissance CVD	400	1400	770	1	30 - 60

Tableau III-3 Paramètres expérimentaux pour la recherche des conditions favorables à l'épitanie du diamant. Des concentrations de méthane comprises entre 1 et 10% sont utilisées pendant le prétraitement et l'étape de polarisation. La durée de l'étape de polarisation varie entre 0,5 et 4 min selon l'expérience.

#### b) Etudes de la qualité de la germination

Comme observé dans la partie précédente, les cristaux se sont aussi formés sur les bords de l'échantillon en laissant un liseré exempt de diamant de 0,6 mm de large. Par ailleurs, la densité maximale est obtenue dans la région située à 1 mm du bord. C'est dans cette région, par conséquent, que nous avons choisi de mesurer la densité de cristaux et le taux d'épitanie caractéristique de chaque échantillon (*cf.* paragraphe III.1.3).

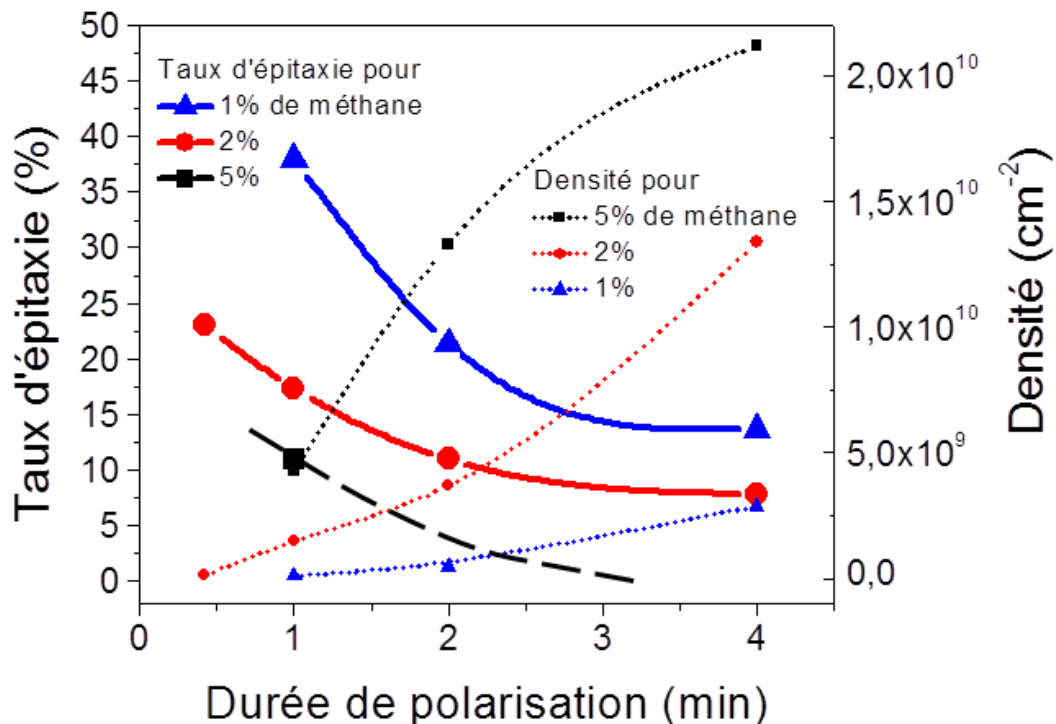


Figure III-9 : Evolution de la densité de cristaux diamant et du taux d'épitaxie en fonction de la durée de l'étape de polarisation pour différentes concentrations de méthane. Ces mesures sont effectuées dans la région située à 1 mm du bord.

La Figure III-9 montre l'évolution de la densité de cristaux diamant et du taux d'épitaxie en fonction de la durée de l'étape de polarisation pour différentes concentrations de méthane. La réduction de la durée de polarisation permet d'améliorer nettement le taux d'épitaxie quelle que soit la concentration de méthane, mais la densité diminue parallèlement. Par ailleurs, pour une même durée de polarisation, une diminution de la concentration induit également une élévation du taux d'épitaxie et une diminution de la densité.

Il existe donc une plage étroite de concentration de méthane et de durée de polarisation permettant d'obtenir à la fois un taux d'épitaxie et une densité conséquente. Lorsque l'un ou l'autre de ces paramètres est trop grand, l'orientation des cristaux devient aléatoire. C'est le cas par exemple après 2 min de polarisation à 5% de méthane. Le taux d'épitaxie n'est alors plus évaluable et les clichés RHEED montrent des anneaux diamant d'égale intensité. À l'inverse, si l'on diminue de façon trop importante la durée de polarisation et la concentration de méthane, le nombre de cristaux devient négligeable.

Ces résultats vont dans le même sens que ceux rapportés par plusieurs auteurs [Guise07, Thürer98]. L'influence des faibles concentrations de méthane et des très courtes durées de polarisation fait cependant ici l'objet d'une attention plus particulière, car nous avons choisi de ne pas tenir compte du recouvrement de l'échantillon. Ainsi, la polarisation pendant 1 min à 1% de méthane nous a permis d'obtenir un taux d'épitaxie prometteur de 37 % avec une densité de

$1,3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Rappelons que les taux mesurés à partir de cristaux isolés sur silicium sont généralement plutôt de l'ordre de 15 %, voire 26 % chez certains auteurs après optimisation du procédé [Choi03].

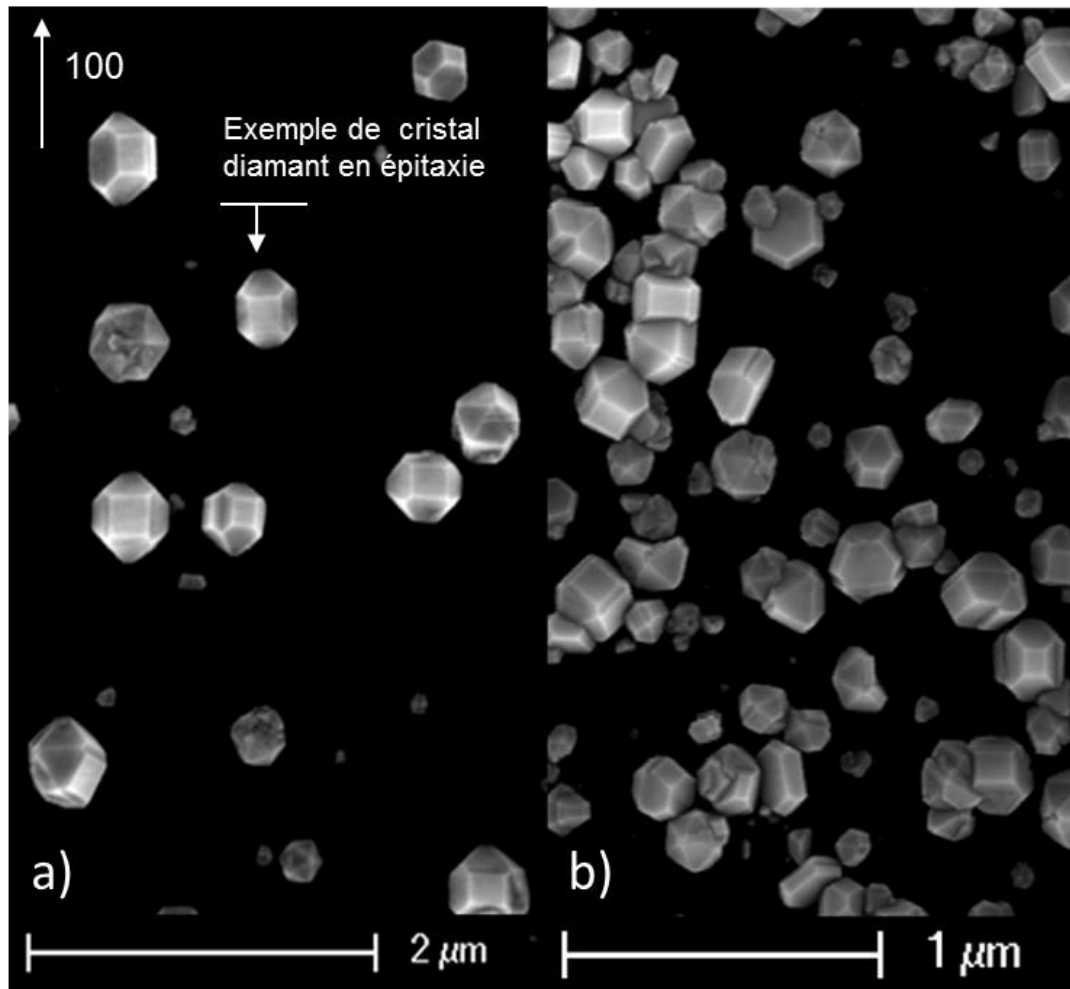


Figure III-10 Distributions de cristaux isolés obtenues à 1% de méthane : a) après 1 min de polarisation et 60 min de croissance, b) après 4 min de polarisation et 30 min de croissance. Les cristaux en épitaxie sont parmi les plus gros.

L'impact défavorable de la durée de l'étape de polarisation sur le taux d'épitaxie peut résulter de la dégradation des germes lors de leur croissance assistée par polarisation [Thürer98]. Ce mode de croissance entraîne en effet l'apparition d'un grand nombre de défauts structuraux [Jiang98], qui peuvent aboutir à la formation de particules non facettées si la durée de polarisation est trop longue (*cf.* Figure III-11-b). Cependant, la Figure III-10 montre que, pour 1 % de méthane, les cristaux en relation d'épitaxie sont parmi les plus gros obtenus. Or la grande taille de ces cristaux suggère qu'ils ont été parmi les premiers formés pendant l'étape de polarisation, ceux ayant subi les plus longues croissances assistées par polarisation. Au contraire, les plus petits cristaux, ceux formés en dernier, semblent moins bien orientés. Par conséquent, la désorientation des cristaux n'est pas la conséquence ici d'une exposition trop

longue des cristaux au bombardement ionique. La dégradation liée à la croissance assistée par polarisation n'est donc pas l'explication principale de la chute du taux d'épitaxie observée dans le cadre de nos expériences.

Par ailleurs, cette diminution du taux d'épitaxie avec la durée de polarisation semble moins marquée sur d'autres substrats, tels que le carbure de silicium [Suesada95] ou l'iridium [Hoffman09]. Ce phénomène semble propre au substrat silicium. Il pourrait donc provenir d'une transformation défavorable de la surface du substrat pendant l'étape de polarisation. Nous nous proposons d'étudier cette hypothèse dans la suite de notre étude.

### III.2.2 Transformation de la surface durant l'étape de polarisation

L'objet de ce paragraphe est de suivre l'évolution de l'état de surface du substrat au cours de l'étape de polarisation afin de mieux comprendre quels phénomènes ont un impact sur la germination du diamant.

Une série d'échantillons est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'expérience précédente (*cf.* paragraphe III.2.1a), sans l'étape de croissance. Après le traitement, les échantillons refroidissent pendant 2h sous une atmosphère de dihydrogène avant d'être remis à l'air. Par commodité la série d'échantillons est appelée «série Polarisation». Les échantillons sont préparés avec des concentrations de méthane comprises entre 1 et 10 % et des durées de polarisation entre 1 s et 6 min. Les échantillons sont répertoriés dans le Tableau III-4. Les traitements d'une seconde sont destinés à vérifier l'absence de transformation brutale de la surface lors du passage de l'étape du prétraitement plasma à celle de la polarisation.

Méthane	1 s	30 s	1 min	2 min	4 min	6 min
1 %	Pol_1%_1s	Pol_1%_30s	Pol_1%_1min	Pol_1%_2min	Pol_1%_4min	
2 %	Pol_2%_1s	Pol_2%_30s	Pol_2%_1min	Pol_2%_2min	Pol_2%_4min	Pol_2%_6min
5 %	Pol_5%_1s	Pol_5%_30s	Pol_5%_1min	Pol_5%_2min	Pol_5%_4min	
10 %	Pol_10%_1s	Pol_10%_30s	Pol_10%_1min	Pol_10%_2min	Pol_10%_4min	

Tableau III-4 Liste des échantillons de la série Polarisation dont l'état de surface est analysé. Ils sont classés ici en fonction de la concentration en méthane utilisée et de la durée de polarisation.

L'évolution de la morphologie de surface (AFM), de sa composition chimique (XPS) et de ses caractéristiques structurales (RHEED) sont analysées. Ces caractérisations physico-chimiques sont étudiées chaque fois à partir d'une sous sélection d'échantillons jugée la plus appropriée pour la transformation considérée.

a) Evolution de la morphologie de surface

L'observation au microscope électronique à balayage de la surface du substrat dans la région où se forment les cristaux montre une évolution de sa morphologie au cours du traitement.

Les micrographies MEB reportées sur la Figure III-11 sont obtenues sur les échantillons Pol\_2%\_30s et Pol\_2%\_6min à 1 mm du bord. Après 30 s (a), la surface apparaît très lisse et comporte quelques structures sombres d'une dizaine de nanomètres de large. Ces dernières sont probablement des puits créés par un décapage local du silicium. Ils révèlent des défauts dans le film carbonisé. Ces puits sont fréquemment rapportés après une carbonisation CVD du silicium sous le nom « Etch pit » [Seo98, Scholz97]. Ils apparaissent le plus souvent lorsque le recouvrement du substrat n'est pas complet.

En revanche, après 6 min (b) de polarisation, des aspérités de l'ordre de 10 nm de large (ici en gris sombre) apparaissent. De même, les germes de diamant sont visibles et forment des « choux fleurs blancs » d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre. À noter que l'étape de croissance conduit dans les deux cas à la formation de cristaux diamant facettés. Même s'ils ne sont pas visibles après 30 s, les germes de diamant sont donc déjà présents à ce stade. Notons par ailleurs, que la forme très irrégulière des germes après 6 min n'empêche pas le développement ultérieur de monocristaux bien facettés.

L'apparition de rugosité sur le socle de carbure pendant l'étape de polarisation est signe d'une transformation de la couche carbonisée; transformation pouvant perturber la germination.

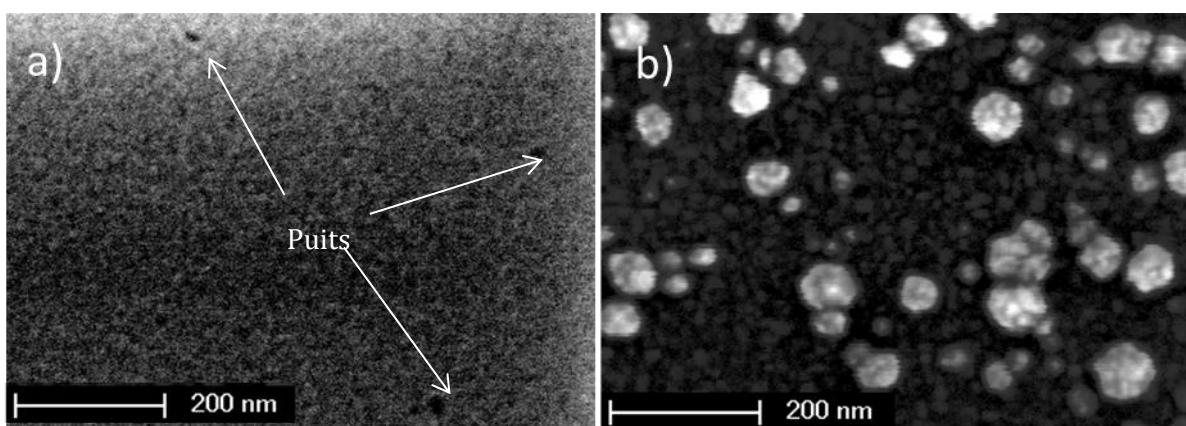


Figure III-11 : Micrographies MEB à 1 mm du bords d'échantillons ayant subi une étape de polarisation à 2 % de méthane d'une durée de 30 s pour la première a) et de 6 min pour la seconde b).

La microscopie à force atomique permet une évaluation plus fine de l'évolution de la morphologie de surface. L'étude suivante porte plus particulièrement sur les échantillons traités avec un mélange gazeux à 1% de méthane. La zone observée est située à 1 mm du bord et mesure  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . La Figure III-12 présente l'évolution des profils dans cette région en les

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

superposant les uns aux autres. Les paramètres de rugosité associés à ces profils sont quant à eux rassemblés dans le Tableau III-5, tandis que leur calcul est précisé au paragraphe II.2.4.

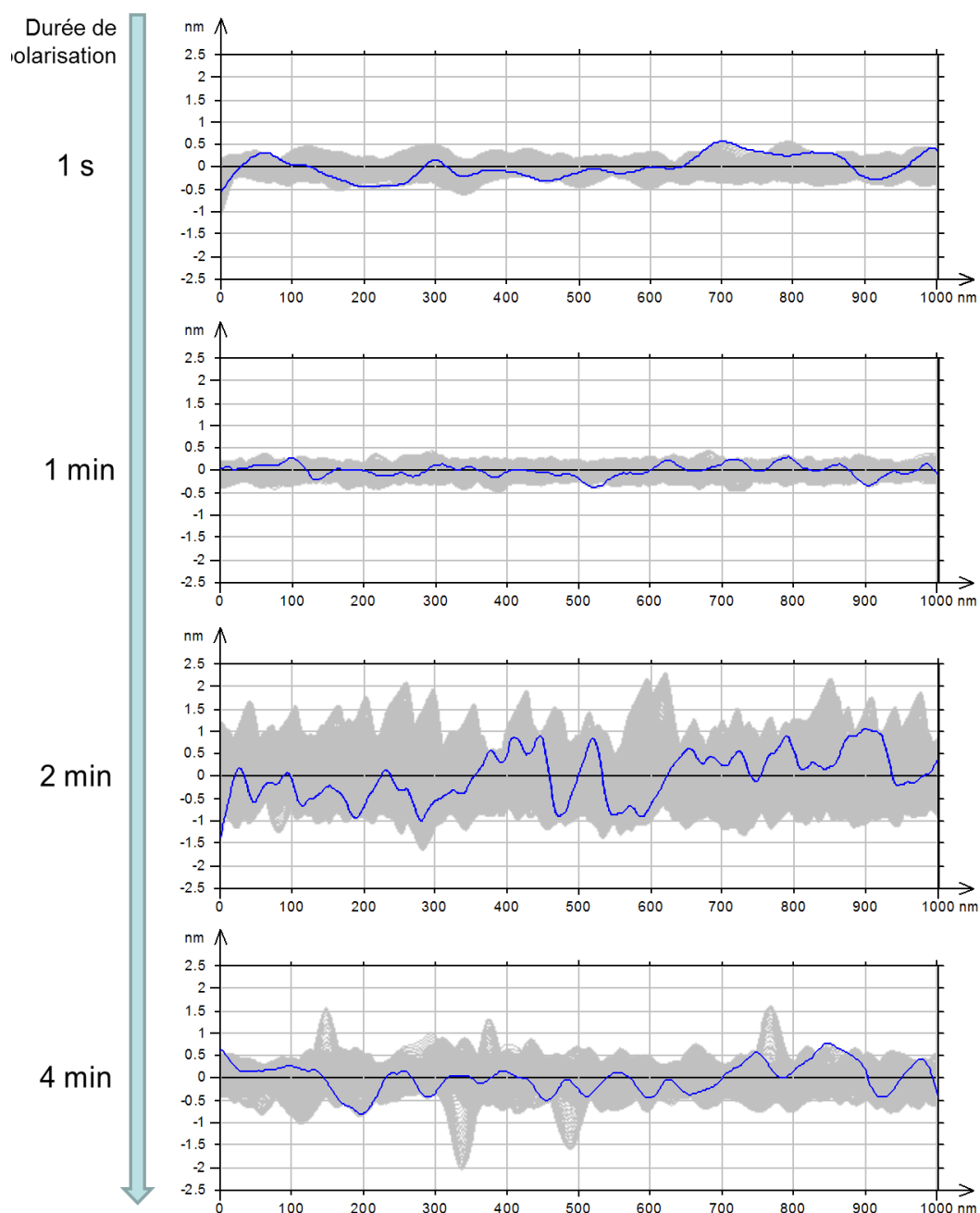


Figure III-12 : La superposition de l'ensemble des profils obtenus lors de l'acquisition d'images AFM  $1 \times 1 \mu\text{m}$  est présentée ici pour des temps de polarisation croissants. Zone située à 1 mm du bord.

Les aspérités observées sur cette figure ne sont pas associées aux germes diamants. Elles sont trop nombreuses et leur densité n'évolue pas de la même façon que la densité cristaux. Les germes diamant ne sont donc probablement pas assez développés pour apparaître à ce stade.

Bien qu'initialement polie miroir, la surface apparaît rugueuse après l'étape de prétraitement par plasma microonde. Cette rugosité est cependant très réduite puisque la taille des aspérités à

ce stade est inférieure à 0,7 nm pour une largeur de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'évolution de la morphologie pendant la polarisation se fait en plusieurs étapes. Pendant la première minute de polarisation, la taille des aspérités diminue de 20 % si l'on considère le paramètre  $R_z$ . Celui-ci rend compte de la taille des principales aspérités de la surface. Le traitement semble donc niveler la surface. Deux hypothèses sont envisageables. Soit la polarisation élimine les aspérités, soit elle les recouvre d'un autre matériau.

Durée de polarisation	1s	1min	2min	4 min
<b>Rq (nm)</b>	0,147	0,115	0,461	0,266
<b>Rz (nm)</b>	0,69	0,55	2,32	1,34
<b>RSm (nm)</b>	155	117	110	128

Tableau III-5 : Evolution des paramètres de rugosité au cours de la polarisation à 1mm du bord.

Après 2 min de polarisation, la taille des aspérités augmente brusquement pour atteindre une hauteur de l'ordre de 2,3 nm pour les plus grosses. Par ailleurs, le paramètre RSm diminue montrant qu'elles deviennent plus localisées et plus denses en surface. Les aspérités s'affûtent, des îlots semblent se développer.

Après 4 min en revanche, la forte augmentation du paramètre d'aplanissement et la diminution de la taille des aspérités suggèrent une érosion. De rares aspérités conservent leur morphologie affûtée, mais la majorité s'est érodée. Cette observation est confirmée par l'augmentation importante du facteur d'aplanissement. La surface paraît donc se décaper globalement.

Afin de juger l'homogénéité de ce changement de morphologie à l'échelle de l'échantillon, des mesures AFM ont été faites en trois points de l'échantillon Pol\_1%\_2min. Tenant compte de la répartition observée après attaque acide (*cf.* paragraphe III.1.2c), nous avons choisi d'étudier l'échantillon en son centre, à 1 et à 0,5 mm du bord (*cf.* Figure III-13).

Le centre apparaît ainsi constitué d'une grande densité d'aspérités de l'ordre de 2,1 nm de hauteur (valeur du paramètre  $R_z$ ).

À 1 mm du bord, la taille des aspérités s'accroît et devient de l'ordre de 2.4 nm de hauteur, tandis que leur densité commence à diminuer. Ceci se traduit par une augmentation du RSm qui passe de 93 à 116 nm. Les aspérités semblent alors prendre la forme de pyramides à bases triangulaires. Cette géométrie particulière n'est pas liée à la structure cristalline du matériau, puisqu'une surface [100] aurait plutôt favorisé l'émergence d'aspérités pyramidales à la base

carrée. Cette morphologie pourrait en revanche provenir d'une anisotropie du bombardement ionique à proximité des bordures de l'échantillon.

Lorsqu'on se rapproche encore du bord, à 0,5 mm, la densité des aspérités n'évolue plus, mais en revanche leur hauteur diminue. Ces observations supportent l'hypothèse d'une érosion particulièrement intense dans cette région. Notons que cette dernière correspond à la zone très réactive aux acides, zone où par ailleurs le diamant ne se forme pas. L'hétérogénéité du traitement de polarisation est donc confirmée ici.

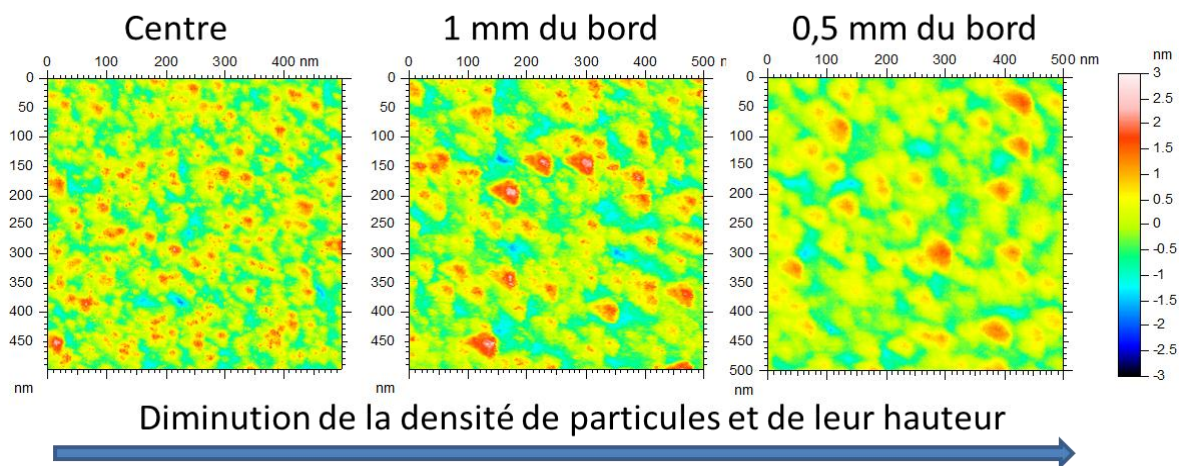


Figure III-13 : Echantillon ayant subi une étape de polarisation à 1% de méthane pendant 2 min et sans étape de croissance postérieure. La microscopie à force atomique met en valeur le changement de morphologie de la surface lorsqu'on s'approche du bord de l'échantillon.

En résumé, au cours de la polarisation à 1 % de méthane, la surface est nivelée dans un premier temps, puis des aspérités se développent. Si l'on prolonge encore la durée de l'étape, les aspérités finissent par s'éroder. Cette érosion est beaucoup plus prononcée en bordure de l'échantillon.

La couche de carbure semble donc affectée physiquement par le bombardement ionique lors de la polarisation. Sur les bords, il est possible que la couche soit amenuisée au point de disparaître localement, ce qui expliquerait pourquoi cette région est particulièrement réactive au mélange HF/HNO<sub>3</sub>.

La diminution du taux d'épitaxie avec la durée de l'étape pourrait provenir de cette dégradation de la couche de carbure sous l'effet du bombardement ionique, dégradation qui forcément s'accroît lorsqu'on augmente la durée de l'étape de polarisation.



## b) Evolution chimique de la surface

L'étude suivante a pour objectif d'analyser la composition chimique de cette couche carbonisée et de suivre son évolution au cours de l'étape de polarisation par spectrométrie des photoélectrons (XPS).

Les mesures sont réalisées sur le spectromètre du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) à Nancy, par Aurélien Renard. Il s'agit d'un Kratos Axis Ultra avec un analyseur hémisphérique et une source monochromatée utilisant la raie alpha de l'aluminium (1486,6 eV). L'énergie de passage des électrons est de 20 eV et la résolution de 0,5 eV. L'analyseur collecte les photoélectrons émis perpendiculairement à la surface, de sorte que la profondeur d'analyse dans ce cas est de l'ordre de 10 nm dans une matrice silicium. Les échantillons n'ont pas subi de décapage préalable. La zone étudiée dans ce paragraphe est située à 1 millimètre du bord de l'échantillon, c'est-à-dire dans la région où la germination est la plus importante. La zone d'analyse est une ellipse de 300 × 700 µm. Des mesures ont également été réalisées au centre de l'échantillon, afin de contrôler l'existence d'un éventuel effet de bord.

Les spectres obtenus ont été recalés de façon à coïncider avec ceux obtenus sur l'XPS du CEA-LIST. Cet instrument avait été calibré avec la raie 4f 7/2 de l'or à 84,0 eV. Dans ces conditions, le pic d'émission du silicium pur est obtenu à 99,1 eV.

### ***i. Identification des matériaux et modélisation des spectres***

Dans ce paragraphe, nous cherchons à identifier les différentes composantes apparaissant dans les spectres XPS sans entrer dans le détail de l'interprétation vis-à-vis de la synthèse du diamant.

L'analyse des spectres globaux révèle la présence de silicium, de carbone et d'oxygène. Aucun autre élément n'est détecté. Afin d'obtenir davantage de détails concernant la nature des liaisons engagées par ces atomes, les régions spectrales Si2p, C1s et O1s sont acquises avec une plus grande résolution, tandis que les pics d'émission sont modélisés par des fonctions de Voigt (*cf.* paragraphe II.2.2c).

Deux séries d'échantillons sont étudiées ici. La série « Polarisation », qui nous intéresse particulièrement dans ce chapitre, est comparée à la série « Prétraitement », qui sera davantage discutée dans le chapitre suivant. Les principaux paramètres utilisés pour quelques uns de ces échantillons sont reportés le Tableau III-6. Les deux séries ont été analysées sur le même instrument pendant la même semaine. Les durées de leur séjour à l'air ont été en revanche différentes. Cette durée était d'une journée pour la série « Prétraitement » et de quatre mois pour la série « Polarisation ». La comparaison de ces deux séries nous permettra donc de tirer des conclusions concernant l'oxydation *ex situ* des échantillons après leur élaboration. À noter que le

refroidissement des échantillons a été réalisé sous atmosphère de dihydrogène (pendant 2h) afin de prévenir une oxydation mal contrôlée pendant cette phase transtoire.

Série	Echantillons	Séjour à l'air avant XPS	puissance microonde	Prétraitement		Polarisation	
				CH4 / H2	Durée	CH4 / H2	Durée
Prétraitement	Pt_1%_5min	1 jour	350 W	1 %	5 min	-	-
	Pt_15%_1h			15 %	1 h		
Polarisation	Pol_5%_1s	4 mois	480 W	5 %	2 min	5 %	1 s
	Pol_1%_4min			1 %	2 min	1 %	4 min

Tableau III-6 Paramètres des échantillons dont le spectre XPS est présenté dans la Figure I-9

• Niveau de cœur Si 2p

La Figure III-14 présente les spectres Si 2p enregistrés pour les échantillons du Tableau III-4. Aux faibles énergies de liaison, deux pics d'émission très proches en énergie traduisent la présence de silicium et de carbure de silicium [FADLEY84]. L'épaule visible vers 99,6 eV provient du chevauchement partiel du pic de ces deux matériaux [Stoner92b, Demuyne97, Sarrieu09].

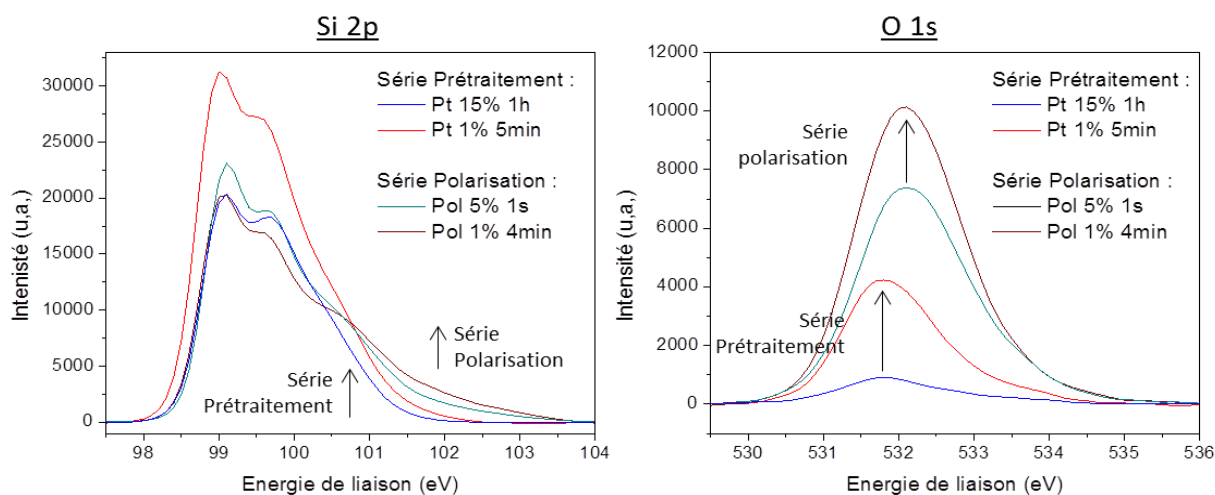


Figure III-14 Comparaison des spectres Si2p et O1s d'échantillons provenant de deux séries de mesures.

L'émission aux énergies plus élevées est attribuée aux liaisons de l'élément silicium avec l'oxygène [Shimoda07], ce qui est cohérent avec la présence d'un pic oxygène dont l'amplitude n'est pas négligeable pour les deux séries d'échantillons. Le pic O1s apparaît cependant plus intense pour les échantillons de la série « Polarisation » (proportion comprise entre 4 et 20 %). Dans ce cas, le maximum du pic est par ailleurs déplacé de 0,3 eV vers les plus hautes énergies de liaison, ce qui montre que les oxydes ne sont pas de la même nature pour les deux séries

d'échantillons. Cette observation est confirmée par l'analyse de la région Si2p qui montre que les spectres de la série « Polarisation » sont plus étalés vers les hautes énergies. Ces oxydes sont attribués plus précisément à des oxycarbures [Shimoda07].

La modélisation globale de la région Si2p est réalisée en tenant compte de certaines caractéristiques intrinsèques à l'élément silicium. En effet, les émissions des niveaux de cœur Si  $2p_{3/2}$  et Si  $2p_{1/2}$  du silicium se superposent avec un décalage de 0,6 eV l'un par rapport à l'autre [Cerofolini03]. Par ailleurs, la section efficace de l'effet photoélectrique est 1,9 fois plus importante pour Si $2p_{3/2}$ , ce qui entraîne une asymétrie des pics. À chaque composante sont donc ici associées deux fonctions de Voigt de largeur lorentzienne égale à 0,085 dont le rapport des aires avec l'écart entre les maximums est fixe. Les positions précises de chaque composante et la largeur gaussienne des fonctions de Voigt associées sont déterminées par des ajustements successifs et pour des spectres de plus en plus complexes.

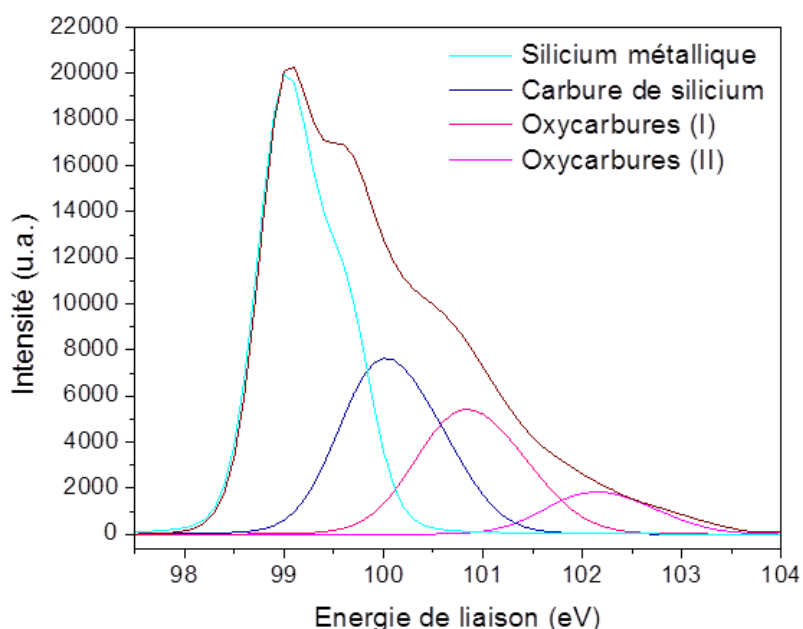


Figure III-15 Modélisation du spectre Si2p de l'échantillon Pol\_1%\_4min à droite.

Par exemple (cf. Figure III-15), nous avons déterminé les caractéristiques des pics associés au silicium métallique et au carbure silicium en ajustant les fonctions de Voigt pour l'échantillon Pt\_15%\_1h qui est le plus faiblement oxydé (3% d'oxygène). L'échantillon Pol\_1%\_4min, bien plus riche en oxygène (19%) et présentant un épaulement très marqué, a servi quant à lui à établir les caractéristiques des pics d'oxycarbures.

Energie de liaison (eV)	Largeur gaussienne (eV)	Légende
99,1	0,6	Silicium métallique
100	0,9	Si-C
100,8	1	Oxycarbures (I)
102,1	1	Oxycarbures (II)

Tableau III-7 Modélisation multi-pics du spectre Si2p par des fonctions de Voigt de largeur lorentzienne égale à 0,085 eV. Chaque matériau est une somme de deux pics espacés de 0,6 eV dont le rapport des aires est de 1,9 eV.

La modélisation résultante du spectre Si2p est présentée par la Figure III-15 et le Tableau III-7. Le silicium et le carbure de silicium sont obtenus respectivement à  $99,05 \pm 0,05$  eV et 100,05 eV. L'écart d'énergie est de 1 eV et est similaire à celui observé par Stoner et al. [Stoner92b] ou par Lee et al. [Lee04]. Cependant d'autres équipes observent un écart plus important de l'ordre de 1,8 eV pour ces matériaux [Arnault08]. La largeur gaussienne nécessaire ici pour ajuster le pic de carbure de silicium (0,9 eV) est plus importante que celle obtenue pour le pic de silicium (0,6 eV). Cet écart pourrait provenir d'une plus faible qualité cristalline du carbure de silicium.

Nous faisons le choix de modéliser les oxycarbures par deux pics distincts. Oxycarbures (I) et Oxycarbures (II) sont ainsi positionnés respectivement à 100,8 et 102,2 eV. Le pic de plus haute énergie doit principalement provenir de l'émission de  $\text{SiO}_3\text{C}$ , tandis que celui situé aux faibles énergies semble être plutôt associé aux oxycarbures de moindre degré d'oxydation  $\text{SiOC}_3$  et  $\text{SiO}_2\text{C}_2$  [Socha02, Shimoda07].

La comparaison des deux séries d'échantillons montre que le  $\text{SiO}_3\text{C}$  semble plutôt se former *ex situ*, lors d'une exposition prolongée à l'air libre des échantillons. Les clichés RHEED obtenus à 4 mois d'intervalle sur les échantillons les plus lisses confirment cette évolution à l'air. Leur faible rugosité permet en effet d'être très sensible à l'évolution de l'extrême-surface. Alors que le carbure de silicium diffracte très nettement juste après le traitement, celui-ci laisse place 4 mois plus tard à un fond diffus très intense. Cette observation va dans le sens du développement d'une couche d'oxyde amorphe pendant le séjour à l'air.

En revanche, les oxycarbures de moindre degré d'oxydation, déjà présents après une journée à l'air libre, peuvent s'être formés pendant le traitement. L'étude de la qualité du vide de l'enceinte du réacteur a révélé en effet l'existence d'une très légère fuite laissant pénétrer l'air avec un débit de  $2 \cdot 10^{-3}$  sccm.

On remarque par ailleurs l'absence de dioxyde de silicium dont les pics caractéristiques devraient se situer à 102,8 et 533.6 eV respectivement [Hijikata01, Shimoda07]. Or cet oxyde

apparaît très rapidement lorsque le silicium est au contact de l'air. Son absence montre donc qu'il n'existe pas de silicium pur directement à la surface.

#### • Niveau de cœur C1s

La Figure III-16 présente la modélisation effectuée pour les spectres des échantillons Pol\_5%\_1s et Pol\_1%\_1min, tandis que le Tableau III-8 résume les caractéristiques des fonctions de Voigt associées à chaque composante.

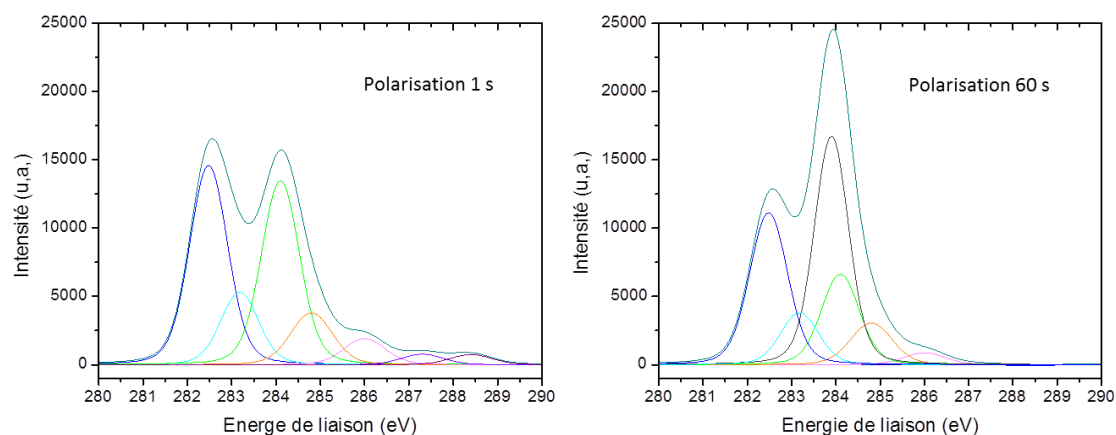


Figure III-16 Modélisation du spectre C1s à l'aide de la fonction de Voigt de largeur lorentzienne égale à 0,2 eV. À gauche, un échantillon juste après un prétraitement de 2 min à 5% en méthane (Pol\_5%\_1s). À droite, un échantillon polarisé 1 min à la même concentration en méthane.

Le spectre C1s présente systématiquement deux pics principaux. Celui aux plus basses énergies à 282,5 eV est attribué à la liaison Carbone-Silicium (C-Si). L'écart mesuré entre ce pic et le pic Si-C dans la région Si2p est ainsi égal à 182,5 eV. La valeur fréquemment rapportée est généralement de 182,2 eV [Parrill91, Bermudez97]. La différence est donc assez faible compte tenu de la complexité du modèle nécessaire ici.

Un second pic apparaît autour de 284 eV, il est attribué à des liaisons carbone-carbone. Cependant, sa position exacte varie légèrement selon le traitement. Il est par conséquent la résultante de plusieurs composantes, correspondant chacune à différents matériaux carbonés. En effet, selon l'hybridation du carbone, le déplacement chimique peut légèrement varier. Généralement, il est rapporté que les matériaux les plus riches en carbone hybridé  $sp^3$  apparaissent à des énergies plus élevées que ceux riches en carbone  $sp^2$  [Jackson95, Rey11]. La variation de la concentration en hydrogène peut également entraîner le décalage du pic car les liaisons C-H ont des énergies légèrement plus élevées que celle du diamant [Maier99, Ley99]. Cependant, selon les études, ces tendances ne sont pas toujours confirmées [Humbert08, Villalpando11]. Dans le cas de la série Polarisation, une composante  $C_3$  à 284,3 eV est observée

juste après le prétraitement plasma. Le pic d'émission C<sub>2</sub> à 283,9 eV apparaît quant à lui pendant l'étape de polarisation.

Energie de liaison (eV)	Largeur gaussienne (eV)	Attribution
282,5	0,9	C-Si
283,2	0,9	C <sub>1</sub> : C sur SiC
283,9	0,8	C <sub>2</sub> : dépôt de carbone par polarisation
284,1	0,9	C <sub>3</sub> : dépôt de carbone par prétraitement
284,8	1,0	C <sub>4</sub> : oxycarbures
286,0	1,0	C-OH
287,3	1,0	C-O
288,4	1,0	C-O <sub>2</sub>

Tableau III-8 Modélisation retenue pour l'émission dans la région C 1s. Le spectre est décomposé en fonction de Voigt de largeur lorentzienne de 0,2 eV. Le tableau présente la position de chaque pic, ainsi que leur largeur gaussienne.

Sur certains échantillons, trois pics de faibles intensités peuvent apparaître à 286,1, 287,4 et 288,7 eV. Ce sont différents oxydes. Ils sont parfois observés sur le diamant [Klauser10], mais également sur certains polymères [Strobel96]. Ces pics de photoémission sont respectivement attribués aux fonctions chimiques C-OH, C=O et COOH.

Par ailleurs, entre ces oxydes et les matériaux carbonés semble exister un autre pic d'émission C<sub>4</sub> autour de 284,8 eV. Ce dernier est attribué par certains auteurs aux oxycarbures [Soraru96, Wróbel03]. Cependant certains carbones amorphes formés pendant la polarisation peuvent émettre à cette même énergie [Arnault07b].

La modélisation du spectre du niveau de cœur C1s met également en évidence un pic C<sub>1</sub> peu intense à 283,2 eV. Situé à +0,7 eV du pic du carbure de silicium celui-ci est parfois attribué au carbone recouvrant le carbure de silicium [Arnault07a, Bermudez97].

Une dernière composante C<sub>5</sub> apparaît sur l'ensemble des échantillons à 284,8 eV. Ce pic est souvent attribué aux oxycarbures [Soraru96, Wróbel03].

## ii. Analyse des transformations chimiques de la surface

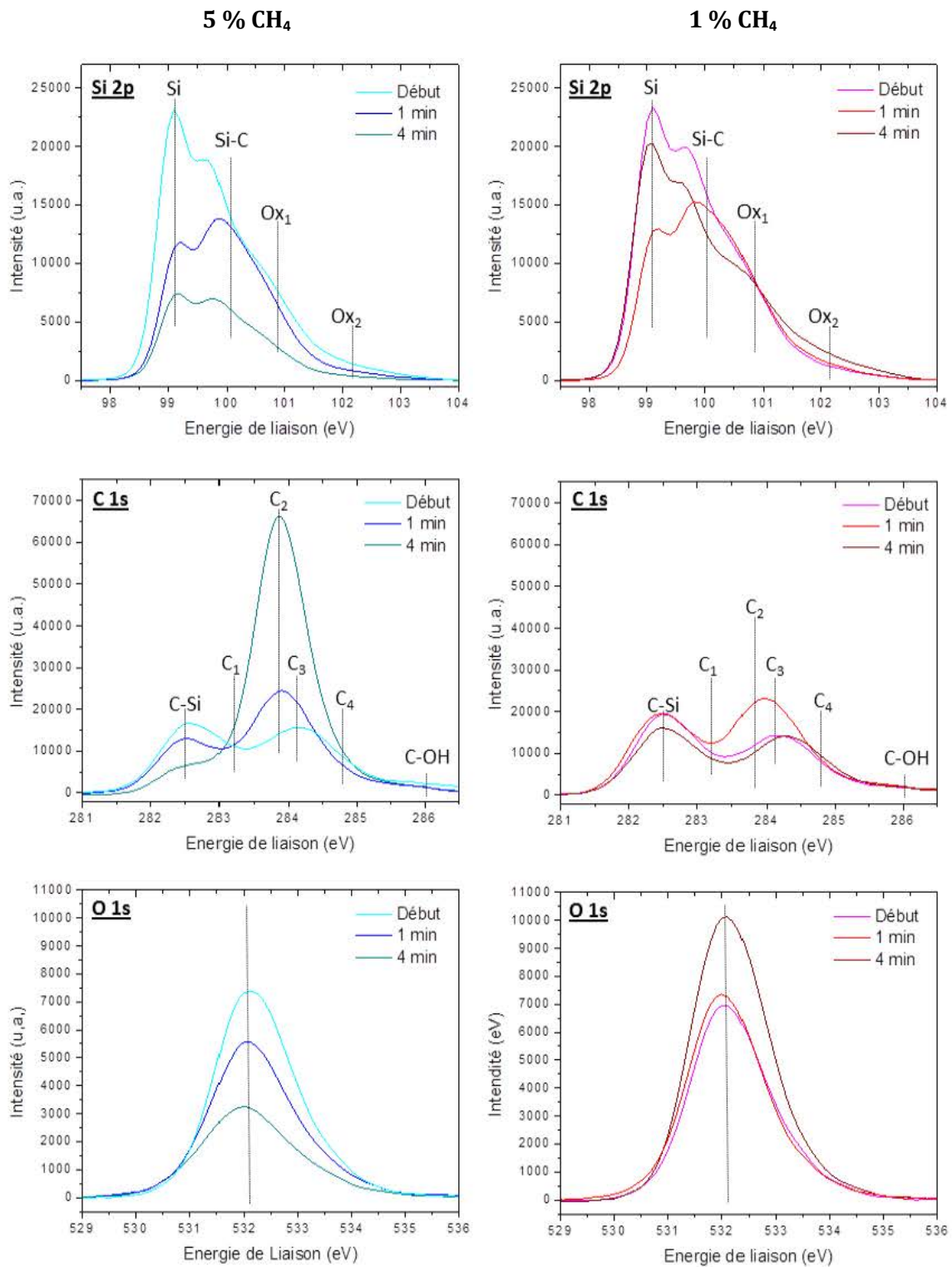


Figure III-17 Evolution des spectres Si2p, C1s et O1s pendant l'étape de germination pour des concentrations de méthane de 5% (à gauche) et 1% (à droite). Pour chaque concentration, sont présentés les spectres obtenus pour 1 s (« Début »), 1 min et 4 min de polarisation. Tous ces échantillons ont préalablement subi un prétraitement plasma de 2 min.

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

L'évolution des spectres XPS au cours de l'étape de polarisation est présentée sur la Figure III-17 pour les échantillons obtenus avec 1% de méthane d'une part et ceux obtenus avec 5% d'autre part. Les valeurs des énergies utilisées pour la modélisation des pics de photoémission sont reportées. Sur les figures, la proportion de silicium, de carbone et d'oxygène dans l'épaisseur analysée a été calculée à partir des aires de chacune des courbes et reportée dans le Tableau III-9. Le Tableau III-10 donne quant à lui les proportions associées à chaque composante.

Élément	5% de méthane			1% de méthane		
	1 s	1 min	4 min	1 s	1 min	4 min
<b>Silicium</b>	40	27	14	42	33	39
<b>Carbone</b>	44	62	79	46	54	42
<b>Oxygène</b>	14	11	7	13	14	19

Tableau III-9 Proportions de silicium, de carbone et d'oxygène détectés à l'XPS. Le calcul est obtenu à partir de l'aire des spectres Si 2p, C 1s, et O 1s, et en tenant compte de la section efficace de chaque élément.

Légende	E <sub>i</sub>	5%			1%		
		1 s	1 min	4 min	1 s	1 min	4 min
Niveau de cœur Si 2p							
<b>Si-Si</b>	<b>99,1</b>	21,7	10,6	7,0	22,3	11,8	20,3
<b>Si-C</b>	<b>100,0</b>	11,6	13,3	5,3	12,6	14,8	9,4
	$I_{SiC}/I_{Si}$	0,53	1,25	0,76	0,57	1,25	0,46
<b>Ox1</b>	<b>100,8</b>	4,5	2,2	1,3	5,7	4,6	7,3
<b>Ox<sub>2</sub></b>	<b>102,1</b>	1,7	0,9	0,3	1,1	1,3	2,2
<b>[Ox<sub>1</sub>] + [Ox<sub>2</sub>]</b>		6,2	3,1	1,6	6,7	5,9	9,5
Niveau de cœur C 1s							
<b>C-Si</b>	<b>282,5</b>	15,7	16,8	5,9	19,6	19,5	15,6
<b>C<sub>1</sub></b>	<b>283,2</b>	5,7	5,7	1,2	4,6	4,1	4,2
<b>C<sub>2</sub></b>	<b>283,9</b>	0,0	23,0	63,9	0,0	9,3	0,0
<b>C<sub>3</sub></b>	<b>284,1</b>	14,5	10,0	3,8	13,6	13,8	12,5
<b>C<sub>4</sub></b>	<b>284,8</b>	4,4	5,0	3,4	4,3	4,3	5,6
<b>C-OH</b>	<b>286,0</b>	2,2	1,4	0,8	1,8	2,0	1,6
<b>C-O</b>	<b>287,3</b>	0,9	0,0	0,0	1,0	0,6	1,1
<b>C-O2</b>	<b>288,4</b>	0,9	-0,1	0,0	0,5	0,3	1,2

Tableau III-10 Résultats de la modélisation de l'ensemble des spectres Si 2p et C 1s de la série d'échantillons Polarisation. L'énergie de liaison de chaque pic est précisée ainsi que le pourcentage atomique de chaque composante.



### • Influence du prétraitement plasma

La variation de la quantité de méthane pendant le prétraitement a peu de conséquences. En effet, les spectres « Début », obtenus en début de polarisation, sont très semblables à 1 et 5% de méthane. Le pic du silicium pur (pic Si) et ceux du carbure de silicium (Si-C et C-Si) sont particulièrement intenses. En supposant que le carbure de silicium constitue une couche homogène par-dessus le silicium du substrat, il est possible de calculer à partir du rapport  $I_{SiC}/I_{Si}$  une épaisseur équivalente de l'ordre de 1,4 nm.

Cependant la réalité est plus complexe. Ainsi, la composante  $C_3$  attribuée à un carbone amorphe, et l'oxygène (pic O1s) représentent chacun 15% de l'émission, soit 30% ensemble. La comparaison avec la série d'échantillons « Prétraitement », échantillons qui ont peu séjourné à l'air, suggère par ailleurs qu'au minimum la moitié de l'oxygène détecté provient d'une oxydation *ex situ* et forme une couche couvrante située à l'extrême-surface

### • Evolution de la composante $C_2$

La polarisation de l'échantillon entraîne l'apparition de la composante  $C_2$  à 283,9 eV aussi bien à 1 % qu'à 5 % de méthane. Elle est attribuée à des liaisons Carbone-Carbone (liaisons C-C). En effet, l'écart en énergie entre le pic C-Si et celui de la composante  $C_2$  est de 1,4 eV, ce qui est proche de celui rapporté par d'autres équipes lors de croissances diamant assistées par polarisation [Stoner92b, Lee04]. D'autres auteurs en revanche trouvent un écart un peu supérieur [Sánchez98, Arnault07b].

L'évolution de cette composante diffère cependant fortement selon la concentration de méthane utilisée. Le carbone  $C_2$  augmente en effet beaucoup plus rapidement à 5 %. Ainsi après une minute de polarisation, la proportion de  $C_2$  est deux fois plus importante qu'à 1 %. Le dépôt se poursuit ensuite jusqu'à une proportion de 63 % après 4 min de polarisation.

En revanche, dans le cas de la polarisation à 1% de méthane, il existe un changement de régime au cours du traitement. Après s'être déposée pendant la première minute, la composante disparaît complètement du spectre obtenu après 4 min. Ceci semble montrer que la gravure chimique des liaisons carbone-carbone par le plasma s'intensifie au cours de la polarisation. Ce régime transitoire est peut-être lié aux changements de morphologie observés à l'AFM. L'accumulation de carbone  $C_2$  pendant la première phase conduirait à une atténuation de la rugosité de surface. Puis, le plasma devenant plus agressif, la disparition du matériau  $C_2$  permettrait au bombardement ionique de s'attaquer directement à la couche carbonisée. Ceci est cohérent avec l'évolution morphologique des aspérités que nous avons observées à l'AFM.

Bien que la composante  $C_2$  soit associée aux liaisons C-C, l'intensité du pic ne suit donc pas l'augmentation constante de la densité de germes au cours de la polarisation. Au contraire, cette composante disparaît même complètement au cours de la polarisation à 1% de méthane.

### • Identification de la composante $C_2$ et croissance du diamant

L'identification plus précise de la composante  $C_2$  nécessite donc des caractérisations complémentaires.

Le cliché RHEED de l'échantillon ayant subi une polarisation de 4 min à 5% en méthane (Po\_5%\_4min) présente des anneaux du diamant. Par ailleurs, la Figure III-18 montre un recouvrement à 64 % de la surface par des îlots de diamant dans la région où a été faite l'analyse XPS. Ces îlots mesurent environ 40 nm de diamètre et leur densité est de l'ordre de  $4.10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . L'augmentation de l'intensité du pic  $C_2$  pendant la polarisation à 5% de méthane coïncide donc avec la croissance du diamant. Ce dernier est donc à ce stade la contribution majeure à la photoémission de la composante  $C_2$ .

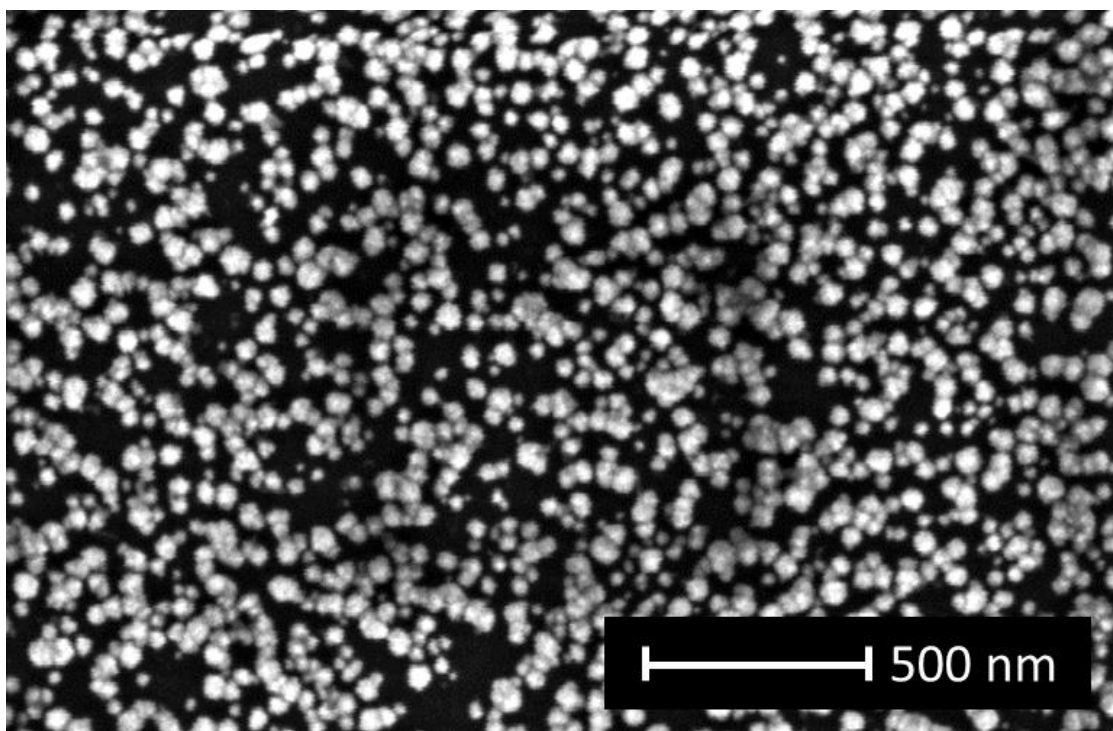


Figure III-18 Micrographie MEB de l'échantillon Pol\_5%\_4\_min.

Le diamant n'est en revanche détecté au RHEED qu'après 1 min de polarisation à 5 % de méthane (*cf.* l'étude au paragraphe III.2.2c)). Bien que la proportion de la composante  $C_2$  soit plus importante que celle du carbure de silicium, seule la figure de diffraction de ce dernier est observée. Par ailleurs, une étude XEELS réalisée sur un échantillon produit dans le même réacteur dans des conditions assez proches de l'échantillon Pol\_5%\_1min, montre que le dépôt

de carbone après 1 min est complètement amorphe [Sarrieu09]. Le plasmon du diamant n'est pas détecté. Le pic  $C_2$  n'est donc pas attribuable qu'à la seule phase diamant, le carbone amorphe déposé aux premiers instants de la germination émet aussi à la même énergie.

L'énergie de liaison associée au pic du dépôt de carbone ne varie pas pendant toute la polarisation, que ce dernier soit sous forme amorphe ou qu'il soit sous forme diamant. Il ne dépend pas non plus de la concentration de méthane étudiée. Or l'énergie de liaison d'un matériau carboné étant reliée au rapport des concentrations de carbone  $sp^2$  et  $sp^3$  [Jackson95], ces observations tendraient à montrer que le rapport  $sp^2/sp^3$  ne varie pas sensiblement au cours du dépôt. Par conséquent, seule la cinétique du dépôt est affectée par la concentration de méthane.

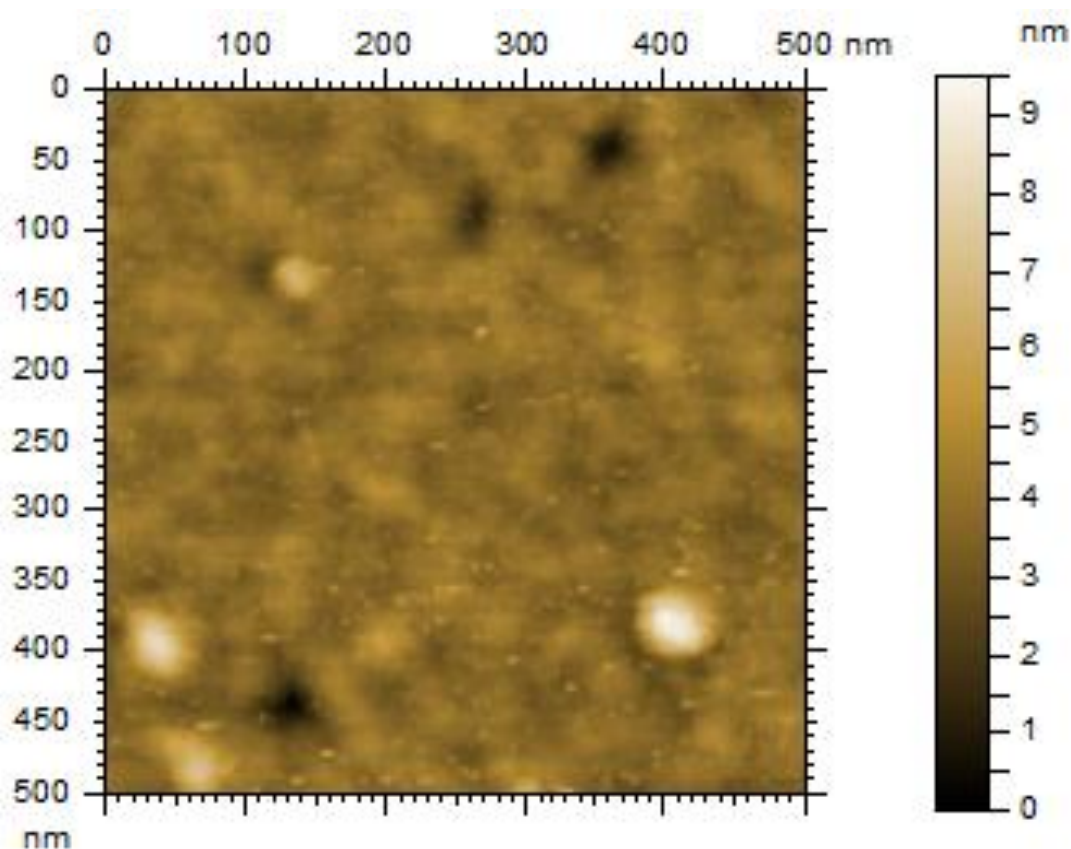


Figure III-19 Image AFM de l'échantillon polarisé 4 min à 1% dans la région à 1 mm du bord. Les protubérances de quelques nanomètres dispersées à la surface pourraient être des germes de diamant. Le recouvrement serait très faible dans ce cas.

Même si à 5 % de méthane, l'augmentation de la proportion de la composante  $C_2$  peut être associée à la croissance du diamant observée au MEB, la variation de cette composante ne peut être reliée à la quantité de diamant dans le cas de la polarisation à 1 % de méthane. La Figure III-19 est une image AFM obtenue après 4 min de polarisation (échantillon Pol\_1%\_4min) dans la région où se développe la plus grande densité de germes. Outre les aspérités érodées qui sont

de l'ordre de 50 nm de large, de petites protubérances sont présentes à petite échelle. Il pourrait s'agir de nanocristaux de diamant. Le recouvrement de la surface étant très faible, sa contribution au spectre XPS doit être négligeable. L'absence de lien entre la proportion de  $C_2$  et la densité de germes diamant proviendrait donc du fait que les germes ne croissent que très peu à 1% de méthane, tandis qu'ils grossissent très vite à 5 %.

En résumé, la composante  $C_2$  n'est pas attribuée qu'à la seule phase diamant. La concentration de méthane joue très fortement sur la cinétique de développement du diamant. Ce dernier reste ainsi en quantité infime à 1%, tandis qu'à 5% il se développe rapidement.

• **Evolution des autres composantes**

L'étude de ces spectres XPS nous permet également de tirer des conclusions quant à l'évolution de la quantité de silicium pur, de carbure de silicium, ou encore d'oxydes.

La Figure III-20 montre que l'intensité de la composante Si, le silicium pur, varie à l'inverse de l'intensité de la composante  $C_2$ . Cette évolution doit provenir du fait que le dépôt de carbone est couvrant. Ainsi, son épaissement entraine l'atténuation de l'émission photoélectrique provenant du substrat silicium.

L'intensité des pics de carbure évolue quant à elle en deux temps quelle que soit la concentration de méthane utilisée. Le rapport  $I_{SiC}/I_{Si}$  augmente pendant la première minute, ce qui correspond à une multiplication par deux de l'épaisseur équivalente de la couche de carbure de silicium. Puis, il y a une diminution. Dans le cas de la polarisation à 1%, le rapport devient plus faible qu'au début de la polarisation. Cette réduction de la proportion de carbure coïncide avec l'érosion de la surface observée par AFM. Il semble donc bien que la couche de carbure subisse un amincissement lorsque l'on prolonge trop longtemps l'étape de polarisation.

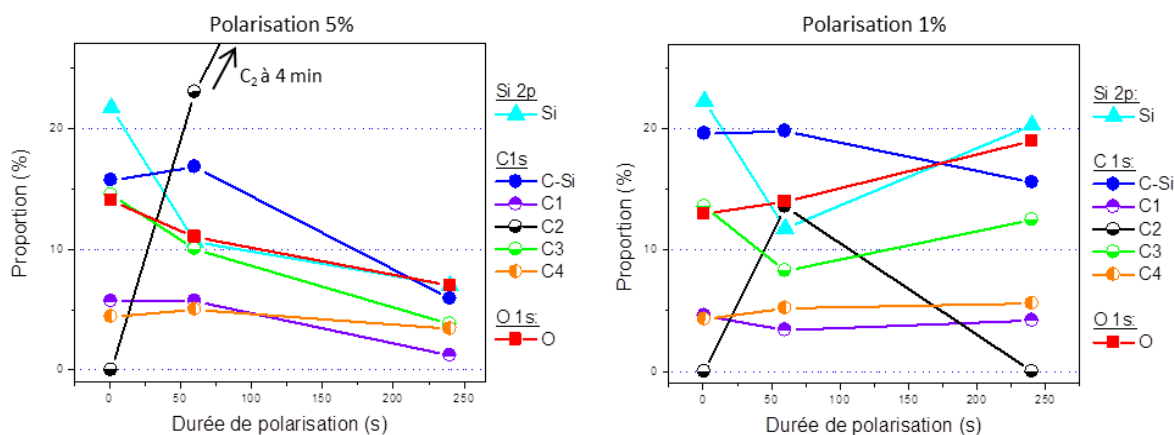


Figure III-20 Représentation de l'évolution de la proportion de plusieurs composants de la surface : à gauche pendant une polarisation à 5% de méthane, à droite pendant une polarisation à 1% de méthane.

La Figure III-20 semble montrer par ailleurs une corrélation entre la proportion de silicium et celle de carbone  $C_3$ . Ce matériau carboné ne paraît pas beaucoup intervenir dans les transformations de surface. Comme pour le silicium, l'évolution de sa proportion doit donc probablement venir de l'atténuation lors de son recouvrement par le carbone  $C_2$ .

D'autre part, la quantité d'oxygène semble liée à celle du carbone. À 5% de méthane, l'épaississement du dépôt de carbone s'accompagne d'une diminution de l'intensité du pic  $O1s$ , ainsi que de ceux des oxycarbures  $Ox_1$  et  $Ox_2$  dans la région  $Si2p$ . Le dépôt carbone protège donc l'échantillon de l'oxydation. Ceci se confirme pour le procédé à 1% de méthane, où globalement la proportion d'oxygène varie de façon opposée à celle de la composante  $C_2$ .

Les évolutions des concentrations atomiques mesurées pour les composantes  $C_1$  et  $C_4$  ne sont en revanche pas corrélables avec les transformations chimiques observées. Les variations rapportées ici semblent en effet peu significatives. Ces pics ne formant pas d'épaulement sur les spectres XPS, notre modèle ne permet pas d'en faire une description bien précise.

#### • Conclusions sur l'évolution chimique de la surface

Le croisement de ces informations permet de décrire la transformation de l'échantillon pendant l'étape de polarisation et de conclure sur l'influence des différents phénomènes observés sur l'orientation des cristaux diamant.

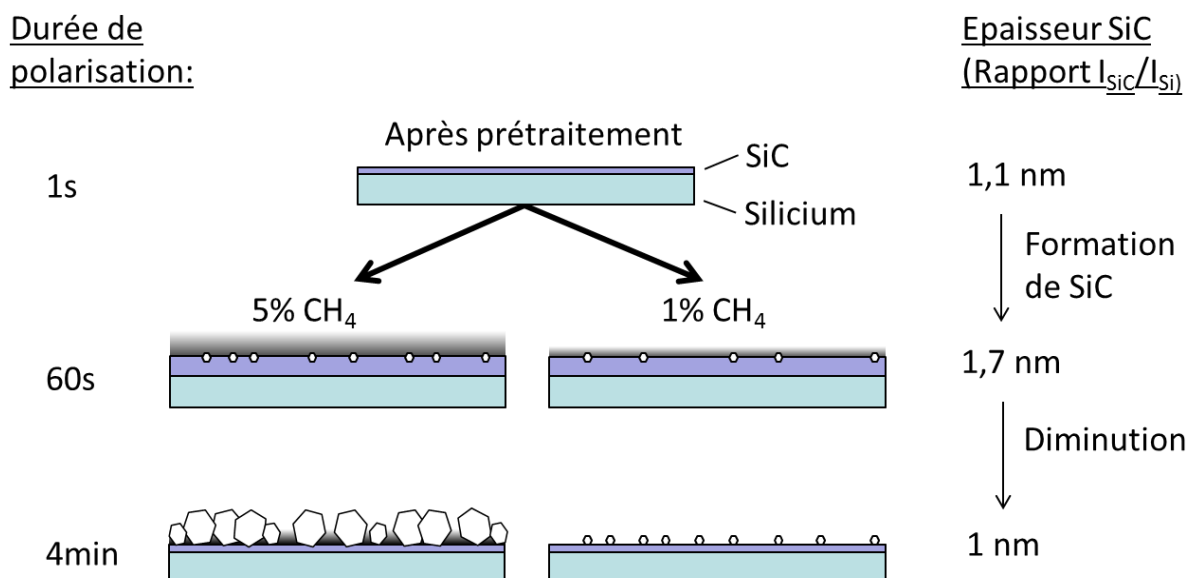


Figure III-21 Récapitulatif des phénomènes observés pendant l'étape de polarisation selon la concentration en méthane utilisée.

Les caractéristiques de la couche de carbure à l'issue du prétraitement plasma sont indépendantes de la concentration de méthane utilisée. De même pendant l'étape de polarisation, la proportion de méthane n'a pas d'influence sur l'importance des variations

d'épaisseurs subies par cette couche. Ainsi, au démarrage de cette étape, le brusque changement des paramètres du plasma entraîne un épaissement important du carbure de silicium. Puis, probablement sous l'effet du bombardement ionique, le carbure s'amincit. Cette évolution en deux temps est cohérente avec l'évolution observée par AFM. L'amincissement de la couche de carbure en particulier semble pouvoir être associé à l'érosion des aspérités. Cette dégradation de la surface peut être une explication à la formation de germes diamant de plus en plus désorientés au cours de la polarisation.

La concentration en méthane a en revanche un impact important sur la cinétique de développement des phases carbonées, et en particulier sur la vitesse de croissance du diamant. Alors que les germes grossissent de manière très rapide au cours d'une polarisation à 5 % de méthane, ils gardent par contre une dimension de l'ordre du nanomètre lorsque la teneur en méthane est de 1 %. Or la croissance du diamant assistée par polarisation entraîne la création d'un grand nombre de défauts cristallins susceptibles d'engendrer la désorientation du diamant [Thürer98]. L'obtention de meilleurs taux d'épitaxie aux faibles concentrations de méthane peut donc provenir du fait que la croissance du diamant est très limitée dans ces conditions.

### c) Evolution de la structure du carbure de silicium en extrême-surface

La structure de surface du carbure de silicium est susceptible d'intervenir elle aussi dans la qualité de l'hétéroépitaxie du diamant. L'analyse RHEED est destinée ici à suivre son évolution à l'aide de méthodes que nous avons développées et qui sont présentées dans le paragraphe II.2.3.

#### ***i. Description des clichés de diffraction***

La Figure III-22 montre l'évolution des clichés RHEED obtenus avec un faisceau incident orienté selon de la direction  $\langle 100 \rangle$  du substrat. Il s'agit de diffraction 3D, c'est-à-dire d'une diffraction sous forme d'un réseau de taches ou d'anneaux. Les électrons interfèrent donc ici avec un certain volume du matériau et non uniquement avec le dernier plan atomique de la surface. Ceci provient de la rugosité constatée à l'AFM qui permet aux électrons de pénétrer un peu plus profondément dans la matière. D'après nos mesures AFM, la surface ondule en début de polarisation avec une périodicité spatiale de 100 nm et une amplitude de 0,2 nm. Compte tenu de l'angle d'incidence des électrons et de leur libre parcours moyen (40 nm,  $0,2^\circ$ ), la profondeur du matériau diffractant peut s'estimer à environ 0,4 nm dans ce cas, ce qui est l'ordre de grandeur de la maille cristalline du carbure de silicium. Puis, avec l'augmentation de la taille des aspérités pendant la polarisation (amplitude de l'ordre du nanomètre), la profondeur d'analyse devrait s'accroître encore légèrement. Les clichés de diffraction sont donc ici représentatifs de la structure de quelques plans atomiques proches de la surface.

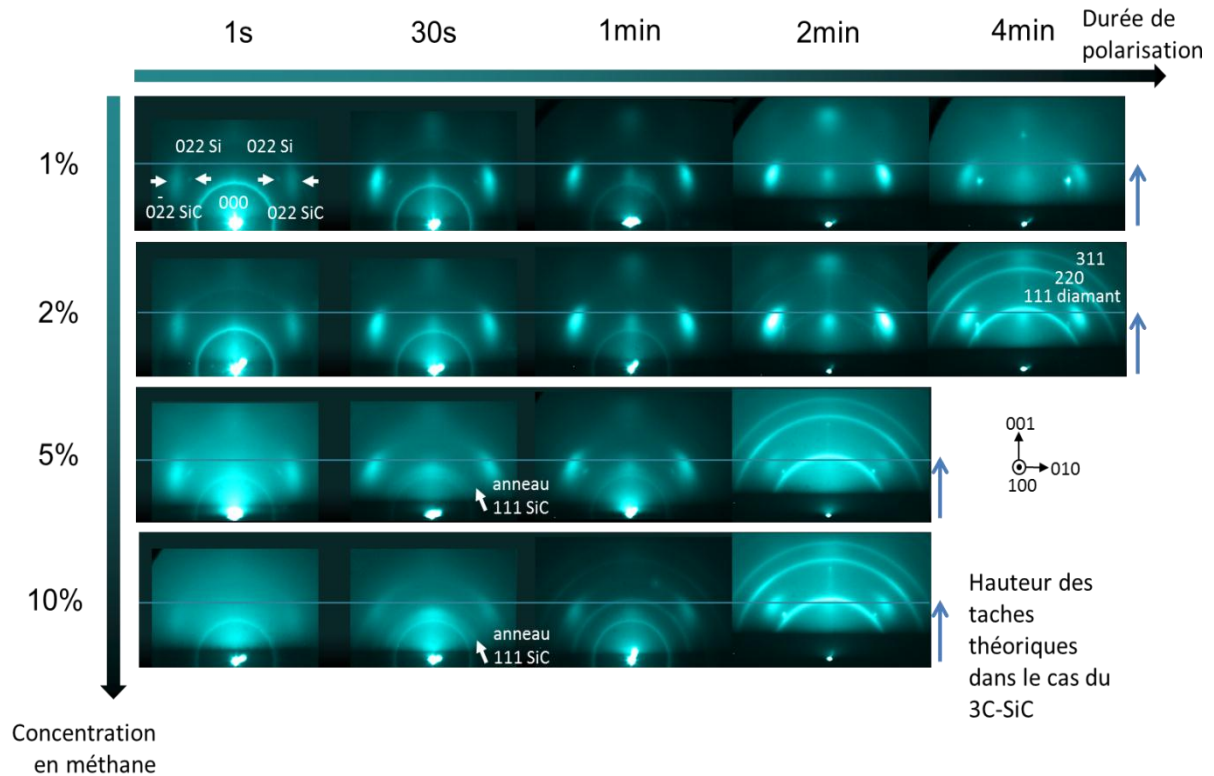


Figure III-22 : Evolution de la figure de diffraction RHEED pour une durée de polarisation croissante et lorsque la concentration en méthane utilisée augmente.

Les taches de diffraction les plus larges obtenues ici sont les taches  $(0\bar{2}2)$  et  $(022)$  du carbure de silicium cubique. Cette largeur particulière des taches peut provenir d'une mauvaise qualité cristalline du matériau. Il doit comporter de nombreux défauts structuraux.

Les taches du silicium sont également observables sur certains clichés en début de polarisation. Or l'analyse XPS a montré l'absence de silicium en surface, ce silicium doit donc se situer au cœur des aspérités. La disparition de ces taches pendant la première minute de polarisation peut provenir de l'épaississement momentané de la couche de carbure que nous avons observé à l'XPS.

Les anneaux caractéristiques de la diffraction du diamant apparaissent également en cours de la polarisation. Ils se forment d'autant plus tôt que la concentration en méthane est élevée, ce qui confirme l'impact de ce paramètre sur la vitesse de développement du diamant. Par ailleurs, la ponctuation en intensité des anneaux montre qu'une partie du diamant est en épitaxie.

### ii. Forme des taches SiC

La forme des taches du carbure de silicium évolue pendant le traitement de polarisation. L'étalement vertical des taches en début de polarisation peut être associé à une rugosité de surface particulièrement faible. Cet étalement diminue ensuite traduisant une augmentation

globale de la taille des aspérités de l'échantillon. Cette taille semble augmenter plus rapidement avec l'accroissement de la concentration en méthane.

Par ailleurs, au cours du traitement, les taches du carbure de silicium s'étalent en arcs de cercle dont le centre est la tache du faisceau direct. Cet effet est particulièrement important à forte concentration de méthane. Aux concentrations de 5 et 10 % en méthane, l'anneau (111) du carbure de silicium commence même à apparaître dès 30 s de polarisation. Ces arcs montrent l'existence d'une certaine distribution en l'orientation du carbure de silicium autour de la normale à la surface. L'origine de cette mosaïcité peut être une déformation du film de carbure au niveau des aspérités par exemple, ou bien la nouvelle formation de carbure de silicium désorienté pendant la polarisation. Notons que cette mosaïcité du carbure de silicium est également accentuée lorsqu'on augmente la tension de polarisation [Sarrieu09].

### *iii. Position des taches SiC*

La position des taches du carbure de silicium évolue également pendant le traitement de polarisation. En effet, celles-ci sont pratiquement à la même hauteur que celles du silicium en début de traitement polarisation (à 1 s), puis remontent progressivement. Il existe donc une évolution de la structure de surface du carbure de silicium. La méthode proposée au paragraphe II.2.3-e) permet de mesurer la déformation de la maille du carbure à partir de la position de ces taches.

Ainsi, l'étude de distance entre les taches {220} montre que dans le plan de la surface la distance entre les atomes ne varie pas significativement quel que soit le traitement subi par l'échantillon. Les paramètres de maille dans ce plan ( $d_{100}$  et  $d_{010}$ ) restent très proches de ceux répertoriés habituellement pour le carbure de silicium cubique [Bind77].

En revanche, dans la direction perpendiculaire à la surface, la distance interréticulaire  $d_{001}$  se révèle plus délicate à mesurer. En effet, nous constatons sur la Figure III-23 que celle-ci dépend de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons du RHEED. Ainsi la valeur mesurée pour la distance  $d_{001}$  est plus grande lorsque le faisceau est rasant. Cette variation est particulièrement importante pour les échantillons ayant subi une courte durée de polarisation. Or ces échantillons sont également ceux dont la surface est la plus lisse, échantillons pour lesquels la profondeur d'analyse du RHEED est la plus faible (environ 2 plans atomiques). Une augmentation de l'angle permet alors de faire diffracter un ou deux plans atomiques supplémentaires. Par conséquent, tout se passe comme si la distance entre les plans était plus grande près de la surface qu'en profondeur.



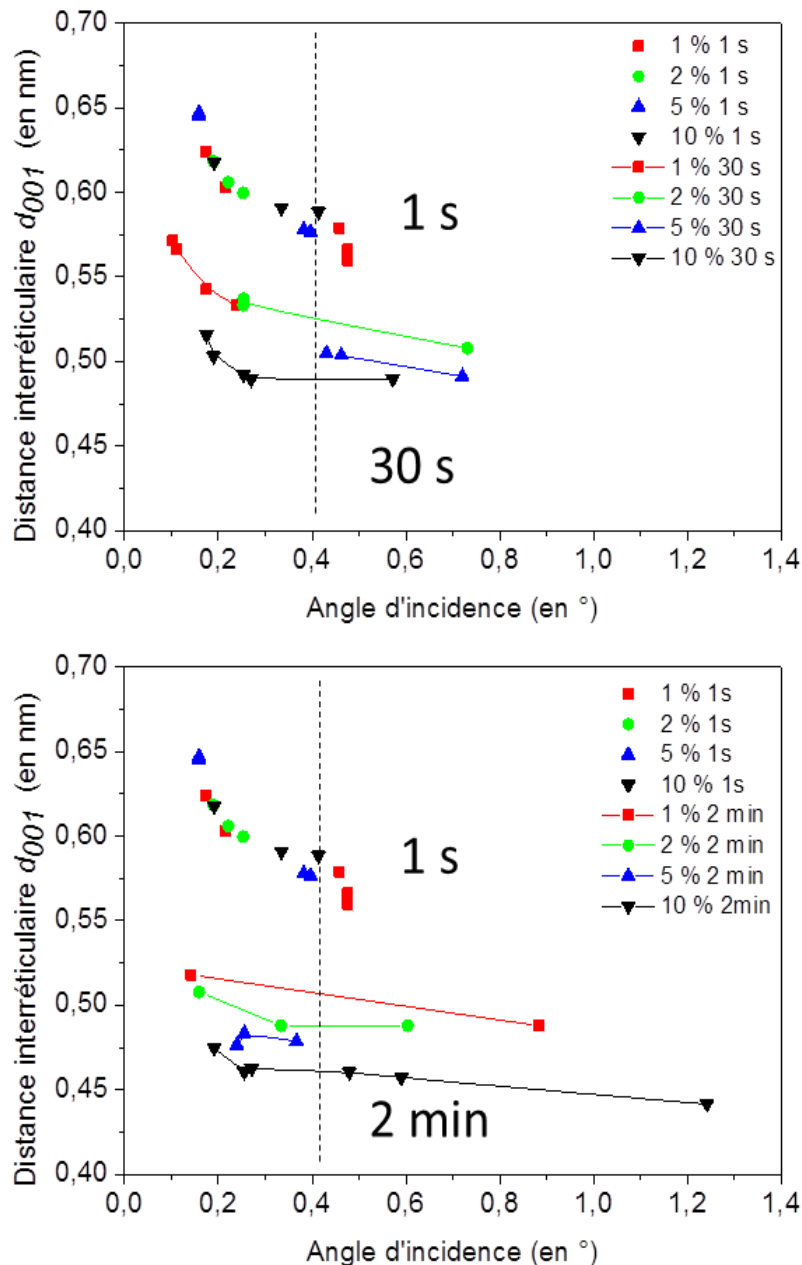


Figure III-23 : Influence de l'angle d'incidence sur la mesure du paramètre de maille dans la direction perpendiculaire à la surface pour des étapes de polarisation réalisées avec une concentration de 1, 2, 5 et 10 % de méthane. En haut, les courbes associées aux échantillons polarisés 30 s. En bas les courbes associées aux échantillons polarisés 2 min. Les mesures obtenues sur les échantillons 1 s sont rapportées sur les deux graphiques pour servir d'élément de repère.

Une telle variation peut provenir d'un phénomène de relaxation de surface. Un tel phénomène concerne généralement quelques plans atomiques et permet au matériau de minimiser l'enthalpie libre à sa surface [Müller04]. Le phénomène a déjà été étudié pour le carbure de silicium par Halicioglu et al. notamment [Halicioglu95]. La distance entre les plans atomiques peut dépendre de la composition chimique de l'extrême-surface, de la chimisorption, ou encore de la nature de la reconstruction de surface [Nichtl87]. Dans notre cas, l'origine de ce

phénomène est difficile à identifier précisément. Cependant la faible qualité du cristal et la présence de matériaux amorphes dans son environnement sont susceptibles d'y contribuer.

**iv. Evolution de la distance interréticulaire  $d_{001}$**

Par ailleurs, pour un même angle d'incidence, nous constatons que la distance interréticulaire  $d_{001}$  diminue au cours de la polarisation. La Figure III-24 utilise les valeurs interpolées du paramètre de maille pour un angle choisi à  $0,4^\circ$  (cet angle est mis en valeur par des pointillés sur la Figure III-23). Elle représente l'évolution du paramètre  $d_{001}$  pour chaque concentration de méthane étudiée.

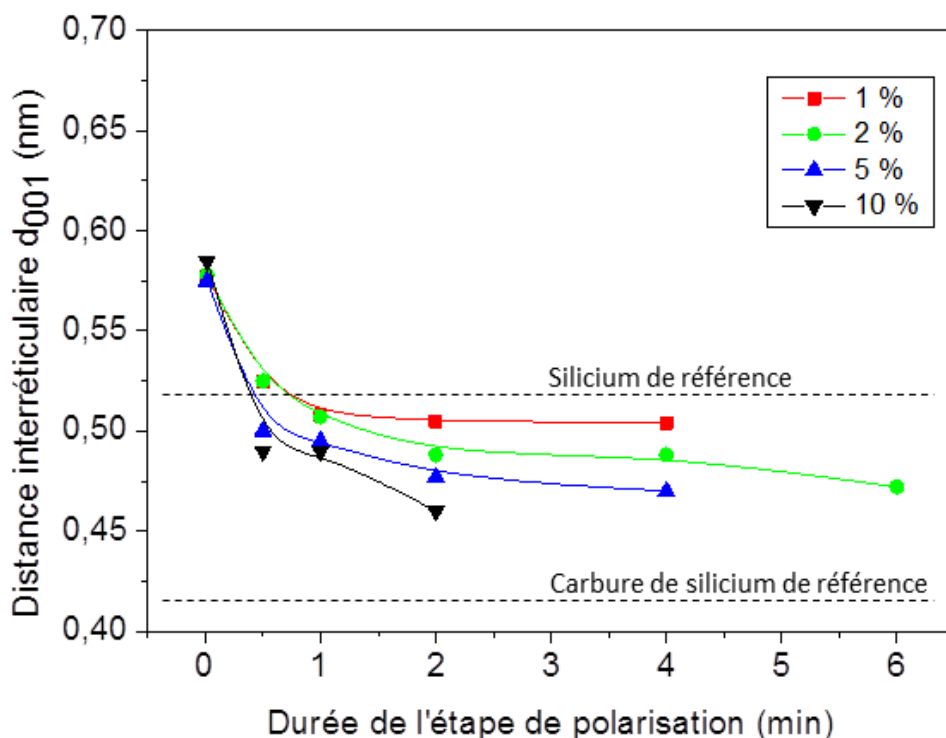


Figure III-24 : Diminution de la distance interréticulaire  $d_{001}$  du carbure de silicium d'extrême-surface dans la direction orthogonale à la surface pour des durées de polarisation croissantes.

L'état du carbure de silicium au début de l'étape de polarisation paraît ne pas dépendre de la concentration en méthane utilisée pendant le prétraitement plasma. Sa maille en extrême-surface se trouve très étirée dans la direction perpendiculaire à la surface. Ceci se constate qualitativement par exemple sur la figure de diffraction RHEED obtenue pour 1 s de polarisation à 1 %, où les taches {220} du silicium apparaissent légèrement plus hautes que celles du carbure. Les plans atomiques du carbure de silicium sont donc ici plus écartés que ceux du silicium. La mesure du paramètre de maille  $d_{001}$  correspondant est alors 30 % plus grande que celle du carbure de silicium cubique (3C-SiC) tel qu'il est référencé habituellement (pour un matériau massif) [Bind77].

Celui-ci, quelle que soit la concentration, diminue rapidement au début de la polarisation, puis finit par se stabiliser après plusieurs minutes. En revanche, la diminution totale du paramètre de maille pendant une polarisation de 4 min dépend fortement de la concentration en méthane utilisée. Cette diminution est ainsi d'autant plus importante que la concentration en méthane est grande.

La diminution observée de la distance interréticulaire pendant la polarisation permet à la maille du carbure de silicium de retrouver une dimension plus proche de celle du cube (3C-SiC). Il existe donc une relaxation du matériau pendant cette étape. Celle-ci cependant ne se fait pas complètement, car le paramètre  $d_{001}$  se stabilise ici à une valeur qui reste plus grande que celle référencée classiquement pour le 3C-SiC. La distance alors mesurée dépend de la concentration en méthane utilisée. Ainsi après 4 min de polarisation à 1 % de méthane, le carbure se relaxe de 51 %, tandis qu'avec 5 % de méthane cette relaxation atteint 75 %.

En résumé, cette étude met en évidence une évolution structurale importante du carbure de silicium à sa surface. Sa maille cristalline, très étirée juste après le prétraitement plasma, se relaxe pendant l'étape de polarisation. L'écart entre plans atomiques étant directement lié à l'état de surface (composition chimique, reconstruction de surface, chimisorption), leur variation rend donc compte de sa modification physico-chimique. Le RHEED permet donc ici de suivre précisément l'avancement de cette transformation.

Parallèlement, nous avons constaté une augmentation de la mosaïcité du carbure de silicium pendant la polarisation. Ces deux phénomènes ne sont pas nécessairement liés. Ils sont cependant tous les deux d'autant plus marqués que la concentration en méthane utilisée est importante.

### *III.2.3 Synthèse des observations et discussion*

Les transformations de surface pendant l'étape de polarisation ont donc été étudiées ici pour différentes concentrations en méthane.

#### a) Etat de surface en début de polarisation

Pour chaque échantillon étudié ici, l'étape de polarisation était précédée d'un prétraitement plasma de 2 minutes. L'état de surface obtenu juste après celui-ci ne dépend pas de la concentration en méthane utilisée. La rugosité est alors relativement faible et une couche de carbure d'environ 1,1 nm d'épaisseur recouvre le silicium. L'analyse RHEED montre qu'il s'agit de 3C-SiC en hétéroépitaxie avec le silicium.

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

A ce stade, la maille du carbure est étirée en surface d'environ 30 % selon la direction perpendiculaire à la surface. Il s'agit probablement d'un phénomène de relaxation de surface destiné à minimiser son enthalpie libre.

### b) Evolution de l'épaisseur de la couche de carbure de silicium

L'application d'une tension de polarisation entraîne un régime transitoire. La proportion de carbure de silicium augmente dans un premier temps, avant de diminuer à nouveau pour retrouver une épaisseur sensiblement équivalente, voire légèrement plus faible qu'au départ. Pendant cette seconde phase en effet, la couche de carbure semble s'éroder sous l'effet du bombardement ionique. Ce décapage est plus intense sur les bords et empêche le diamant de se déposer dans cette zone.

### c) Evolution de la structure de surface du carbure de silicium

Nous avons suivi l'évolution de l'espacement entre les plans atomiques du carbure à sa surface. Cette distance dépend de son état de surface (chimisorption, reconstruction de surface), sa mesure permet donc de mesurer l'avancement des transformations de surfaces subies par le carbure de silicium.

Pendant les 30 premières secondes, le carbure de surface se relaxe. Puis le phénomène ralentit. Le niveau de relaxation atteint après stabilisation dépend de la concentration de méthane utilisée.

### d) Evolution du dépôt de carbone

Parallèlement, du carbone amorphe se dépose pendant l'étape de polarisation. Pendant la première minute, ce dépôt se forme d'autant plus rapidement que la concentration de méthane est importante. Puis les évolutions divergent selon la concentration utilisée. Pour 5% de méthane, le dépôt se poursuit et les germes diamant commencent à croître. Pour une concentration de 1 % en méthane en revanche, il semble que le dépôt de carbone subisse une gravure chimique plus intense. Ainsi le dépôt de carbone n'est plus détectable après 4 min de polarisation. Dans ce cas, les germes diamant ne se développent que très peu et gardent une taille inférieure au nanomètre.

### e) Hétéroépitaxie du diamant et transformations de surface

L'étude des cristaux après croissance montre que les premiers instants de l'étape de polarisation sont les plus favorables pour l'obtention de cristaux diamant en épitaxie. Ceci coïncide avec la phase pendant laquelle du carbure de silicium continue à se former. Par la suite, la couche de carbure semble au contraire se dégrader et son épaisseur s'amenuiser. La

diminution du taux d'épitaixie pour les durées de polarisation plus longues, pourrait donc provenir d'un manque de stabilité de la couche de carbure de silicium ou du moins de sa sensibilité vis-à-vis du décapage induit par polarisation.

Par ailleurs, le taux d'épitaixie diminue lorsque la concentration de méthane augmente. Plusieurs phénomènes peuvent être mis en cause. Comme la proportion de carbone amorphe augmente avec la concentration de méthane, la probabilité de former des germes diamant sur une phase amorphe devient peut-être plus grande. Par ailleurs, il est possible que l'important changement de structure de surface du carbure (relaxation de 75% à 5% de méthane) modifie la probabilité d'obtenir l'hétéroépitaixie du diamant. Enfin, l'accentuation de la mosaïcité du carbure de silicium avec l'augmentation de la concentration de méthane peut également favoriser l'obtention de cristaux diamant désorientés.

### III.3 Germination après l'étape de polarisation

Les paramètres de l'étape de croissance sont habituellement optimisés pour favoriser l'évolution sélective des cristaux (*cf.* paragraphe I.5.3). Cette stratégie présuppose que tous les germes diamant commencent à croître dès la fin de l'étape de polarisation. Cependant, après une longue croissance, une forte distribution de la taille des cristaux est parfois obtenue. Ceci suggère que tous les germes n'ont pas commencé leur développement en même temps. Ainsi, certains auraient débuté leur croissance bien après la fin de l'étape de polarisation, au cours de l'étape dite « de croissance » [Barrat98]. Par conséquent, les paramètres de cette dernière étape pourraient avoir aussi un impact sur la qualité de la germination.

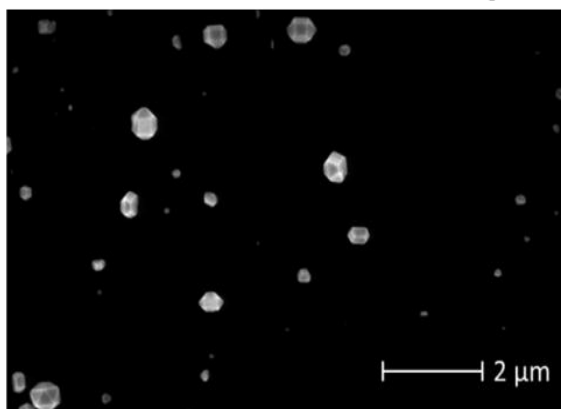
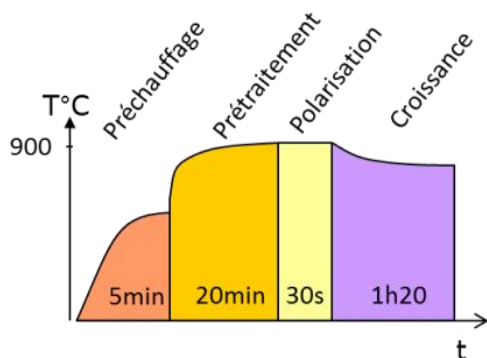
C'est ce que nous nous proposons d'étudier à présent, en agissant en particulier sur les premiers instants de l'étape de croissance.

#### III.3.1 Etape supplémentaire après polarisation

Nous envisageons ici la possibilité d'influencer la qualité de la germination via l'introduction d'une étape supplémentaire juste après la polarisation. Dans le cas de cette première expérience, nous testons par exemple l'impact d'une augmentation de la concentration de méthane.

L'échantillon de référence est élaboré avec une concentration en méthane de 0,5 % pendant toute la procédure. L'autre échantillon subit en revanche une augmentation de la concentration en méthane à 2 % pendant les trois minutes qui suivent l'étape de polarisation. Les images MEB des deux échantillons sont ensuite comparées qualitativement (*cf.* Figure III-25).

Procédé de référence à 0,5 % en CH<sub>4</sub>



Étape supplémentaire à 2% en CH<sub>4</sub>

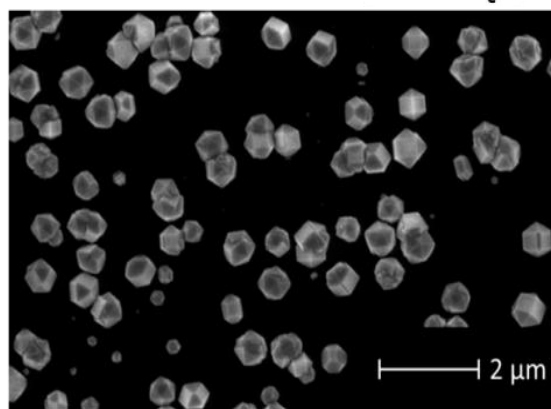
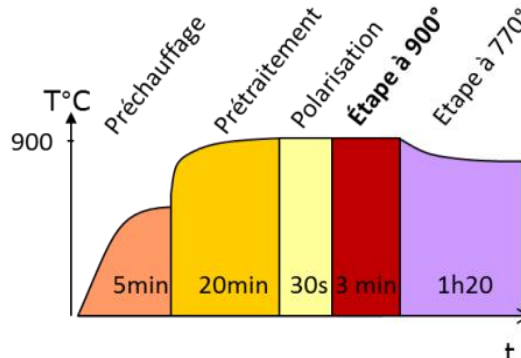


Figure III-25 Micrographies MEB d'échantillons de cristaux isolés : à gauche, la procédure de référence à 0,5 % de méthane, à droite, la même procédure avec une augmentation momentanée de la concentration de méthane à 2 % juste après l'étape de polarisation.

Ainsi l'ajout de cette nouvelle étape conduit à une forte augmentation de la densité de cristaux diamant. Par ailleurs, le diamètre des cristaux est alors beaucoup plus uniforme que sur l'échantillon de référence. La proportion de petits cristaux est en effet plus faible dans le premier cas, ce qui signifie que les cristaux ayant démarré leur croissance tardivement sont moins nombreux.

La modification des paramètres après l'étape de polarisation a donc un impact majeur sur la germination du diamant. L'étape supplémentaire testée ici permet en particulier à un plus grand nombre de germes de se développer, tout en limitant la proportion de germinations tardives. Tout se passe comme si la polarisation produisait un nombre de sites de germination limité. La part de ces sites qui donnera effectivement des cristaux diamant dépend des paramètres utilisés après l'étape de polarisation.

Nous nous proposons d'étudier plus quantitativement l'influence de cette étape supplémentaire. Nous nous intéresserons en particulier à l'orientation des nouveaux cristaux formés.

### III.3.2 Influence de la concentration de méthane

Nous étudions ici l'impact de la concentration en méthane au début de la croissance des cristaux sur le taux d'épitaixie.

Etapes	Température (en °C)	Puissance microonde (en W)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (en %)	Durée (en min)
Préchauffage	640	-	0,5	5
Prétraitement plasma	900	480	0,5	20
Polarisation 110 V	900	480	0,5	0,5
Transition (CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> variable)	900	480	0 – 5	3
Croissance	770	390	0,5	80

Tableau III-11 Paramètres pour l'étude de l'influence de la concentration de méthane après polarisation.

Les échantillons sont réalisés avec les paramètres présentés dans le Tableau III-11. L'étape de transition permet de faire varier la concentration du méthane entre 0 et 5 % pendant les 3 premières minutes de la croissance des cristaux.

Variation de la concentration en CH<sub>4</sub> juste après polarisation

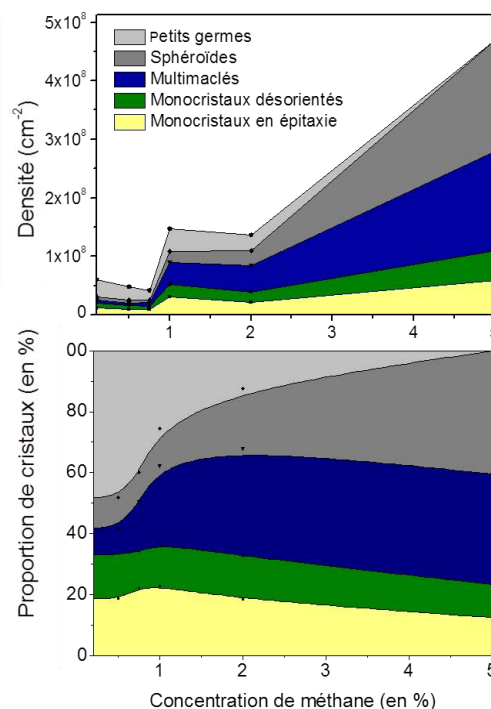
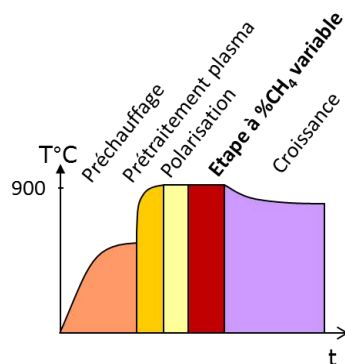


Figure III-26 Influence de la concentration du méthane pendant la transition juste après la polarisation. En haut, la variation de la densité de chaque catégorie de cristaux. En bas, la variation de leur proportion.

Les cristaux obtenus après 80 min de croissance sont ensuite étudiés par MEB. Ils sont comptés et classés (cf. Figure III-26). Une distinction est faite entre les monocristaux aléatoirement orientés et ceux qui sont en relation d'épitaixie avec le substrat. Les cristaux

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

multimaclés sont également répertoriés. Les particules dont la taille ne dépasse pas la dizaine de nanomètres et celles n'ayant pas développé de facettes sont respectivement comptées comme des « Petits germes » et des « Sphéroïdes ».

Comme observé précédemment, la densité de cristaux obtenue augmente très fortement avec la concentration en méthane (Figure III-26). Cette dernière permet donc à de nouveaux germes diamant de se développer. Cependant cette augmentation se fait au détriment de la qualité des cristaux. La proportion de petits germes diminue, tandis que le nombre de particules sphéroïdes et multimaclées augmente.

L'augmentation parallèle du nombre de cristaux et de la proportion de cristaux désorientés pourrait s'expliquer de deux manières :

- Soit les faibles concentrations de méthane empêchent de croître les germes diamant de « mauvaises qualités ». Dans ce cas, l'utilisation d'une forte proportion de méthane pendant quelques minutes permettrait à ces derniers d'atteindre la taille critique nécessaire à leur développement même à faible concentration de méthane. Les cristaux alors obtenus seraient fautés comme les germes dont ils sont issus.
- Soit les fortes concentrations de méthane augmentent à la fois la probabilité de former des germes et celle d'engendrer des défauts structuraux.

### *III.3.3 Influence de la durée d'une étape à température élevée*

Sur notre réacteur, l'obtention de cristaux bien facettés nécessite d'utiliser pour l'étape de croissance une température et une puissance microonde inférieures à celles de l'étape de polarisation. Ainsi le maintien d'une température élevée pendant trop longtemps a des conséquences défavorables sur la morphologie des cristaux. En revanche nous ne connaissons pas son impact sur la germination du diamant.

Une étude similaire à la précédente permet d'évaluer l'influence sur la germination d'un maintien à 900 °C pendant une durée comprise entre 0 et 5 min. Le Tableau III-12 présente les paramètres utilisés pour l'expérience.



Etapes	Température (en °C)	Puissance microonde (en W)	CH4/H2 (en %)	Durée (en min)
Préchauffage	640	-	1	5
Prétraitement plasma	900	480	1	20
Polarisation à 110 V	900	480	1	0,5
Transition (durée variable)	900	480	1	0 - 5
Croissance CVD	770	390	1	35

Tableau III-12 Paramètres pour l'étude de l'influence d'un maintien en température après polarisation.

Comme pour l'augmentation de la concentration de méthane, la Figure III-27 montre qu'en maintenant plus longtemps l'échantillon à 900°, il s'ensuit une augmentation de la densité de cristaux. Il existe également une diminution du nombre de très petits cristaux. La densité de cristaux en épitaxie varie peu, mais leur proportion diminue. Une température élevée favorise donc ici aussi le développement de cristaux non épitaxiés.

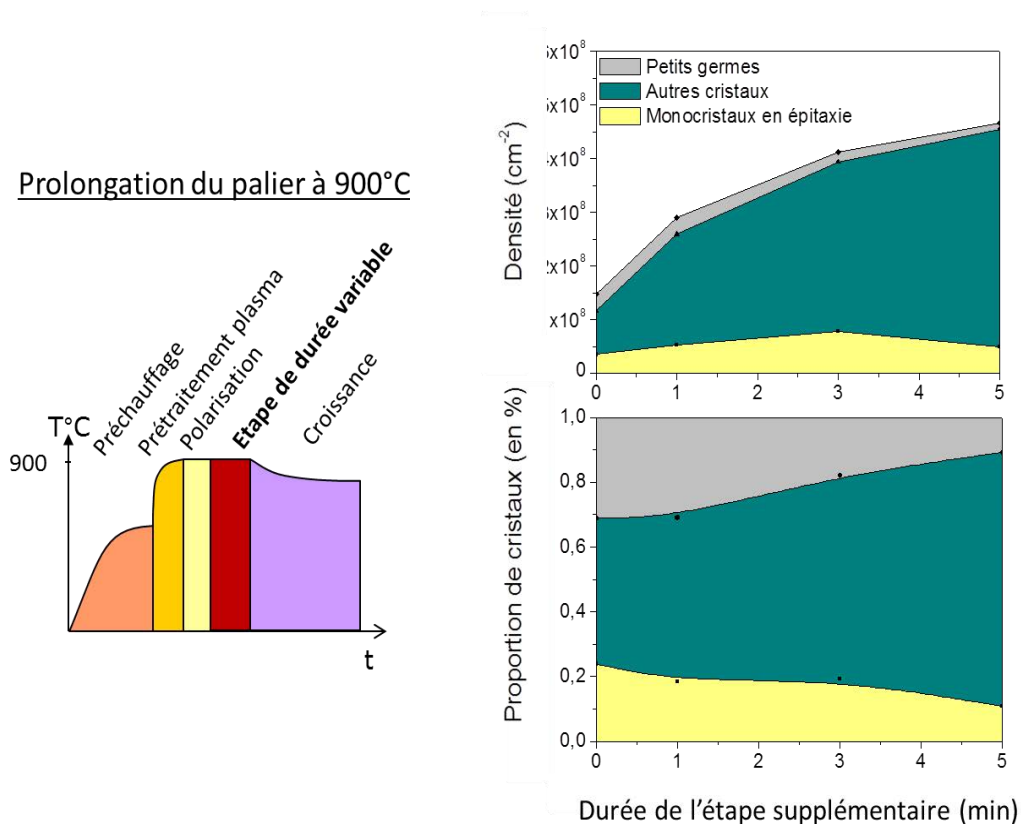


Figure III-27 Influence d'un maintien en température après la polarisation. En haut, la variation de la densité de différentes catégories de cristaux. En bas, la variation de leur proportion.

### III.3.4 Brève modification des paramètres en cours de croissance

D'après les deux études précédentes, il apparaît donc que certains cristaux ne se développent qu'avec de fortes concentrations en méthane ou avec une température élevée. Cependant nous n'avons étudié que les premiers instants après l'étape de polarisation. L'étude suivante vise à déterminer si ces deux paramètres ont le même effet s'ils sont modifiés plus tard pendant la croissance.

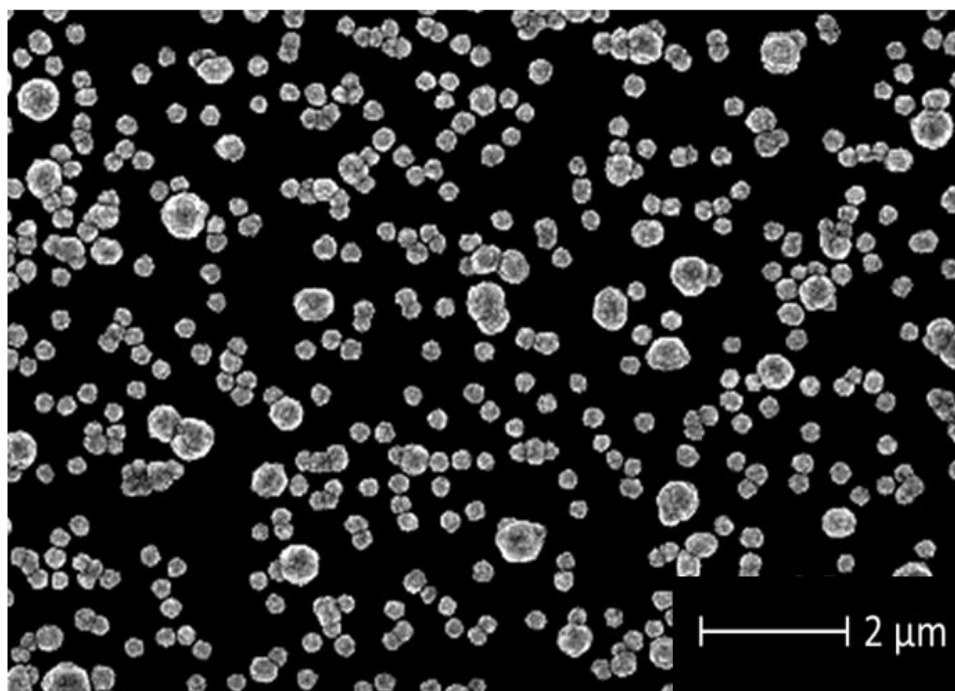
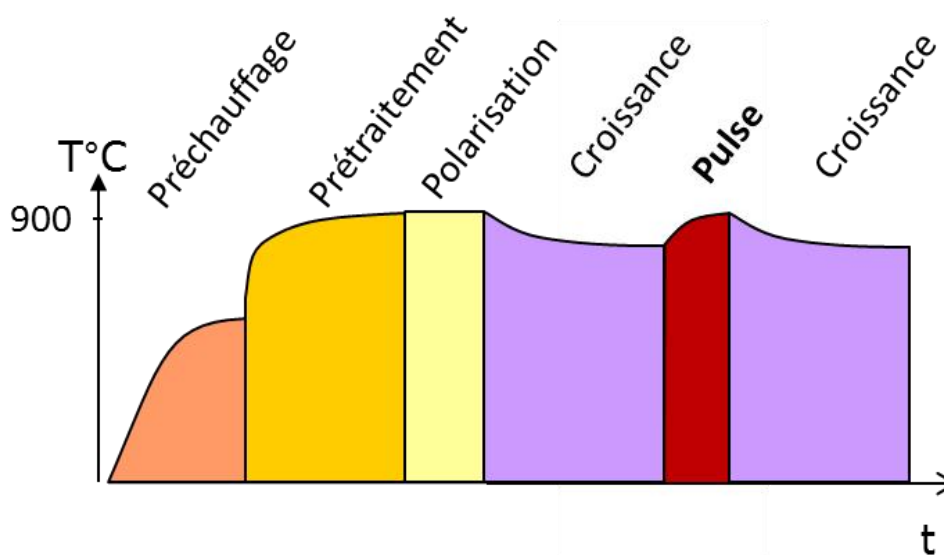


Figure III-28 : Micrographie MEB d'une distribution de cristaux dont la croissance a été perturbée après 1 h par une augmentation de courte durée de la température et de la concentration en méthane.

Un échantillon est ainsi élaboré dans des conditions proches de celles décrites dans le Tableau III-11. Après 1 h de croissance cependant, la température et la concentration en méthane sont augmentées brusquement pendant 4 min (900°C, 7 %), puis pendant 30 min, elles sont ramenées respectivement à 0,5 % et 770°C. La Figure III-28 montre que deux tailles de cristaux bien distinctes sont alors obtenues : les plus gros se sont probablement développés tout de suite après la polarisation, tandis que les plus petits ne se sont développés qu'après le pic de méthane et de température. Ce pulse déclenche donc le développement de nouveaux cristaux. Par conséquent les sites de surface précurseurs permettant le développement de ces cristaux ne sont pas gravés par un long traitement à faible concentration de méthane et peuvent être activés.

Tout se passe donc comme si l'étape de polarisation produisait des précurseurs de qualité variable pour le développement des cristaux diamant. Certains semblent se développer plus facilement que d'autres. L'utilisation d'une température ou d'une concentration de méthane élevée permet de former des nouveaux cristaux, soit en apportant plus d'énergie pour la réaction, soit en abaissant l'énergie d'activation des précurseurs. Ces conditions dégradent en revanche la qualité de l'orientation des cristaux.

Ainsi, sans être optimale, la procédure n'utilisant qu'une seule étape de croissance à 0,5 ou 1% n'est pas la solution la plus défavorable en termes d'épitaxie. Par conséquent, nous continuerons à l'utiliser pour la suite de nos études.

### III.4 Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons appris à mieux maîtriser le procédé d'élaboration et avons trouvé les paramètres favorisant l'hétéroépitaxie. Ainsi, l'utilisation d'une faible concentration de méthane pendant tout le traitement et d'une courte durée de polarisation, nous ont permis d'obtenir un taux d'épitaxie de 37 %, quand il atteignait difficilement 15 % au début de nos travaux et 25 % lors de certaines études antérieures. En contrepartie cependant, la densité de cristaux est relativement faible ( $1,3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ), ce qui rend difficile leur coalescence et donc la formation d'un film continu de diamant.

Ces études nous ont surtout permis de mettre en évidence les principaux phénomènes susceptibles d'influencer l'épitaxie du diamant au cours de chacune des étapes du procédé. L'importance de l'état de surface du substrat est confirmée.

## Hétéroépitaxie assistée par polarisation

Ainsi, l'introduction de méthane pendant l'étape de prétraitement plasma permet la formation d'une couche de carbure de silicium cubique en hétéroépitaxie. Cette dernière est nécessaire pour obtenir un taux d'épitaxie significatif des cristaux diamant.

Pendant l'étape de polarisation, deux phénomènes semblent avoir un rôle prépondérant : la détérioration de la surface du substrat et celle des germes diamant.

La détérioration de la surface consiste notamment en l'érosion de la couche de carbure sous l'effet du bombardement ionique. Elle aboutit à une diminution de l'épaisseur de carbure sur tout l'échantillon. Le phénomène, plus intense sur les bords, empêche la germination du diamant dans cette zone. On assiste parallèlement à une augmentation progressive de la mosaïcité du carbure de silicium et à la relaxation de son paramètre de maille en surface. Ces trois transformations du carbure (érosion, augmentation de la mosaïcité, changement de structure de surface) peuvent être à l'origine de la chute du taux d'épitaxie avec la durée de la polarisation.

La détérioration des germes diamant pourrait dépendre de la concentration en méthane utilisée. Cette dernière influence en effet fortement la cinétique de déposition du carbone (composante  $C_2$  à l'XPS), qu'il soit sous forme amorphe ou sous forme de diamant. Une réduction de la concentration ralentit le dépôt, voire à 1 % empêche le développement du diamant. Or la croissance du diamant assistée par polarisation est connue pour engendrer des défauts et désorienter le matériau. En revanche, l'augmentation de la concentration en méthane s'accompagne d'un dépôt important de carbone amorphe et d'une croissance des germes assistée par polarisation. Ces deux phénomènes sont susceptibles d'accentuer la désorientation du diamant.

Par ailleurs, les paramètres de l'étape de croissance semblent aussi influencer la germination du diamant. Une partie des germes diamant formés pendant l'étape de polarisation se développe plus difficilement que les autres. Leur développement nécessite des conditions de plasma particulièrement énergiques ou une concentration élevée de méthane. Ces conditions engendrent cependant la multiplication de cristaux fautés et sont donc défavorables pour le taux d'épitaxie.

L'amélioration du taux d'épitaxie obtenue ici est très intéressante pour la réalisation de films hautement orientés. Cependant, nous gagnerions à améliorer également la densité de cristaux pour rendre leur coalescence plus rapide pendant la croissance. Cela ne paraît cependant pas pouvoir se faire en agissant sur les paramètres des étapes de polarisation et de croissance. Pour ces étapes en effet, chaque amélioration de la densité observée s'est faite au détriment de l'orientation des cristaux. Reste peut-être la possibilité d'optimiser l'état de surface du substrat avant la polarisation.

# Chapitre IV Optimisation de la surface du substrat

L'utilisation d'un prétraitement plasma à base de méthane et de dihydrogène, engendre la formation d'une couche de carbure de silicium qui rend possible l'épitaxie du diamant. Dans le chapitre suivant, plusieurs voies sont envisagées pour rendre l'état de surface du carbure de silicium plus favorable à la germination du diamant.

Ceci peut se faire en optimisant le prétraitement plasma. Les influences d'un enrichissement de la surface en carbone et de la durée du prétraitement seront ainsi étudiées.

Par ailleurs, nous étudierons la germination du diamant sur des substrats silicium orientés différemment et sur du carbure de silicium préparé selon un autre procédé.

## IV.1 Influence de l'enrichissement de la surface en carbone sur l'hétéroépitaxie

Pendant l'étape de polarisation, nous avons constaté que les meilleures densités de diamant étaient obtenues lorsque le dépôt de carbone amorphe était le plus important.

L'étude suivante vise à connaître l'influence sur la germination du diamant d'un enrichissement de la surface en carbone lorsque celui-ci est réalisé préalablement à l'étape de polarisation (via le prétraitement plasma).

### *IV.1.1 Enrichissement en carbone par prétraitement plasma*

L'hydrogène atomique dans le plasma grave chimiquement les dépôts carbonés et limite leur formation [Donnelly97]. Au contraire, l'enrichissement en carbone peut être obtenu en augmentant la proportion de méthane dans le mélange gazeux.

## Optimisation de la surface du substrat

L'accroissement du dépôt de carbone est vérifié par XPS et par RHEED pour plusieurs températures de surface.

### a) Conditions d'élaboration des échantillons

La série d'échantillons « Prétraitement » est réalisée à partir de substrats de silicium orientés <100> de 10×10 mm. Ils sont prétraités au sein du réacteur par plasma microonde à 17 hPa avec un débit de gaz de 600 sccm. Les durées de traitement sont comprises entre 5 min et 1 h pour trois températures de surfaces et des concentrations en méthane allant de 1 à 15 %. L'ensemble des paramètres est présenté dans le Tableau IV-1.

Etapes	Puissance microonde (W)	Puissance inducteur (W)	Température (°C)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (en %)	Durée (en min)
Préchauffage	-	0, 3000, 4200	20, 650, 750	1-15	8
Prétraitement	340	0, 3000, 4200	500, 880, 940	1-15	5-60

Tableau IV-1 Paramètres utilisés pour l'étude de l'influence de la concentration du méthane.

### b) Analyse XPS de l'enrichissement en carbone

Nous comparons à l'XPS des échantillons prétraités avec des concentrations en méthane de 1 et 15%. Dans les deux cas, la durée du prétraitement était de 5 min et la température de 880°C.

Les échantillons sont analysés *ex situ* sur l'XPS du LCPME (cf. paragraphe III.2.2-b) après quelques heures à l'air libre. Le détecteur étant placé à la verticale de l'échantillon, par conséquent la profondeur d'analyse est d'environ 10 nm.

Les spectres des niveaux de cœur Si 2p, C 1s et O 1s des échantillons sont rassemblés sur la Figure IV-1, tandis que le Tableau IV-2 présente les concentrations atomiques mesurées à travers notre modélisation des spectres.

Pour l'échantillon traité avec 1 % de méthane, le modèle utilisé est très semblable à celui établi pour la série « polarisation » (cf. le paragraphe III.2.2-b)-i. Comme précédemment, la région C1s est composée de deux pics principaux. Celui associé aux liaisons carbone-silicium est situé à gauche et le second, plus haut en énergie, est attribué à l'émission de carbone amorphe. On notera que le pic associé au carbone amorphe est légèrement déplacé vers les plus hautes énergies par rapport à celui obtenu lors de la série polarisation. Ce décalage du pic peut provenir du fait que la puissance microonde n'est pas tout à fait la même dans les deux expériences. Le carbone amorphe est probablement de nature différente aussi. Il est peut-être plus riche en hydrogène puisque l'émission de la liaison C-H est souvent rapportée à une énergie plus importante que celle de la liaison carbone-carbone [Ley99]. Une composante C<sub>3'</sub> à 284,3 eV est associée à ce nouveau carbone amorphe dans la modélisation du spectre.

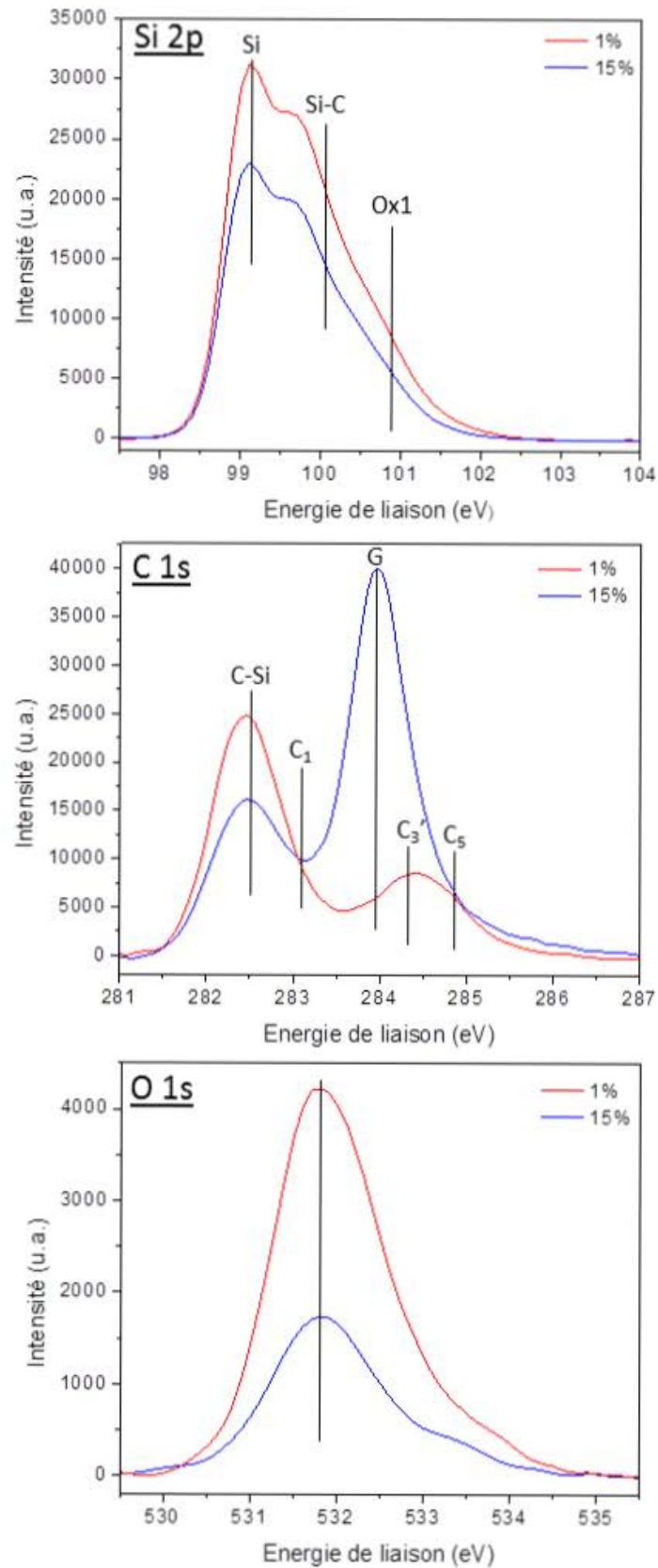


Figure IV-1 Comparaison des spectres XPS obtenus après des prétraitements avec une concentration à 1 % et 15 % en méthane.

## Optimisation de la surface du substrat

L'échantillon obtenu à 15 % quant à lui, présente un nouveau pic G à 284,1 eV. Il est très intense et particulièrement fin (largeur gaussienne de 0,7 eV). Nous associons celui-ci à un autre dépôt de carbone. Celui-ci pourrait être du graphite, comme en atteste l'asymétrie de la base du pic. Ce dernier s'étale en effet vers les hautes énergies, ce qui est caractéristique de l'émission du graphite [Jackson95]. La partie la plus intense du pic est attribuée aux liaisons  $sp^2$  délocalisées, tandis que la partie la plus haute en énergie peut provenir de liaisons rompues [Yang02b]. La délocalisation des électrons est en effet moins bonne dans ce cas.

Le rapport  $I_{SiC}/I_{Si}$  est proche de 0,58 quelle que soit la proportion de méthane utilisée. L'épaisseur de la couche de carbure reste donc la même dans les deux cas. Si l'on considère que les matériaux sont répartis en couches successives, l'épaisseur équivalente de carbure de silicium est de 1,5 nm (*cf.* paragraphe II.2.2e). Le dépôt de carbone G sur l'échantillon prétraité à 15 % de méthane est quant à lui de l'ordre de 1,1 nm.

Légende	$E_i$	1 % 5min	15 % 5min
Eléments (%)			
<b>silicium</b>	Si2p	53	38
<b>carbone</b>	C1s	39	59
<b>oxygène</b>	O1s	7	3
Niveau de cœur Si 2p (%)			
<b>Si-Si</b>	99,1	31,1	22,7
<b>Si-C</b>	100	18,1	13,4
$I_{SiC}/I_{Si}$		0,58	0,59
<b>Ox1</b>	100,8	4,2	2
Niveau de cœur C 1s (%)			
<b>C-Si</b>	282,5	25,3	14,8
<b>C<sub>1</sub></b>	283,2	3,1	3,1
<b>G</b>	284,0	-	36,2
<b>C<sub>3</sub>'</b>	284,3	7,5	-
<b>C<sub>5</sub></b>	284,8	3,5	-

Tableau IV-2 Proportions atomiques mesurées sur les échantillons prétraités avec 1 et 15 % de méthane. Les énergies de liaison de chaque pic utilisées pour le modèle sont précisées.

En résumé, il est possible d'enrichir la surface en carbone en augmentant la proportion de méthane lors du prétraitement plasma. L'épaisseur de la couche de carbure de silicium n'en est pas affectée.



### c) Influence de la température sur le dépôt de carbone

Afin de mieux contrôler la formation des matériaux carbonés, l'influence de la température a également été étudiée en faisant varier la puissance du chauffage additionnel pendant le prétraitement. La Figure IV-2 montre les clichés de diffraction RHEED obtenus après une heure de prétraitement à 15 % de méthane pour 500, 880 et 940°C.



Figure IV-2 Clichés RHEED obtenus après un prétraitement d'une heure à 15 % de méthane pour trois températures de surface : a) 500°C, b) à 880°C et c) 940°C. Le faisceau d'électrons est aligné selon la direction  $\langle 110 \rangle$  du substrat.

À 500 °C (a), seul le silicium et le carbure de silicium diffractent. La diffraction du silicium se présente sous la forme de bâtonnets verticaux, ce qui montre que les électrons pénètrent peu profondément dans ce matériau. Les taches du carbure de silicium, légèrement en arcs de cercle, témoignent d'une certaine mosaïcité du carbure.

L'échantillon (b) obtenu à 880 °C est celui étudié à l'XPS précédemment. Le carbure de silicium ne diffracte plus et un fond diffus assez intense apparaît (diffusion inélastique). Le dépôt de carbone G est donc plutôt amorphe et recouvre bien le substrat. Un examen attentif de ce cliché permet cependant de deviner deux taches l'une au-dessus de l'autre à la verticale du faisceau direct, qui pourraient traduire une certaine organisation dans le matériau. Ce dépôt pourrait donc être en voie de cristallisation.

Si l'on augmente encore la température à 940 °C (c), des anneaux de diffraction très intenses sont obtenus. Ceux-ci sont attribués à la diffraction de graphite désorienté [Obraztsov99].

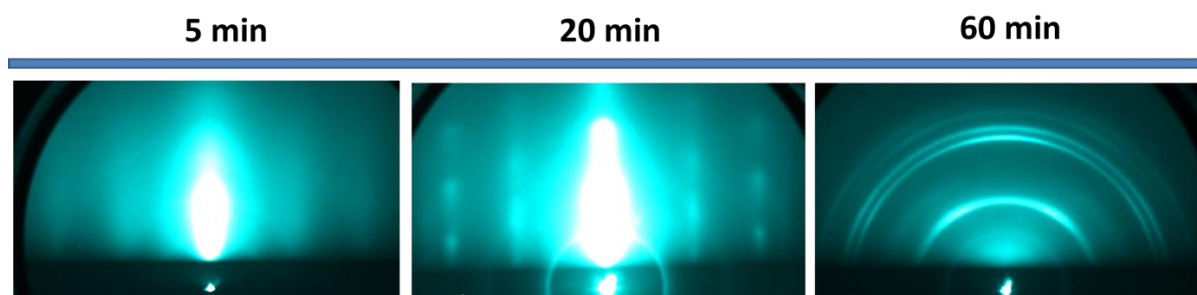


Figure IV-3 Evolution du cliché RHEED du dépôt de carbone au cours du prétraitement à 15 % à 940 °C.

L'analyse RHEED effectuée à différents temps du prétraitement à 940 °C (*cf.* Figure IV-3), montre que la structure du graphite évolue tout au long du dépôt. Après 5 min de traitement, on

## Optimisation de la surface du substrat

observe des colonnes verticales très diffuses. À ce stade, le dépôt de carbone est donc peu cristallisé. Il l'est en revanche complètement après 20 min de traitement. Les taches de diffraction du graphite hautement orienté (HOPG) sont alors bien visibles [Nemsák07]. Si l'on fait varier l'angle azimutal de l'échantillon, la figure de diffraction ne change pas. Les feuillets du graphite sont donc superposés parallèlement à la surface avec une orientation azimutale aléatoire.

Par conséquent, le graphite se désoriente dans l'intervalle de temps compris entre 20mn et 1h de traitement. À noter que le dépôt de carbone n'est pas totalement homogène à l'échelle de l'échantillon. À l'œil nu, on peut constater que le bord de l'échantillon est noir. Des mesures EDS le long de la diagonale de l'échantillon, montrent que la quantité de carbone augmente progressivement lorsqu'on s'approche du bord.

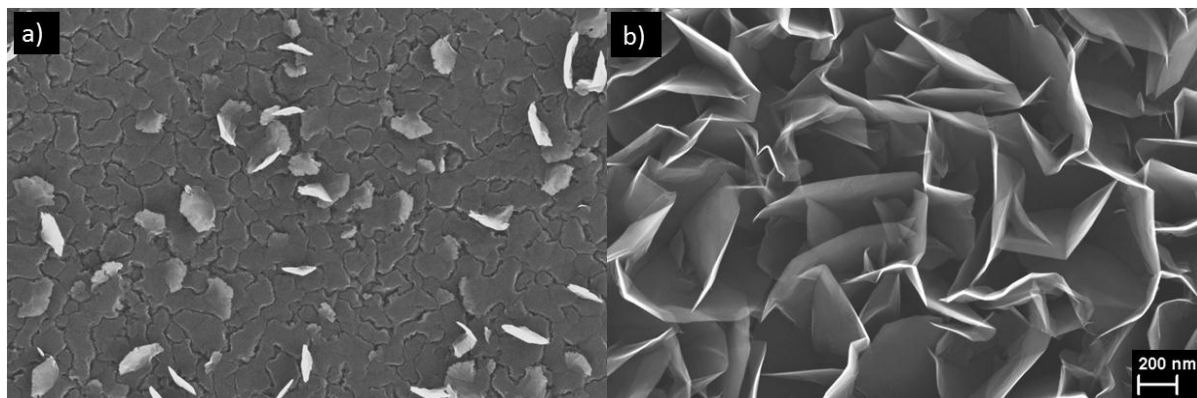


Figure IV-4 Dépôt de graphite après prétraitement par plasma microonde avec 15% de méthane : a) le dépôt de graphite hautement orienté commence à se détacher lorsqu'il atteint une certaine épaisseur, b) le graphite croît ensuite sous forme de pétales et se désoriente.

La désorientation progressive du graphite peut se comprendre en observant l'échantillon prétraité 1 h à 940 °C au MEB (cf. Figure IV-4). Au centre de l'échantillon, dans la région la moins épaisse (a) le film de graphite est craquelé et des fragments commencent à se détacher partiellement sur un côté. Au bord de l'échantillon en revanche, là où le dépôt est le plus épais, nous constatons que les fragments se sont tous décollés à la verticale, formant des nanomurs de carbone (carbon nanowalls ou CNWs). Leur formation a été rapportée pour des conditions de dépôt assez variées et avec différentes techniques CVD [Wu02, Shang02, Chuang05, Mori08, Rizk09]. Mori et al. montrent que chaque mur est épais de quelques nanomètres. Ils sont donc constitués d'une superposition de plusieurs feuilles de graphène. La formation de ces nanostructures est encore mal connue. Wu et al. par exemple décrivent la formation de rubans de carbone qui, lorsqu'ils se rencontrent, se mettent à croître sous la forme de murs. Ils expliquent leur croissance à la verticale par la présence de champs électriques locaux.

Dans le cas observé ici, le développement des nanomurs semble plutôt provenir de la fissuration du film de graphite hautement orienté. Il se divise ainsi en plaques de quelques centaines de nanomètres de large juxtaposées les unes par rapport aux autres. Celles-ci semblent se développer latéralement au niveau des fissures. Ainsi, par endroit, une plaque peut en chevaucher une autre. Le bord de la plaque se détache alors du substrat et s'élève verticalement. La plaque continue à croître par sa tranche et forme un nanomur de carbone. L'enchevêtrement résultant, explique la désorientation du graphite observée par RHEED.

Ces études nous permettent de contrôler précisément le dépôt de carbone par prétraitement plasma. Ce dépôt est constitué d'une couche de carbone graphitique qui recouvre totalement la couche de carbure de silicium. La cristallisation du graphite s'effectue progressivement au cours du traitement. En revanche, l'utilisation d'une plus faible température empêche la formation du graphite même à forte concentration de méthane. Le carbure de silicium quant à lui se forme quelle que soit la température.

#### *IV.1.2 Influence de l'enrichissement en carbone sur la germination du diamant*

L'influence de l'enrichissement en carbone sur la germination du diamant est étudiée sur des échantillons prétraités 5 min avec une concentration en méthane comprise entre 1 et 15 %.

##### a) Conditions d'élaboration des échantillons

Etapes	Puissance Chauffage (W)	Puissance microonde (W)	Température (°C)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Durée (min)
Préchauffage	4200	-	770	1-15	10
Prétraitement plasma	4200	320	930	1-15	5
Transition - refroidissement sous H <sub>2</sub>	-	-	-	0	10
Transition - chauffage	2800	-	620	1	10
Transition - chauffage et plasma	2800	450	880	1	2
Polarisation à 110 V	2800	450	880	1	0,75
Croissance CVD	1400	350	770	1	60

Tableau IV-3 Paramètres pour la réalisation des échantillons pour l'étude de l'influence de l'enrichissement en carbone sur l'épitaxie du diamant.

La procédure utilisée ensuite pour déposer le diamant est la même pour tous les échantillons. Il s'agit d'une procédure à faible concentration de méthane (1 %) avec une courte étape de polarisation (45 s). Elle est conçue pour obtenir un taux d'épitaxie du diamant maximal (cf.

partie III.2). Une étape de transition permet le refroidissement du substrat et la stabilisation de la concentration de méthane avant la polarisation. L'ensemble des paramètres utilisés est résumé dans le Tableau IV-3.

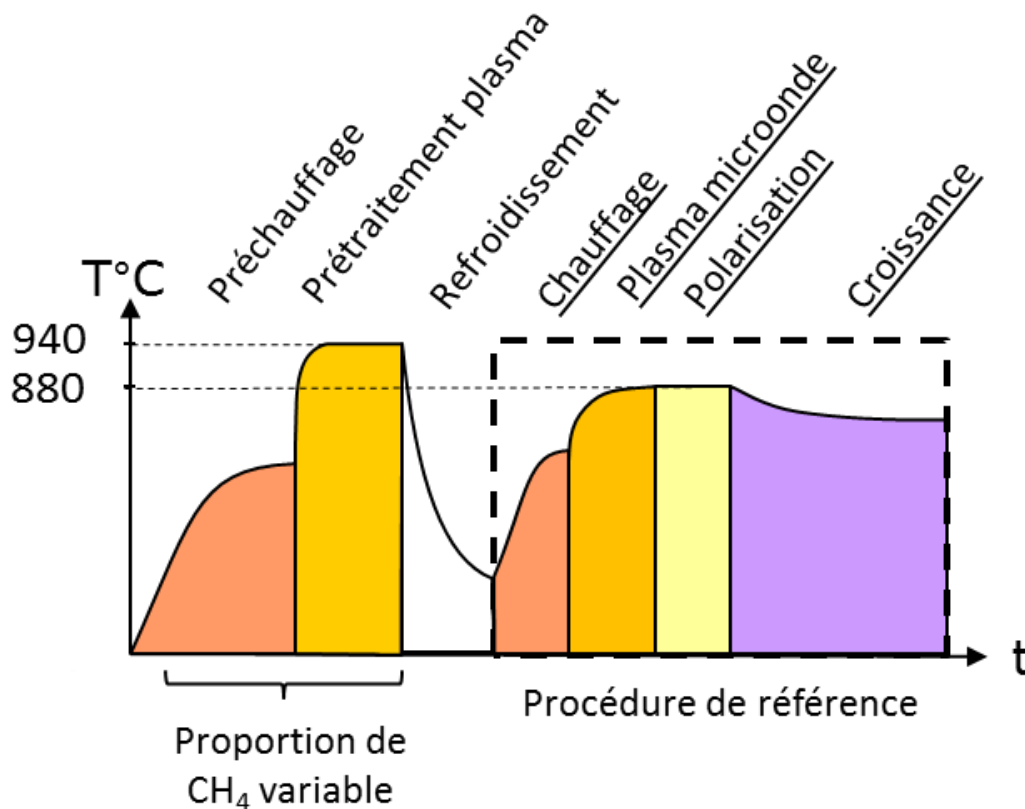


Figure IV-5 Evolution de la courbe de température pendant le procédé. La concentration en méthane des deux premières étapes est modifiée d'une expérience à l'autre.

L'état de la surface juste après prétraitement plasma est contrôlé au RHEED sur une autre série d'échantillons n'ayant subi que le préchauffage et l'étape de prétraitement (clichés non présentés ici). Les clichés confirment un épaissement progressif de la couche de carbone graphitique avec la concentration en méthane. Comme étudié précédemment, l'échantillon préparé à 1 % n'est recouvert que par le carbure de silicium. Avec l'augmentation de la concentration en méthane, la diffraction devient de plus en plus diffuse. Dès 10 %, le carbure de silicium est complètement recouvert par le carbone amorphe.

#### b) Caractérisation de la germination du diamant

Les échantillons obtenus après croissance CVD sont constitués de cristaux isolés de diamant dont la densité et le taux d'épitaxie ont été mesurés à 1 mm du bord de l'échantillon. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-6.

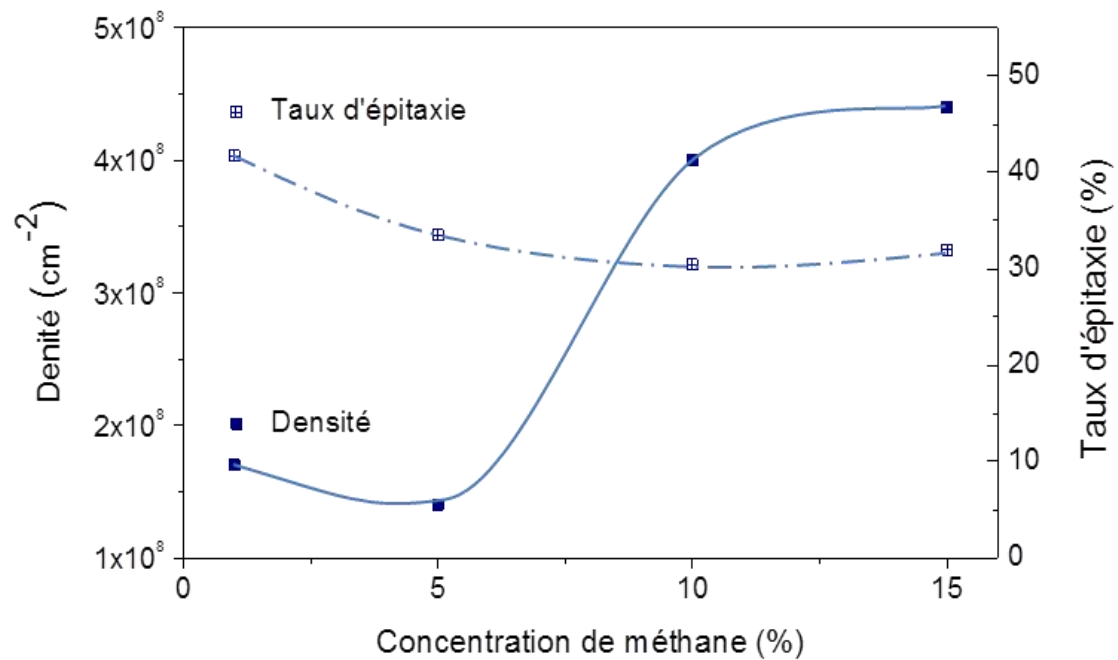


Figure IV-6 Evolution de la densité de cristaux diamant et du taux d'épitaxie en fonction de la concentration de méthane utilisée pendant le prétraitement.

Nous constatons que la densité obtenue sur l'échantillon prétraité à 15 % est trois fois plus importante que pour celle de l'échantillon obtenu à 1 %. Le taux d'épitaxie diminue en revanche et passe de 40 à 30 %. Cette diminution est conséquente. Cependant comme la densité est plus importante cela signifie également qu'il existe une plus grande densité de cristaux en épitaxie, soit environ 2 fois plus.

Concernant la couche de carbone graphitique amorphe, des clichés RHEED après polarisation nous montrent que celle-ci disparaît au cours de la polarisation.

### c) Discussion

Une surface riche en carbone permet donc d'augmenter significativement la densité de cristaux diamant tout en diminuant le taux d'épitaxie. Le résultat peut sembler similaire à celui obtenu en faisant varier directement la concentration en méthane pendant la polarisation. En réalité cette méthode n'est pas tout à fait équivalente. En effet, nous constatons avec l'épaississement du film de carbone que la densité de cristaux augmente plus rapidement que ne diminue le taux d'épitaxie. Par conséquent, cet enrichissement en carbone permet en fin de compte d'augmenter la densité de cristaux en épitaxie. Or une telle augmentation peut être mise à profit par croissance sélective. Une densité plus importante de cristaux épitaxiés permet en effet une plus rapide sélection en orientation lors de l'épaississement du film.

## IV.2 Optimisation de la durée du prétraitement à faible concentration de méthane

Cinq minutes de prétraitement par plasma microonde à 1% de méthane conduit à la formation d'une couche essentiellement constituée de carbure de silicium (*cf.* paragraphe IV.1.1b). Celle-ci est très favorable à l'hétéroépitaxie du diamant, cependant elle semble se transformer pendant l'étape de polarisation et devenir progressivement moins efficiente.

A travers l'étude suivante, nous souhaitons optimiser la nature de cette couche en ajustant la durée du prétraitement plasma et en modifiant la température.

### IV.2.1 Conditions d'élaboration des échantillons

La procédure est très proche ici de celle utilisée pour l'étude précédente (*cf.* paragraphe IV.1.2). La concentration en méthane est cependant maintenue à 1 % pendant toute la procédure. Deux séries d'échantillons bien distinctes sont préparées. Pour la première, le prétraitement est réalisé à 880 °C (chauffage additionnel par induction d'une puissance fixée à 3000 W) et pour la seconde à 940 °C (puissance d'induction fixée à 4200 W). La durée du prétraitement est comprise entre 1 à 90 min selon les échantillons. Les paramètres du procédé sont détaillés dans le Tableau IV-4.

Etapes	Puissance Chauffage (W)	Puissance microonde (W)	Température (°C)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Durée (min)
Préchauffage	3000, 4200	-	600, 770	1	5
Prétraitement plasma	3000, 4200	320	880, 940	1	1-90
Transition - sans plasma	2800	-	620	1	10
Transition - avec plasma	2800	450	880	1	2
Polarisation 110 V	2800	450	880	1	0,75
Croissance sous plasma	1400	350	770	1	60

Tableau IV-4 Paramètres de l'étude de l'influence de la durée de prétraitement.

Le prétraitement est suivi d'une étape transitoire sans plasma microonde pour diminuer la température de surface et permettre ainsi la reproduction des mêmes conditions pour tous les échantillons. La polarisation est appliquée pendant 45 s à 110 V. Nous sommes ainsi dans des conditions de polarisation pour obtenir une hétéroépitaxie optimales du diamant (*cf.* paragraphe III.1). Nous laissons ensuite croître les cristaux pendant 1 h.

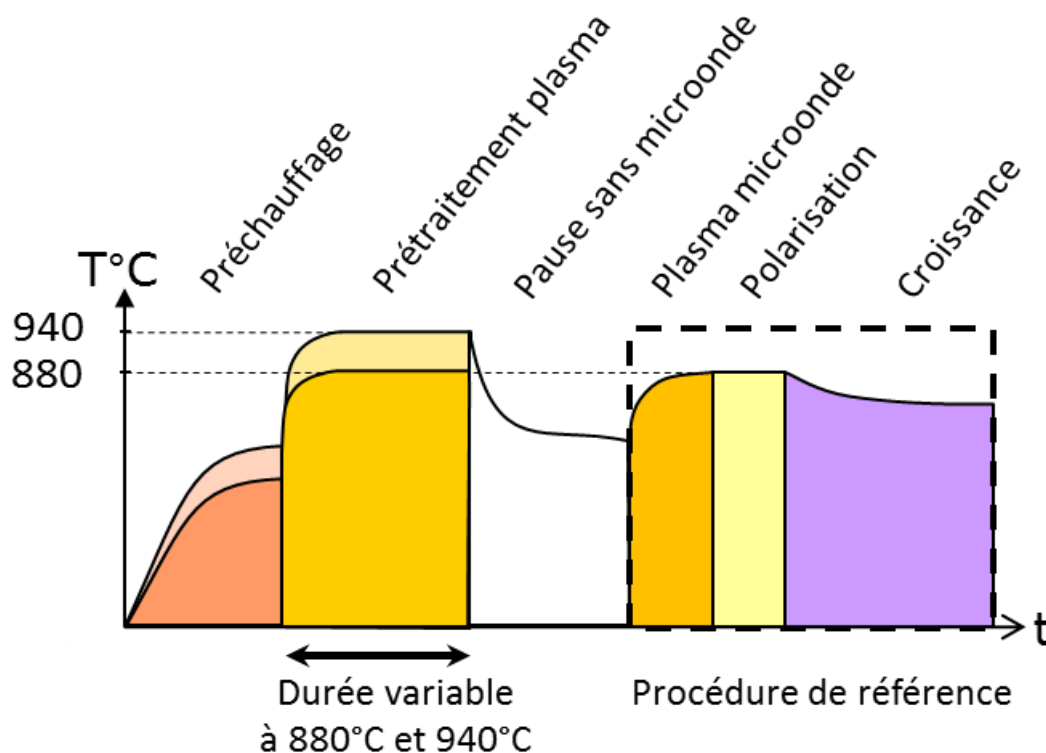


Figure 7 Evolution de la courbe de température au cours du procédé. Le prétraitement est réalisé à deux températures différentes 880 °C et 940 °C. Sa durée varie entre 1 et 90 min.

Pour chaque échantillon de cristaux isolés préparé, un second est réalisé dans les mêmes conditions de prétraitement plasma (étape de préchauffage comprise) pour permettre l'analyse de l'état de surface juste après cette étape. Ces échantillons sont alors refroidis sous une atmosphère de dihydrogène pendant 1 h. Cette méthode permet d'éviter de mettre l'échantillon en contact avec l'air lorsqu'il est encore chaud et d'empêcher son oxydation non contrôlée.

#### IV.2.2 Influence de la durée du prétraitement sur le dépôt de diamant

L'influence de la durée du prétraitement sur la densité des cristaux diamant et le taux d'épitaxie sont étudiés pour les deux séries (cf. Figure IV-8). Nous constatons que le taux d'épitaxie est particulièrement élevé pour l'ensemble des échantillons et qu'il le reste quelle que soit la durée (entre 40 et 45 %).

En revanche, une même évolution très significative de la densité est observée pour les deux températures de traitement. La densité augmente lorsque l'on prolonge la durée du prétraitement. Elle devient optimale après 20 min, puis chute à nouveau pour des durées plus importantes. Pour le traitement à 940°C, la densité est multipliée par 10 entre 2 et 20 min, atteignant ainsi  $4,8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Pour le procédé à 880°C, la densité obtenue après 20 min de



traitement est plus importante encore. Elle est de  $8,2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$  pour seulement 45 s de polarisation.

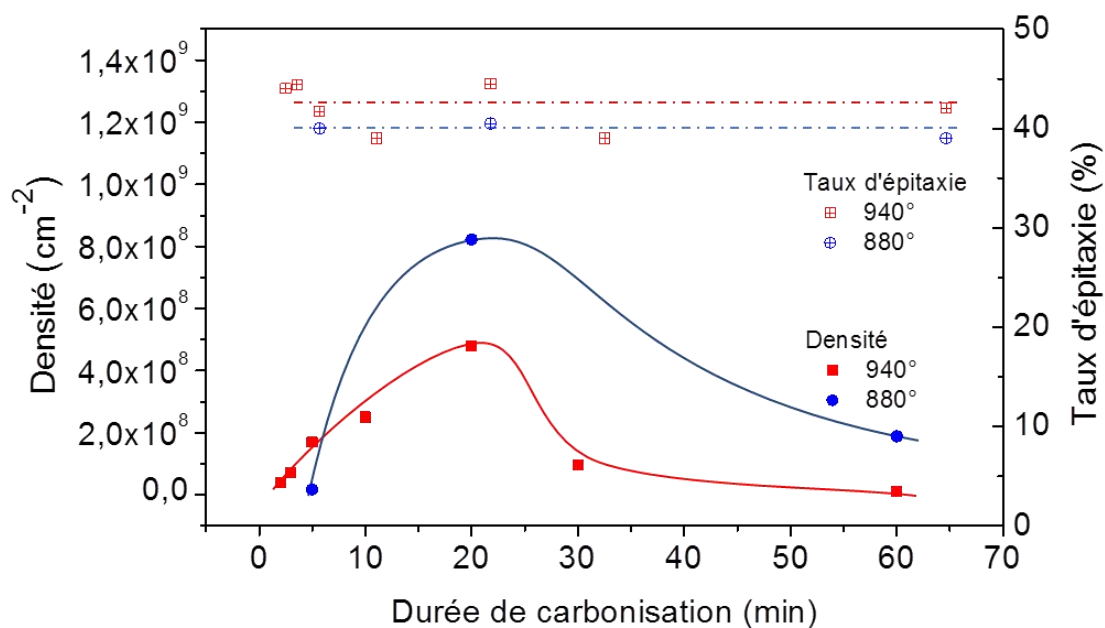


Figure IV-8 Evolution de la densité de cristaux et du taux d'épitaxie pour des durées croissantes de prétraitement et pour 880 et 940 °C

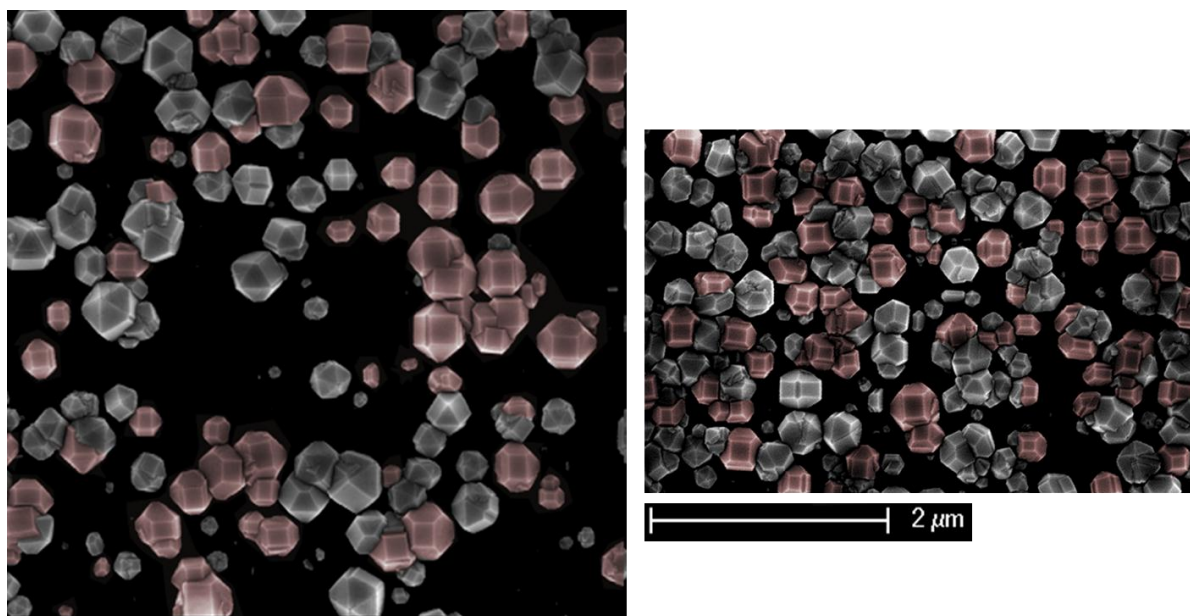


Figure IV-9 Distribution de cristaux diamant obtenus à 1 mm du bord de l'échantillon après un prétraitement de 20 min à 1 % de méthane. La température était de 940 °C à gauche et de 840 °C à droite. Les deux images sont à la même échelle.

Nos travaux sur les conditions de polarisation au chapitre précédent, nous avaient permis d'augmenter significativement le taux d'épitaxie. Ce progrès cependant entraînait une diminution importante de la densité de germes. Les présents travaux sur l'ajustement de la



durée du prétraitement en revanche, permettent d'améliorer considérablement cette densité tout en conservant un très bon taux d'épitaixie (cf. Figure IV-9). Un bon taux d'épitaixie et une bonne densité peuvent donc être obtenus simultanément.

La suite des travaux vise à étudier l'origine de cette variation de la densité à taux d'épitaixie constant.

### *IV.2.3 Transformation de la surface pendant le prétraitement plasma*

L'étude précédente montre que le prétraitement a un impact favorable pour la germination tant qu'il n'excède pas 20 min. Au-delà de cette durée la densité diminue à nouveau. Cette observation ne peut provenir que d'une transformation de la surface intervenant lors du prétraitement plasma.

Afin d'identifier cette transformation, des échantillons sont caractérisés juste après le prétraitement par attaques acides, XPS, RHEED, et AFM.

#### a) Réaction de la surface aux attaques chimiques (série 940 °C)

Un mélange fluoro-nitrique, HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (20%/35%/45%), est utilisé ici pour révéler l'évolution de l'état de la surface (celui-ci est plus concentré que pour l'étude présentée au paragraphe III.1.2c). Une goutte du mélange est déposée sur des échantillons ayant subi un prétraitement de 2, 10, 30 et 40 min. Après 30 s d'attaque acide, les échantillons sont rincés à l'eau.

Les figures d'attaques sur les échantillons prétraités par plasma pendant 2 et 10 min diffèrent fortement de celles obtenues après 30 et 40 min de prétraitement (cf. Figure IV-10 et Figure IV-11).

Dans le premier cas, nous constatons la présence d'une très grande densité de puits de 1 µm de diamètre (en gris à l'image). Ceux-ci ont une forme de pyramide inversée, ce qui montre que l'attaque acide se fait selon des directions privilégiées. La coalescence des puits entraîne la formation d'un joint qui apparaît en blanc sur les micrographies.

Les échantillons ayant subi un prétraitement plasma plus long, forment des puits d'un plus grand diamètre (10 µm). L'attaque est plus isotrope à l'intérieur des puits. Des portions de couche de carbure (en noir) restent intactes entre les puits. Au bord de certains puits, des fragments de cette couche sont autosupportés (en gris sombre). Ces deux dernières observations suggèrent que la couche carbonisée est plus inerte vis-à-vis de l'attaque acide dans ce cas.

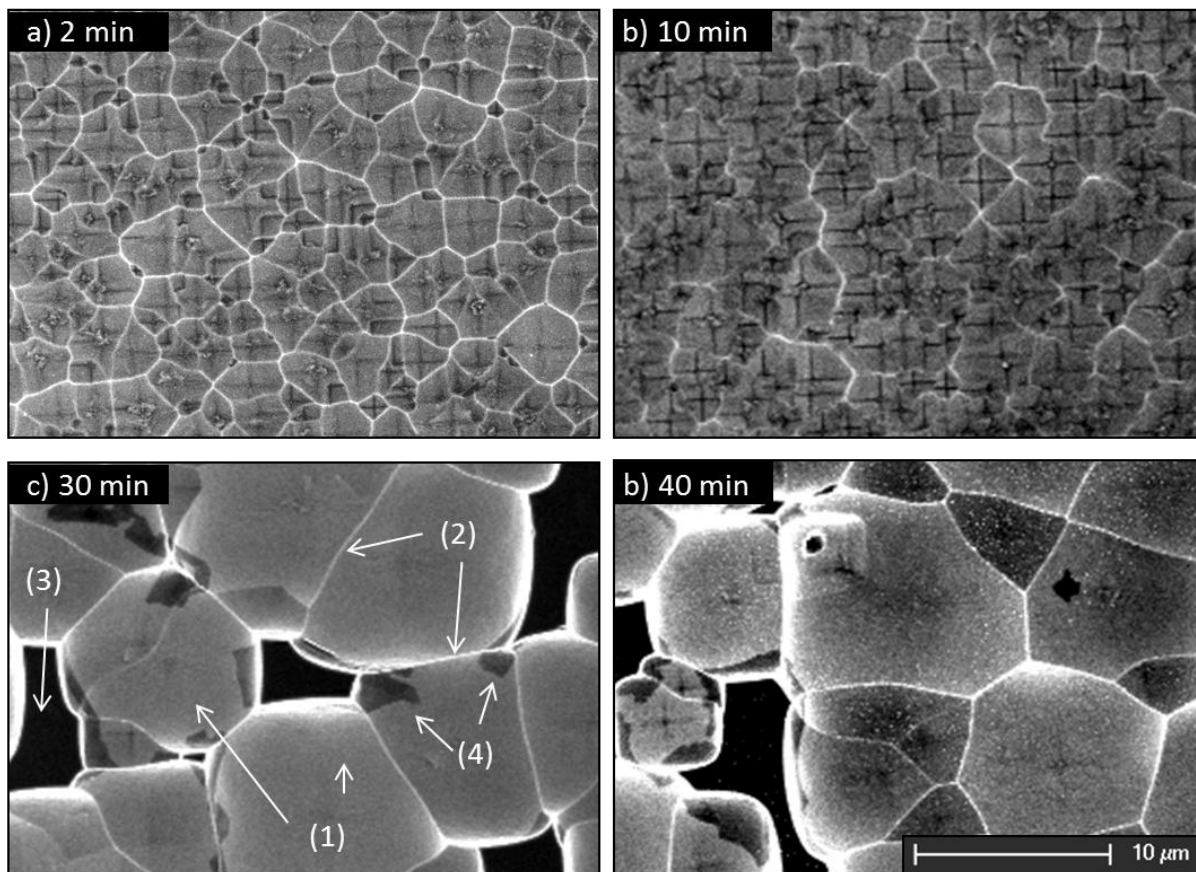


Figure IV-10 Micrographies MEB des figures d'attaques obtenues avec un mélange HF/HNO<sub>3</sub> sur des échantillons soumis à des prétraitements à 940°C d'une durée de 2, 10, 30, et 40 min. (1) En gris, les régions attaquées sous la forme de puits. (2) En blanc, les joints délimitant deux puits. (3) En noir, les fragments de films carbonés intacts. (4) En gris sombre, fragments de films de carbure autosupportés.

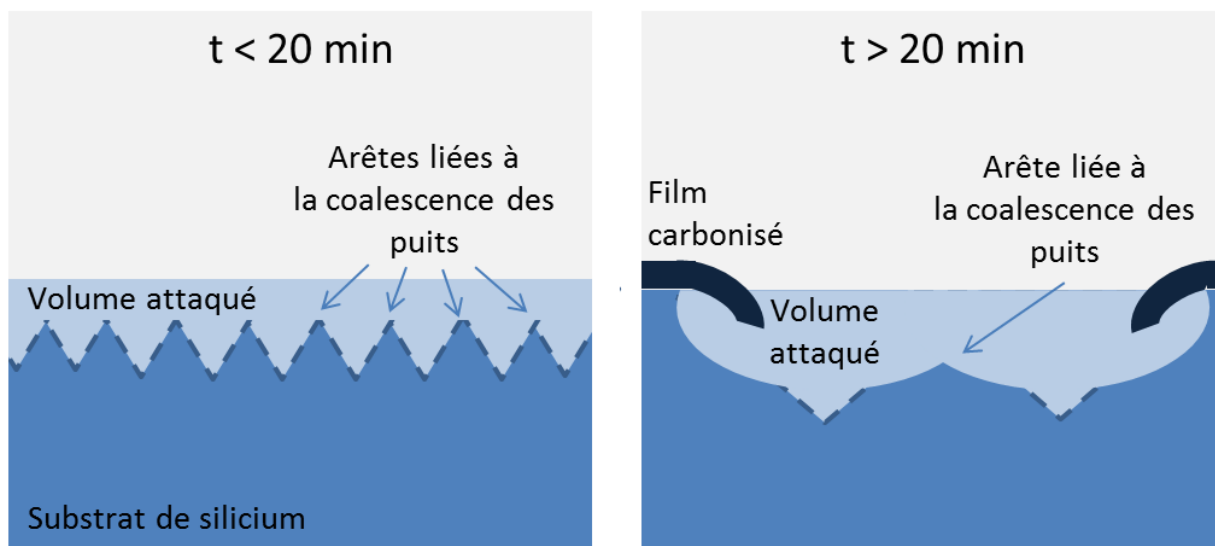


Figure IV-11 Représentation des figures d'attaque. Pour une durée de prétraitement plasma inférieure à 20 min à gauche, pour une durée supérieure à droite.

Cette étude confirme un changement de propriétés de la couche carbonisée au cours du prétraitement plasma. Comme observé lors de l'étude précédente sur la densité de germination, un seuil est ici atteint autour de 20 min de prétraitement.

## b) Analyses chimiques par XPS

L'étude suivante permet d'évaluer par XPS l'évolution de la composition chimique de la couche carbonisée. Les séries d'échantillons préparées à 880 °C et celles obtenues à 940 °C ont été analysées séparément.

### *i. Prétraitement à 880 °C*

L'analyse des échantillons prétraités à 880 °C a été faite sur l'XPS du LCPME en collectant les électrons dans la direction normale à la surface. La profondeur d'analyse est donc d'environ 10 nm. La Figure IV-12 reporte les spectres des échantillons prétraités 5, 20, et 60 min.

Quelle que soit la région du spectre, les courbes sont pratiquement superposables et les pics peuvent être identifiés de la même manière que proposée au paragraphe IV.1.1-b). La proportion de carbone détectée augmente légèrement entre 20 et 60 min, passant de 49 à 52%. Cette évolution ne paraît pas significative cependant et pourrait provenir des incertitudes liées au traitement des données, notamment à la soustraction de la base du pic. En effet, même si le pic C-Si apparaît plus intense après 60 min, le rapport  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si}}$  ne varie pas dans la région Si 2p, ce qui traduit une épaisseur constante de la couche de carbure de silicium.

Par conséquent, aucune évolution de la composition chimique n'est détectée pour cette série d'échantillons.

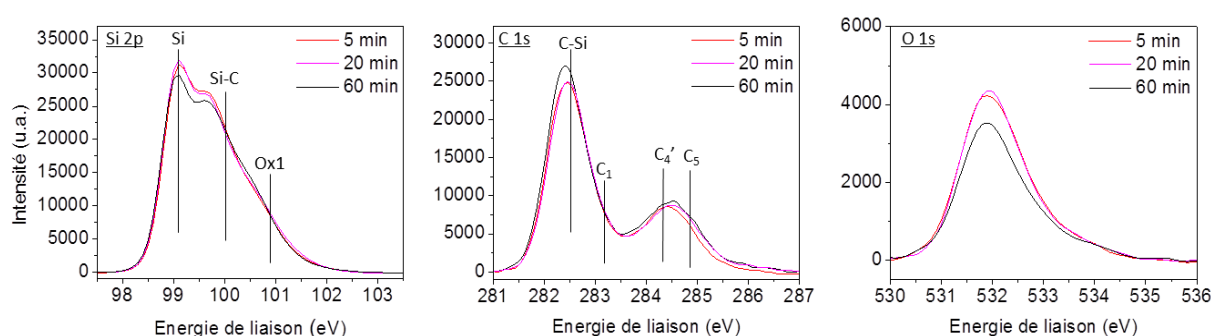


Figure IV-12 Spectres XPS d'échantillons prétraités à 1% de méthane à 880 °C.

### *ii. Prétraitement à 940 °C*

Les échantillons prétraités à 940 °C ont été étudiés quant à eux sur l'instrument du CEA-LIST. Deux inclinaisons de l'échantillon ont été testées afin d'obtenir une indication sur la répartition des matériaux en fonction de la profondeur. Les photoélectrons ont ainsi été collectés avec des

## Optimisation de la surface du substrat

angles de  $51^\circ$  et  $81^\circ$  par rapport à la normale à la surface. Les profondeurs d'analyses sont alors respectivement de l'ordre de 6 et 1,5 nm.

Les trois échantillons analysés ont été prétraités pendant 10, 35 et 90 min respectivement. Le premier appartient à la phase du traitement durant laquelle la densité de germination est améliorée (inférieure à 20 min), tandis que les deux autres concernent la phase durant laquelle la densité diminue.

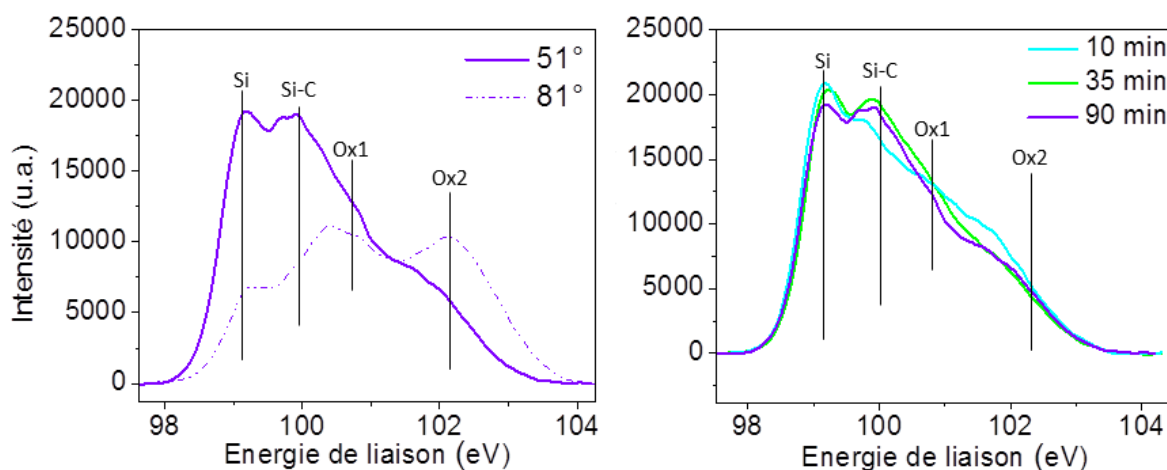


Figure IV-13 À gauche : deux spectres Si<sub>2p</sub> de l'échantillon prétraité 90 min. Chaque spectre a été acquis avec un angle de collection des électrons différent. À droite : spectres Si<sub>2p</sub> des échantillons prétraités durant 10, 35 et 90 min à 940 °C.

La Figure IV-13 montre le niveau de cœur Si<sub>2p</sub>. Comme sur les échantillons prétraités à 880°C, nous constatons la présence des composantes silicium pur Si, carbure de silicium Si-C et oxycarbures Ox1. À ces pics, s'ajoute la composante oxycarbures Ox2, située à 102,2 eV. Également observée sur la série d'échantillons « Polarisation », cette composante provient du séjour à l'air particulièrement prolongé de ces échantillons (*cf.* III.2.2b)i). Celui-ci était ici de 7 mois, tandis qu'il était seulement de quelques heures pour les échantillons prétraités à 880 °C.

À gauche de la figure sont comparés des spectres obtenus pour deux inclinaisons de l'échantillon prétraité 90 min. L'analyse à  $81^\circ$  concerne d'avantage l'extrême-surface. Le pic du silicium élémentaire y est plus atténué qu'à  $51^\circ$ , car recouvert par les autres matériaux. L'émission liée au carbure silicium y est moins fortement atténuée puisqu'il recouvre le silicium. En revanche, l'émission associée aux oxycarbures Ox2 prend une part beaucoup plus importante dans le spectre à  $81^\circ$  qu'à  $51^\circ$ . Ces oxycarbures constituent donc une seconde couche qui recouvre celle de carbure de silicium. Cette observation confirme l'hypothèse d'une oxydation hors réacteur pendant le séjour à l'air.

La partie droite de la Figure IV-13 présente les spectres Si<sub>2p</sub> obtenus avec un angle de  $51^\circ$ , après 10, 35 et 90 min de prétraitement. Aucune évolution significative n'est décelable entre 35

et 90 min. Entre 10 et 35 min en revanche, l'émission du carbure de silicium augmente légèrement par rapport aux autres composantes. Ainsi, le rapport  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si}}$  passe de 0,77 à 1,11. En considérant une répartition par couches des matériaux, cette variation du rapport correspondrait à une augmentation de l'épaisseur équivalente du carbure de silicium. Celle-ci passerait de 1,1 après 10 min de prétraitement à 1,4 nm après 35 min. Bien que cette mesure dépende fortement des choix retenus pour la modélisation, l'évolution est significative.

### ***iii. Transformations chimiques pendant le prétraitement***

Quelle que soit la température du traitement, il semble que l'essentiel de la couche de carbure se forme très rapidement dès le démarrage du plasma microonde, avant de se stabiliser. Cette rapide carbonisation est obtenue malgré la présence de la couche d'oxyde natif recouvrant le silicium au départ du procédé.

Pour le prétraitement à 880 °C en particulier, aucune évolution chimique n'est détectable entre 5 et 90 min de prétraitement par plasma microonde. La désoxydation et la formation de la couche se sont donc faites en moins de 5 min. Cette durée de stabilisation est du même ordre que celle observée par Arnault et al. [Arnault08]. À 940 °C en revanche, il semble qu'il y ait un léger accroissement de la proportion de carbure entre 10 et 35 min, avant stabilisation. L'augmentation de la température peut provoquer une meilleure diffusion du silicium à travers la couche carbonisée et permettre cet épaissement apparent [Ferro96]. Cette première phase d'épaississement pourrait expliquer le changement de morphologie des figures d'attaque lors de la caractérisation des échantillons prétraités à 940 °C par une solution d'acide HF/HNO<sub>3</sub>.

Cependant, même si le procédé à 940 °C semble engendrer une légère transformation chimique de la surface au cours du traitement, l'évolution de la densité de diamant pour une augmentation de la durée du traitement reste similaire à celle obtenue avec le traitement à 880 °C. Or dans ce dernier cas aucune évolution chimique n'est détectée. Par conséquent, l'amélioration de la densité observée ne provient pas des transformations chimiques de la surface.

#### **c) Evolution de la morphologie de surface**

La morphologie de surface de deux échantillons prétraités 20 et 60 min à 940°C est comparée à celle d'un autre prétraité 60 min à 880°C.

## Optimisation de la surface du substrat

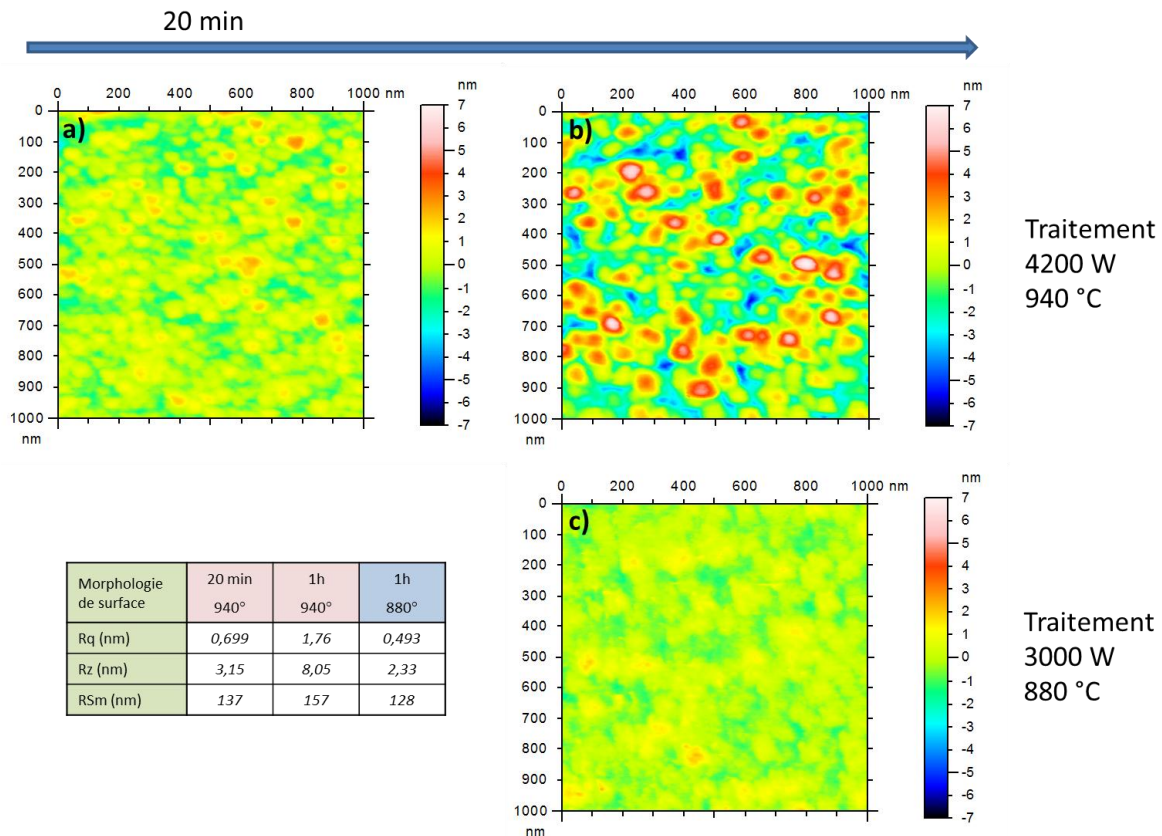


Figure IV-14 Images AFM de deux échantillons prétraités 20 (a) et 60 min (b) à 940 °C comparées à celle d'un échantillon prétraité 60 min à 880 °C (c). Un tableau présente les paramètres de surface calculés pour chaque échantillon.

La mesure est réalisée chaque fois à 1 mm du bord avec un microscope à force atomique (AFM) en mode tapping. Le traitement des images et la définition des paramètres utilisés pour décrire la surface sont détaillés au paragraphe II.2.4. Concrètement, la hauteur maximale de profil  $R_z$  donne une bonne idée de la hauteur des principales aspérités, tandis que la largeur des éléments  $R_{Sm}$  quantifie la taille de leur base.

La Figure IV-14 montre une augmentation progressive de la rugosité lors du traitement à 940 °C. Alors que les aspérités ne mesurent que de 3 nm de haut après 20 min (a), elles atteignent 8 nm après une heure (b). La largeur des éléments est de l'ordre de 140 nm et augmente légèrement avec la hauteur des aspérités. Le rapport hauteur sur largeur des aspérités est donc très faible dans les deux cas, cependant l'évolution est significative.

En revanche, l'augmentation de la rugosité est bien plus lente à 880 °C. En effet, la hauteur des principales aspérités est seulement de l'ordre de 2 nm après 1 h de traitement. Elle est donc plus faible que celle obtenue après 20 minutes de prétraitement à 940 °C.



La différence de températures obtenue avec les deux procédés a donc un impact significatif sur la cinétique du changement de morphologie de la surface. L'étude de l'évolution de la densité présentée au paragraphe IV.2.2 montre que cette différence de températures n'a en revanche pas une grande influence sur la durée de traitement nécessaire pour obtenir la densité de germes maximale. Par conséquent, l'évolution de la morphologie de surface n'est pas le paramètre responsable de l'évolution de la densité de germes diamant.

#### d) Evolution structurale du carbure de silicium

Les clichés RHEED correspondant aux échantillons prétraités à 880 °C et 940 °C ont été obtenus directement après le traitement et sans remise à l'air.

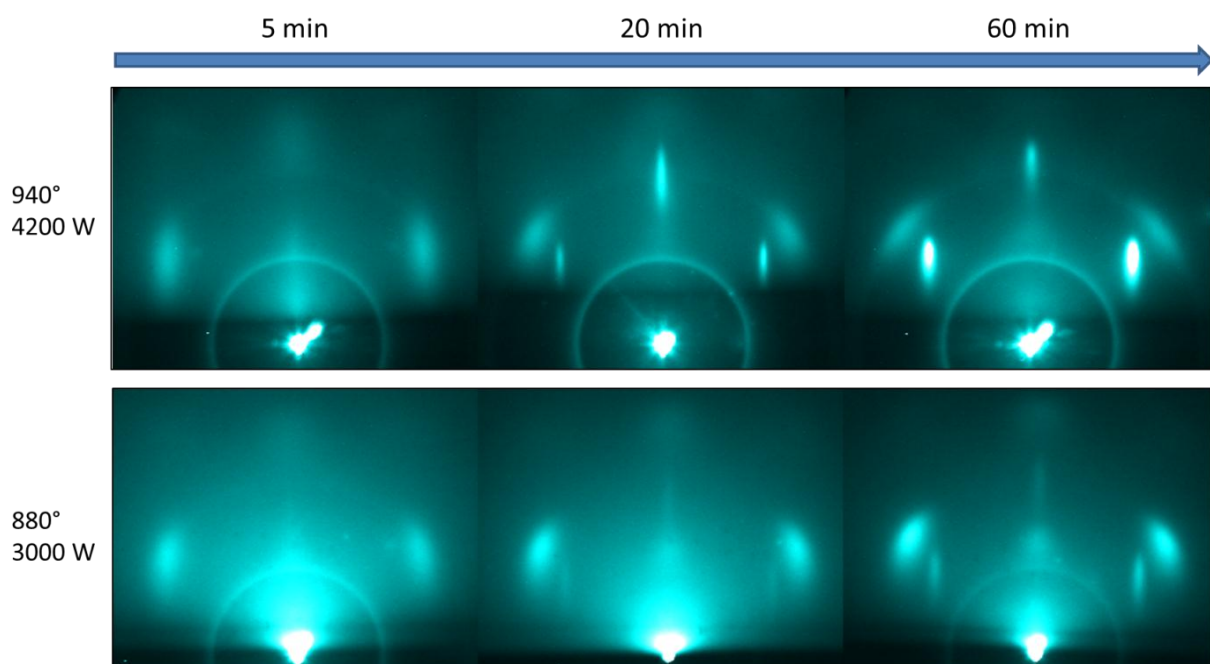


Figure IV-15 Evolution de la figure de diffraction après des prétraitements à 880 et 940°C.

La Figure IV-15 montre l'évolution des clichés de diffraction pour des durées de traitement de 5, 20 et 60 min. On observe une évolution de la figure de diffraction similaire à celle observée pendant la polarisation, mais beaucoup plus lente.

Comme déjà observé, les taches de diffraction  $\{220\}$  du carbure de silicium sont beaucoup plus larges que les taches de silicium. Pour les temps de traitement très courts, les taches sont étalées verticalement, ce qui provient de la faible rugosité de l'échantillon à ce stade. L'étalement vertical diminue au cours du prétraitement avec l'augmentation de la rugosité. Cette diminution est plus accélérée à 940 °C, ce qui est cohérent avec les observations AFM qui montrent à cette température une augmentation plus rapide de la rugosité.

## Optimisation de la surface du substrat

Après une heure de prétraitement à 880 °C, la morphologie des taches {220} obtenue est très différente de celle observée à 940 °C pour la même durée. Dans ce dernier cas, les taches ont en effet une forme en arc de cercle beaucoup plus marquée, qui est associée à l'apparition d'une mosaïcité du carbure de silicium. Elle peut provenir de déformations locales du matériau engendrées par le développement particulièrement important des aspérités sur cet échantillon.

Par ailleurs, comme pendant la polarisation (*cf.* paragraphe III.2.2c)), les taches de diffraction {220} remontent au fur et à mesure du prétraitement. Il existe donc ici une évolution de la structure de surface du carbure de silicium qui est similaire à celle observée lors de la polarisation mais beaucoup plus lente. Celle-ci consiste en une diminution progressive de l'écart entre les plans atomiques parallèles à la surface. Etant donné la faible profondeur d'analyse du RHEED, cette variation ne concerne probablement que quelques plans atomiques près de la surface.

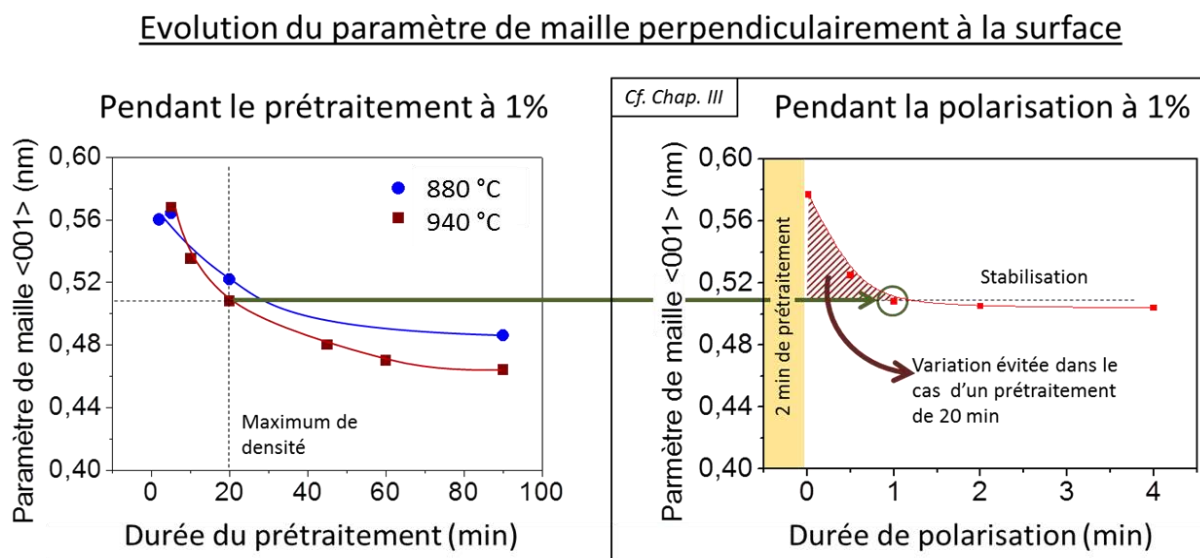


Figure IV-16 À gauche, évolution du paramètre de maille du carbure de silicium dans la direction normale à la surface pendant le prétraitement. À droite, le résultat obtenu précédemment au paragraphe III.2.2c) pendant l'étape de polarisation à 1 % après 2 min de prétraitement.

Le graphique à gauche de la Figure IV-16, montre l'évolution du paramètre de maille correspondant à l'écart mesuré. Ainsi en début de prétraitement, la maille se trouve très étirée. Le paramètre de maille dans la direction normale à la surface est 30 % supérieur à la valeur habituelle [Bind77]. Puis, progressivement, une relaxation du cristal s'opère. Celle-ci n'est toutefois pas complète car l'écart entre les plans finit par ne plus trop évoluer. Le prétraitement à 940 °C permet cependant une relaxation plus importante sur 90 min que celui à 880 °C (relaxation de 40 % à 940 °C contre 23 % à 880 °C).

Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas corrélation entre la taille des aspérités et le paramètre de maille mesuré. Bien que la rugosité mesurée à l'AFM soit plus importante après



20 min de prétraitement à 940 °C qu'après 1h à 880 °C, la relaxation est moins avancée dans ce dernier cas. Le phénomène de relaxation n'est donc pas lié à l'augmentation de la rugosité de surface.

Il est ici utile de comparer ces résultats avec ceux obtenus au chapitre précédent lors de l'étude de l'influence de la durée de l'étape de polarisation (*cf.* paragraphe III.2.2c)). Le graphique à droite de la Figure IV-16 représente l'évolution du paramètre de maille qui avait été observé pour une polarisation à 1 % de méthane, après un prétraitement de 2 min. Comme dans le cas présent, la maille est très déformée au début de la polarisation, puis se relaxe rapidement avant de se stabiliser à une valeur de 0,51 nm en approximativement 1 min. Or nous constatons sur le graphique de gauche qu'après 20 min de prétraitement, c'est-à-dire dans le cas le plus favorable à la germination du diamant, le paramètre de maille est très proche de cette valeur. Par conséquent, si l'on fait précéder la polarisation par un prétraitement de 20 min, nous ne devrions plus avoir le brusque changement de structure observé avec un prétraitement de 2 min seulement. La transformation de surface associée se fait donc dans ce cas pendant le prétraitement et non plus en même temps que la formation des germes diamant. Ainsi donc, le changement de structure du carbure de silicium pendant l'étape de polarisation devrait être d'autant moins important que la durée de prétraitement se rapproche de 20 min. Cette stabilité particulière de la structure de surface dans le cas d'un prétraitement de 20 min pourrait expliquer la meilleure densité de diamant obtenue dans ce cas.

Le changement de structure de surface observé au RHEED peut avoir plusieurs causes. L'une d'elles pourrait être une réorganisation progressive des atomes du carbure de silicium de la surface grâce à l'énergie apportée par la décharge plasma. La carbonisation semble en effet se produire très rapidement lorsque le plasma est initié. La sursaturation y est donc probablement importante et pourrait entraîner la formation d'un carbure comportant un grand nombre de défauts. Ces défauts auraient pour conséquence l'étirement de la maille. Sous l'effet des traitements ces défauts disparaîtraient progressivement et la maille se relaxerait.

L'évolution observée pourrait également être associée à un changement de reconstruction de surface du carbure de silicium soumis à la décharge plasma. En effet l'étude théorique réalisée par Halicioglu [Halicioglu95] montre qu'il existe une corrélation directe entre l'espacement des derniers plans parallèles à la surface et la structure du plan terminal. Cet auteur détermine ainsi que la distance entre les quatre premières couches atomiques du carbure de silicium cubique {100} peut varier entre -50% (contraction) et +5,4 % (expansion) pour les reconstructions de surface qu'il a étudiées.

Selon cette dernière hypothèse, la stabilisation de la valeur du paramètre de maille observée pour une polarisation à 1 % de méthane pourrait correspondre à une reconstruction de surface particulière, reconstruction qui serait favorable à la germination du diamant.

### IV.3 Influence de l'orientation du substrat silicium

L'influence de l'orientation du substrat silicium sur la germination du diamant assistée par polarisation a relativement peu été étudiée. L'impact n'est cependant pas négligeable, d'après Su et al. [Su05]. La densité rapportée est bien meilleure sur silicium <100> que sur des orientations <110> et <111>. L'étude de films diamant de Bak et al. montre par ailleurs que les contraintes internes sont plus importantes lorsque le substrat est du silicium <111> que lorsqu'il s'agit d'un substrat <100> [Bak08]. D'après les auteurs, ces contraintes pourraient être associées à un désordre cristallin à l'interface des matériaux plus important dans le cas du substrat <111>.

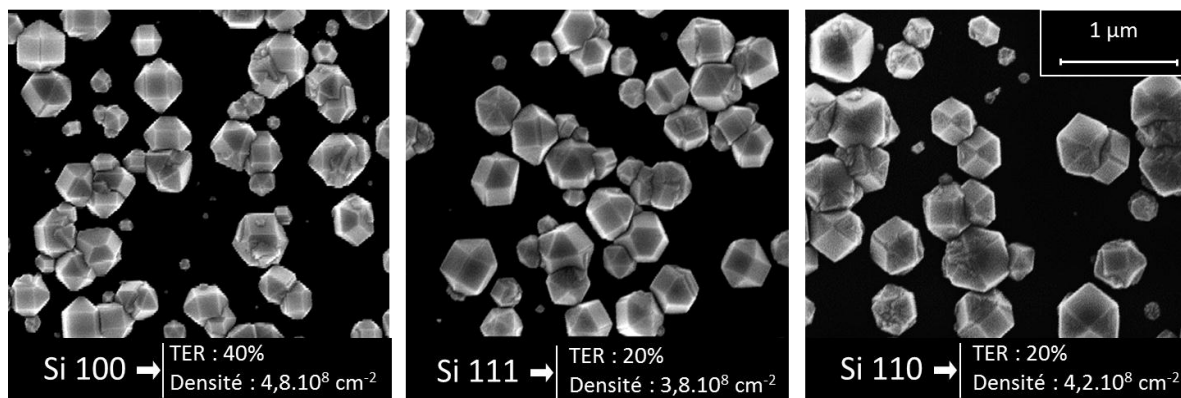


Figure IV-17 Distributions de cristaux isolés obtenus après germination assistée par polarisation sur des substrats silicium orientés <100>, <110> et <111>. Les taux d'épitaxie et densités mesurés à 1 mm du bord sont également reportés sur les micrographies.

Le procédé utilisé pour cette étude est proche de celui décrit au paragraphe III.2.1a) avec cependant une étape de prétraitement prolongée à 20 min. La durée de l'étape de polarisation quant à elle est fixée à 60 s, tandis que la croissance CVD est appliquée pendant 1h. La concentration de méthane choisie pour les étapes de prétraitement et de polarisation est de 2%, puis elle est ramenée à 1% pour l'étape de croissance CVD. Nous avons par ailleurs vérifié au RHEED la présence après le prétraitement d'une couche de carbure de silicium en hétéroépitaxie pour chacune des orientations étudiées.

Les distributions de cristaux isolés obtenus sur silicium orienté <100>, <110> et <111> sont présentées sur la Figure IV-17. Même si la densité obtenue est légèrement plus importante pour l'échantillon <100>, cet écart ne semble pas très significatif. Le changement d'orientation du substrat dans nos conditions de traitement, n'a donc pas tout à fait les mêmes effets que pour Su et al. Cependant, comme ils le suggèrent eux-mêmes, l'écart de densité qu'ils ont observé peut provenir du plasma dihydrogène utilisé juste avant la polarisation. Son impact sur la surface peut être différent selon l'orientation du silicium et avoir des conséquences sur la germination du diamant.

Dans le cas de notre expérience, le changement d'orientation du substrat a une conséquence sur l'hétéroépitaxie. Comme attendu pour le silicium  $\langle 100 \rangle$ , le taux d'épitaxie des cristaux est de 40 %. Il devient par contre deux fois moins important dans le cas des substrats  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . Le silicium  $\langle 100 \rangle$  est donc bien plus intéressant pour l'épitaxie du diamant.

Il est difficile cependant d'en expliquer la raison. Il est possible que l'écart à la cohérence entre le carbure de silicium et le diamant soit plus intéressant dans le cas d'une face  $\langle 100 \rangle$ . Mais l'amélioration peut également provenir d'une meilleure hétéroépitaxie du carbure de silicium sur le substrat.

#### IV.4 Germination sur carbure de silicium monocristallin

Dans le cas d'échantillons silicium prétraités par plasma, la couche de carbure formée est de l'ordre du nanomètre. Dans ces conditions, le paragraphe III.2.1a) montre que l'augmentation de la durée de l'étape de polarisation de notre procédé entraîne une diminution du taux d'épitaxie. Ceci semblait notamment provenir d'une érosion de la couche de carbure sous l'effet du bombardement ionique. Supposant que cette sensibilité du film de carbure provient en partie de son extrême finesse et de sa faible qualité cristalline, nous souhaitons étudier la germination sur une couche de carbure de silicium aux caractéristiques différentes.

Dans cette optique, l'expérience suivante s'intéresse à l'influence de la durée de l'étape de polarisation pour une couche de carbure de silicium cubique bien plus épaisse, de l'ordre du micromètre, et ayant une meilleure qualité cristalline.

Le carbure de silicium utilisé pour notre expérience a été réalisé au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de Lyon par Gabriel Ferro à partir d'un substrat de silicium  $\langle 100 \rangle$ . Il s'agit d'un procédé de CVD thermique en deux étapes. Une première couche de carbure de silicium de quelques nanomètres est formée à 1150 °C dans un mélange de propane et de dihydrogène à pression atmosphérique. À cette température le propane se dissocie et réagit avec le silicium. L'épaississement et l'amélioration de la qualité cristalline sont ensuite réalisés à 1350°C par l'addition de silane au mélange gazeux.

La caractérisation de l'état de surface de l'échantillon est présentée sur la Figure IV-19. L'image MEB à gauche montre une surface relativement plane avec des lignes sombres orientées selon les directions  $\langle 100 \rangle$  du cristal. Il pourrait s'agir de domaines d'antiphase. La diffraction 2D obtenue au RHEED enseigne quant à elle que la surface est plane également à l'échelle atomique, probablement organisée en terrasses. Les raies du carbure de silicium sont ici relativement minces comparées aux taches obtenues après carbonisation du silicium. La qualité cristalline du carbure est donc bien meilleure ici. Aucun autre matériau cristallin n'est détecté.

## Optimisation de la surface du substrat

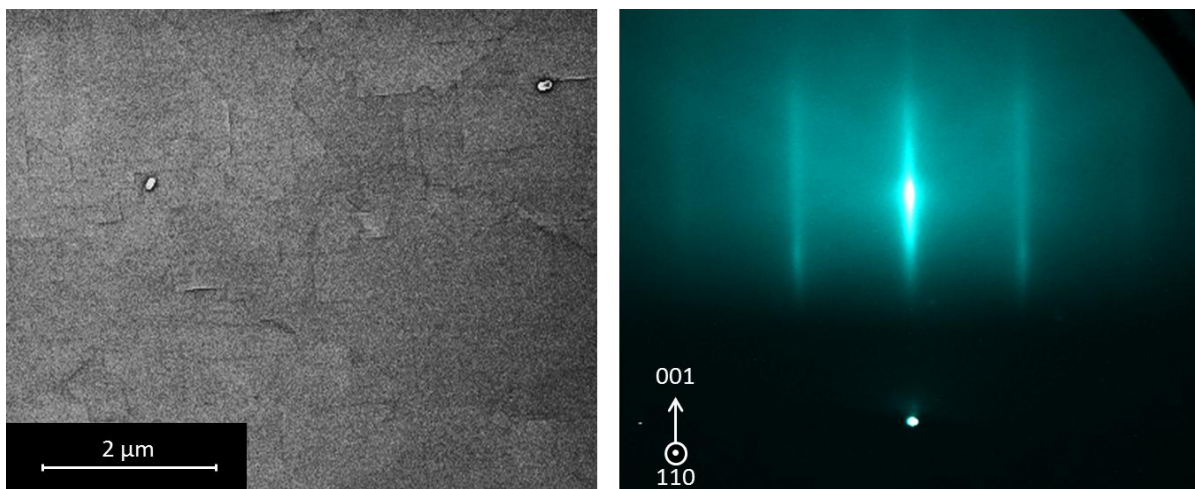


Figure IV-18 : Caractérisation du substrat SiC épais : à gauche MEB en haute résolution, à droite RHEED avec le faisceau pratiquement parallèle à la direction  $\langle 110 \rangle$  du substrat.

La couche de 3C-SiC est découpée ensuite avec son substrat de silicium en trois morceaux de  $10 \times 10$  mm. Le diamant est déposé sur chacun d'entre eux au moyen du même procédé qu'au paragraphe précédent (polarisation à 2 % de méthane, les autres étapes à 1%). Les durées du prétraitement plasma et de l'étape de croissance MPCVD sont respectivement de 20 min et 1 h. Pour étudier l'évolution de la germination, nous avons utilisé des durées de l'étape de polarisation de 30 s, 1 min et 2 min.

La Figure IV-19 montre les distributions de cristaux obtenues après croissance pour les trois échantillons. Les densités et taux d'épitaxie présentés sur la figure sont mesurés à 1 mm du bord de l'échantillon.

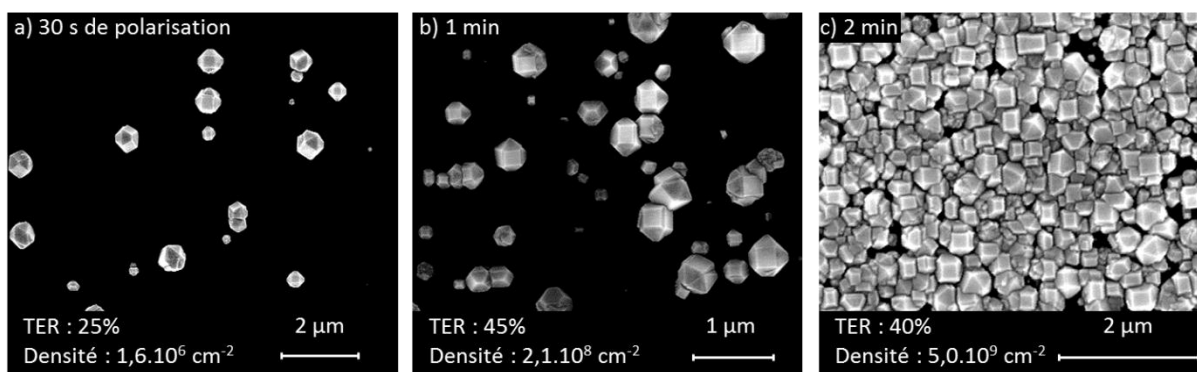


Figure IV-19 : Germination sur substrat 3C-SiC épais : étape de polarisation à 2% de méthane et 110 V pendant 30 s (a), 1min (b) et 2 min.

Nous constatons qu'entre 30 s (a) et 60 s (b) de polarisation, le taux d'épitaxie augmente, passant de 25 % à 45 %. Ainsi, une prolongation de la durée de l'étape de polarisation permet d'augmenter à la fois la densité de germes et le taux d'épitaxie. On observe donc la tendance opposée à celle est observée sur substrat silicium prétraité.

Après 2 min de polarisation de l'échantillon de carbure de silicium épais, la densité est telle que les cristaux diamant se rejoignent par endroit. La répartition du dépôt, n'est cependant pas uniforme. Les images MEB de la Figure IV-20 montrent en effet l'existence de domaines où les cristaux sont juxtaposés les uns par rapport aux autres. Entre ces domaines, le diamant est présent sous la forme de cristaux isolés répartis de façon homogène. Il semble donc qu'il y ait deux modes de germination parallèles. Au sein des domaines, les cristaux sont assez bien orientés. Ainsi, dans certaines régions, le taux d'épithaxie approche 40 %. Mais il semble que la coalescence des cristaux entraîne une dégradation de l'orientation, peut-être à cause des paramètres de l'étape de croissance qui ne sont pas appropriés à une densité aussi importante.

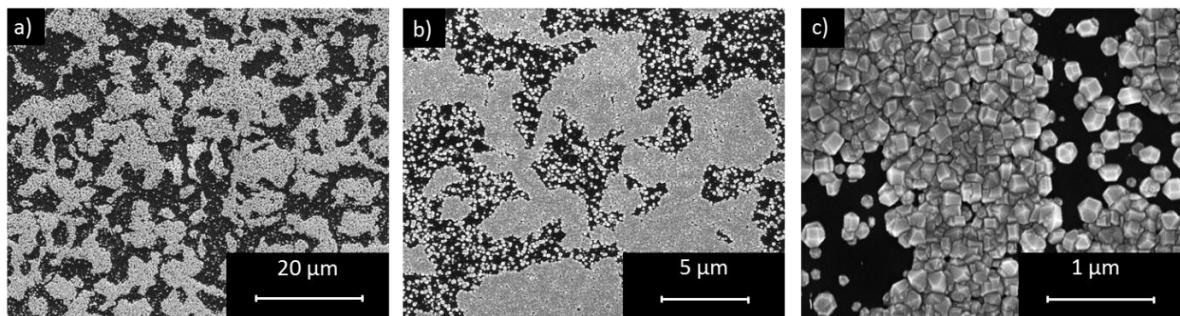


Figure IV-20 : Observation au MEB d'un régime de germination sous forme de domaines après 2 min de polarisation.

L'obtention de films hautement orientés sur substrats de carbure de silicium a été rapportée par plusieurs équipes [Suesada95, Kawarada97], mais aucune n'a mentionné de germination par domaines. Dans le cas des observations rapportées par Suesada et al. par exemple, les germes diamant se forment par-dessus des protubérances de carbure silicium qui se forment elles-mêmes pendant le traitement.

La germination par domaines, observée dans notre cas, rappelle celle obtenue dans le cas de dépôt sur iridium [Hoffman09, Golding04, Schreck03]. Cependant, contrairement à ce qui est observé pour le silicium et le carbure de silicium, les germes diamant sur iridium n'ont pas une croissance 3D pendant l'étape de polarisation. Ils semblent conserver une taille subnanométrique pendant cette étape et une couche de carbone amorphe les recouvre [Brescia08].

En résumé, la procédure de germination développée tout au long de cette thèse sur substrat silicium permet également d'obtenir une hétéroépithaxie intéressante sur une couche de carbure épaisse préparée *ex situ*. Des taux d'épithaxie élevés de l'ordre de 40-45 % sont obtenus avec une densité très élevée par endroit, environ  $5.10^9 \text{cm}^{-2}$  après 2 min de polarisation. Ces résultats sont très prometteurs.

Cependant, le mode de germination ici est fortement différent de celui obtenu sur silicium carbonisé. La diminution du taux d'épithaxie avec la durée de polarisation ne semble pas se produire. Par conséquent, celle observée dans les mêmes conditions sur silicium carbonisé, ne provient pas d'une croissance défectueuse des germes diamant pendant la polarisation, mais plutôt d'une détérioration de la couche de carbure. Néanmoins dans le cas du carbure de silicium préparé avec du silane, il est possible que la surface subisse également une forme de détérioration pendant la polarisation. En effet, l'existence de régions moins peuplées en cristaux pourrait être le résultat d'un décapage hétérogène de la surface.

### IV.5 Conclusion

La difficulté pour améliorer à la fois le taux d'épithaxie et la densité de cristaux par une optimisation des conditions de polarisation semble provenir notamment d'une certaine instabilité de la surface du substrat. Par conséquent, nous avons cherché dans cette partie à mieux adapter le substrat à la germination du diamant, soit par un traitement *in situ* du silicium avant l'étape de polarisation, soit en utilisant des substrats aux caractéristiques différentes.

Il apparaît qu'un enrichissement de la surface en carbone graphitique via un prétraitement fortement concentré en méthane permet une augmentation de la densité de cristaux en épithaxie. Même si en contrepartie le taux d'épithaxie est un peu moins bon, une telle augmentation peut être mise à profit pour la réalisation de films hautement orientés par évolution sélective. De ce fait, la baisse du taux d'épithaxie n'est pas désavantageuse ici. Cette façon d'apporter du carbone n'a donc pas les mêmes conséquences qu'une augmentation de la proportion de méthane lors de la polarisation.

En revanche, l'ajustement de la durée d'un prétraitement faiblement concentré en méthane permet d'augmenter très significativement la densité de germes ( $\times 20$ ) sans modifier le taux d'épithaxie (45 %). Ainsi, pour la première fois, la densité de cristaux et le taux d'épithaxie apparaissent complètement décorrélés. Il existe une durée de prétraitement pour laquelle la densité est maximale. La transformation de surface engendrée par le prétraitement permettrait à la germination de se produire sur une surface dont la structure est plus favorable que celle obtenue juste après la carbonisation du silicium. Ce procédé est le plus intéressant que nous ayons étudié sur silicium, en vue de la production de films hautement orientés.

L'impact de ces fines modifications de la structure de surface sur la densité, nous a suggéré d'étudier la germination sur d'autres structures de surface, en changeant par exemple l'orientation cristalline du substrat. Contrairement au cas précédent, ce changement affecte davantage le taux d'épithaxie que la densité de cristaux. Ainsi pour une même densité, la surface (100) présente un taux d'épithaxie deux fois plus important que les surfaces (111) ou (110).

L'hétéroépitaxie apparaît donc plus ou moins probable selon l'orientation du silicium, mais cette dernière n'a pas nécessairement une incidence sur la densité de cristaux.

Le carbure de silicium issu de la carbonisation du silicium n'a pas une très grande qualité cristalline. Nous avons donc cherché à déposer du diamant sur un carbure monocristallin, préparé avec un procédé CVD utilisant du silane. Contrairement à ce qui est observé sur silicium carbonisé, l'allongement de la durée de polarisation n'entraîne pas une diminution de l'hétéroépitaxie du diamant. Elle permet au contraire de former des domaines dans lesquels les cristaux sont juxtaposés les uns aux autres et bien orientés. La surface entre ces domaines est en revanche peuplée de rares cristaux isolés. Ce mode de germination est inédit sur carbure de silicium et se révèle très prometteur, tant la densité obtenue est importante localement ( $5.10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) et tant le taux d'épitaxie reste élevé (40 %). Il se trouve par ailleurs que le carbure de silicium devient de plus en plus répandu en électronique et qu'il est moins coûteux que l'iridium, la référence pour l'hétéroépitaxie du silicium.

Cette partie de l'étude nous a donc permis de mieux connaître l'influence de l'état de surface du substrat sur la germination du diamant. Il a notamment été possible de faire varier indépendamment la densité de cristaux et le taux d'épitaxie. Nous avons constaté que la probabilité d'obtenir de l'hétéroépitaxie dépend fortement de l'orientation cristallographique du substrat, tandis que la densité est plutôt affectée par la structure de surface. Par ailleurs, un enrichissement en carbone peut également contribuer à augmenter la densité, y compris celle des cristaux épitaxiés. Enfin, l'utilisation d'une couche de carbure de silicium monocristallin semble offrir une surface plus stable pour la germination du diamant que la couche issue de la seule carbonisation du silicium. Il est alors possible d'obtenir des domaines où la densité de cristaux et le taux d'épitaxie sont particulièrement prometteurs.

# Conclusion générale

L'amélioration de la qualité cristalline des films préparés sur substrat silicium nécessite d'une part de favoriser l'hétéroépitaxie lors de la germination du diamant et d'autre part de réaliser une évolution sélective lors de l'épaississement du film. Cette évolution sélective a fait l'objet de nombreuses études antérieures, mais elle ne permet pas à elle seule de compenser un trop faible taux d'épitaxie. Nous nous sommes ici donc davantage intéressés à la germination du diamant, notre objectif étant d'arriver à maîtriser le taux d'épitaxie et la densité des cristaux formés.

Notre étude a consisté dans un premier temps à chercher les paramètres du procédé favorisant l'hétéroépitaxie du diamant. Puis dans un second temps à essayer d'améliorer plus finement les caractéristiques de la germination par des optimisations préalables de l'état de surface du substrat.

## ***i. Méthode***

Nos échantillons ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde (MPCVD). La germination du diamant sur le silicium est initiée par une étape de polarisation. Elle est suivie d'une phase de croissance CVD permettant aux germes de se développer et de former des cristaux de taille suffisamment importante pour être observables au MEB. Par ailleurs, la polarisation est précédée par un traitement plasma que nous avons choisi d'utiliser ici pour préparer *in situ* la surface de silicium à la germination du diamant, en carbonisant sa surface par exemple.

Tout au long de nos travaux, le taux d'épitaxie et la densité de cristaux de chacun des échantillons ont été mesurés systématiquement. Parallèlement, l'évolution des propriétés physico-chimiques de la surface pendant les synthèses a fait l'objet d'une analyse approfondie afin de mieux connaître les transformations susceptibles d'influencer la germination. Un dispositif RHEED connecté au réacteur a notamment permis une analyse systématique de la structure de surface des échantillons. Une méthode a par ailleurs été développée pour suivre quantitativement les déformations du cristal en surface. La morphologie de la surface et sa composition chimique ont été mesurées par AFM et XPS respectivement. L'homogénéité de la répartition des matériaux était évaluée quant à elle par attaque acide avec un mélange fluoronitrique qui dissout le silicium mais ne réagit pas avec le carbure.



## ***ii. Carbonisation préalable du substrat***

Selon les recommandations de certains auteurs [Stoner93], nous avons cherché à carboniser la surface du silicium avant la germination du diamant. Celle-ci se produit en présence de méthane lors du prétraitement plasma. Elle aboutit à la formation d'une couche de conversion d'environ 1 nm d'épaisseur, homogène sur l'ensemble de l'échantillon et constituée de carbure de silicium cubique hétéroépitaxié au silicium.

L'analyse de la structure de surface du carbure de silicium par RHEED juste après carbonisation fait apparaître que sa maille est fortement étirée dans la direction perpendiculaire à la surface (+ 30 %). Il s'agit probablement d'un phénomène de relaxation de surface qui ne concerne que les deux ou trois premiers plans atomiques près de la surface. Ce phénomène probablement lié à une minimisation de l'enthalpie libre de surface peut provenir d'une mauvaise qualité cristalline du carbure (forte sursaturation lors de sa formation, désaccord de maille important avec le silicium), de phénomènes de chimisorption, ou encore de reconstructions de surface.

Nos expériences ont confirmé que cette carbonisation préalable est nécessaire pour l'obtention d'un taux d'épitaxie significatif. Les tentatives pour initier la germination directement sur le silicium ont abouti quant à elles à une épitaxie extrêmement restreinte voire négligeable.

## ***iii. Répartition du dépôt diamant***

Malgré une répartition homogène du carbure après le prétraitement, la formation des germes n'est pas uniforme sur l'ensemble de l'échantillon. Les cristaux apparaissent plutôt à la périphérie de l'échantillon tandis qu'un fin liseré exempt de diamant longe les bords.

Différents tests ont mis en évidence que l'étape de polarisation était responsable de cette répartition. La décharge plasma paraît plus intense près des bords de l'échantillon, au point de détériorer le carbure de silicium et d'empêcher la formation des germes diamant.

Un ajustement des paramètres de l'étape de polarisation permet cependant de contrôler la répartition du dépôt. Quelle que soit la proportion de méthane utilisée, les premiers germes sont formés dans la région située à 1 mm du bord de l'échantillon, puis la germination s'étend progressivement vers le centre de l'échantillon. Cet étalement est beaucoup plus rapide lorsque la concentration de méthane utilisée est importante (5 %). Dans ces conditions le gradient de densité est donc plus faible. Il est alors possible d'obtenir une répartition assez homogène sur tout l'échantillon.

## Conclusion générale

Ces observations nous ont conduits à choisir la région située à 1 mm du bord pour l'étude des caractéristiques de la germination du diamant sur l'ensemble des échantillons élaborés durant notre travail.

### ***iv. Sites de germination latents***

Nos travaux ont par ailleurs mis en évidence l'existence de « sites de germination latents », qui sont certes formés pendant l'étape de polarisation, mais ne se développent pas nécessairement ensuite. La croissance de ces derniers nécessite une forte concentration de méthane et/ou une température élevée pendant quelques minutes. De telles conditions, qu'elles soient imposées en début de croissance ou une heure plus tard, entraînent une multiplication des cristaux. L'opération en revanche fait diminuer le taux d'épitaixie car la plupart des nouveaux cristaux formés sont des particules multimaclées.

L'augmentation de la température et de la concentration de méthane facilitent le développement de germes sur ces sites, mais semblent engendrer simultanément des défauts structuraux qui dégradent l'orientation des cristaux. Ces sites sont peut-être des particules de diamant particulièrement fautés ou des agrégats de carbone n'ayant pas atteint la taille critique leur permettant de croître.

Pour favoriser le développement de cristaux diamant orientés, il est donc préférable d'éviter la germination de ces sites. L'utilisation d'une faible concentration de méthane (1 %) et d'une température peu élevée (770 °C) pendant la première heure de croissance permet d'opérer une sélection des germes. Par ailleurs, la transition en température entre l'étape de polarisation et l'étape de la croissance doit être aussi brève que possible.

### ***v. Optimisation de la procédure de polarisation pour l'hétéroépitaixie***

Les conditions de l'étape de polarisation sont davantage déterminantes pour l'hétéroépitaixie du diamant. La fenêtre paramétrique est en effet très étroite. Il est cependant possible d'obtenir des taux d'épitaixie de l'ordre de 45 % en réduisant la durée de l'étape de polarisation (inférieure à la minute) et en utilisant de faibles concentrations de méthane (1 % par exemple). En revanche, le diamant se désoriente rapidement lorsqu'on augmente ces deux paramètres.

La raison principale de la diminution du taux d'épitaixie avec la durée de polarisation est probablement liée à la détérioration de la couche de carbure sous l'effet du bombardement ionique. Cette sensibilité du carbure, mise en évidence sur les bords au moyen d'une attaque fluoro-nitrique, a également des conséquences sur le reste de l'échantillon. En effet, quelle que soit la concentration en méthane, nous constatons par analyse XPS que du carbure de silicium se forme dans un premier temps, puis qu'il s'érode et que son épaisseur équivalente diminue au cours du traitement. Nous avons par ailleurs constaté par analyse Rheed une désorientation

progressive du carbure de silicium au cours de la polarisation. Celle-ci s'accroît avec la concentration de méthane et également avec la tension de polarisation. Elle pourrait donc être la conséquence des dégradations provoquées par le bombardement ionique.

L'augmentation du dépôt de carbone (observée par XPS) pour des concentrations de méthane croissantes doit également avoir une incidence sur l'orientation des cristaux. Cette augmentation traduit d'une part une accélération de la croissance des germes diamant, et d'autre part le développement de phases de carbone amorphe. Or la croissance assistée par polarisation crée des macles, forme des germes secondaires, génère de défauts structuraux susceptibles de désorienter le diamant. Le développement du carbone amorphe quant à lui rend plus probable la germination de cristaux diamant aléatoirement orientés au sein d'une telle phase. Ces deux phénomènes pourraient expliquer en grande partie la désorientation croissante des cristaux avec l'augmentation de la concentration en méthane. Néanmoins, l'utilisation d'une concentration en méthane de 1 % permet de limiter considérablement ces phénomènes.

Ces considérations permettent donc d'améliorer très significativement le taux d'épitaxie. Cependant, les conditions les plus favorables à l'hétéroépitaxie engendrent en contrepartie une densité de cristaux assez faible. La production de films diamant à partir de telles densités est plus difficile et nécessite une longue étape de croissance pour obtenir la coalescence des cristaux.

#### ***vi. Optimisation de l'état de surface de la couche carbonisée***

La détérioration de la couche de carbure au cours de la polarisation semble donc être le phénomène le plus contraignant, puisqu'il interdit tout allongement de la durée de polarisation. En revanche, il est possible d'améliorer les caractéristiques de cette couche avant la polarisation via l'étape de prétraitement.

Ainsi, l'enrichissement de l'échantillon en carbone sous la forme de graphite pendant le prétraitement a permis de multiplier par 3 la densité de cristaux. Il existe cependant une légère diminution du taux d'épitaxie (de 40 % à 30 %) mais la densité de cristaux en épitaxie augmente toutefois, ce qui peut être mis à profit par croissance sélective pour l'obtention de films hautement orientés.

L'ajustement de la durée de l'étape de carbonisation est une solution encore plus prometteuse. Il existe une durée optimale permettant d'augmenter considérablement la densité ( $\times 20$ ) sans modifier le taux d'épitaxie qui reste autour de 40-45 %. Ce dernier phénomène ne paraît pas avoir une origine chimique, ni avoir de lien avec la taille des aspérités. En revanche, il pourrait être lié à l'évolution de la structure de surface du carbure de silicium pendant le traitement. L'étude des clichés RHEED montre en effet qu'après la carbonisation, l'écart entre les plans atomiques parallèles à la surface diminue pendant les différents traitements plasma avant

## Conclusion générale

de se stabiliser. Ceci pourrait provenir d'une reconstruction de la surface, ou encore d'une modification de la chimisorption.

Tout se passe comme si l'état de surface obtenu juste après carbonisation inhibait légèrement la germination du diamant. L'utilisation d'un prétraitement d'une durée appropriée améliorerait la densité en transformant la surface de manière plus favorable à la germination.

### ***vii. Importance de la qualité cristalline du carbure de silicium***

La carbonisation du silicium permet de produire une couche de carbure de silicium en hétéroépitaxie dont la qualité cristalline est assez faible comme en témoigne la largeur des taches de diffraction au RHEED. La couche semble résulter de la juxtaposition de nanocristaux orientés. Afin d'évaluer l'importance de la qualité cristalline du carbure de silicium sur la germination du diamant, la procédure de dépôt diamant développée pour le silicium a été appliquée sur des couches de carbure de silicium monocristallin, préparées par un dépôt CVD utilisant du silane et du propane.

Le mode de germination alors obtenu est profondément différent de celui observé sur silicium carbonisé. Le taux d'épitaxie dans ce cas ne diminue pas avec la durée de polarisation et il se forme des domaines où la densité de cristaux orientés est très élevée, ce qui est très prometteur pour la réalisation de films minces hautement orientés. Entre ces zones bien délimitées, seuls quelques rares cristaux isolés se développent. La faible densité dans ces régions peut provenir d'une dégradation locale de la surface sous l'effet du bombardement ionique de l'étape de polarisation.

Ainsi la qualité cristalline du carbure pourrait déterminer le degré de résistance de sa surface aux détériorations engendrées par l'étape de polarisation. Dans le cas d'une couche de carbure de silicium formée par la seule carbonisation du silicium, la surface subit une dégradation importante mais assez homogène à l'échelle de l'échantillon du fait de sa faible qualité cristalline, tandis que pour du carbure de silicium monocristallin, la surface ne s'endommagerait que localement favorisant ainsi l'émergence de domaines.

### ***viii. Vers l'obtention de films hautement orientés***

Nos travaux nous ont donc permis de nombreuses avancées pour la production de films minces de diamant hautement orientés. Nous focalisant davantage sur les problématiques liées à la germination du diamant, nous avons réussi à déterminer les paramètres influençant la densité et l'orientation des cristaux. Néanmoins, plusieurs voies sont envisageables pour améliorer davantage la qualité de la germination.

L'orientation des cristaux diamant dépend certes de la qualité de l'hétéroépitaxie, mais également de la façon dont se développent les germes pendant les premiers instants du

traitement. Ainsi, il se forme souvent des particules multimaclées dont la morphologie est défavorable à la synthèse de films hautement orientés. Nous avons remarqué qu'une température et une concentration de méthane élevées pouvaient favoriser leur multiplication (jusqu'à 35 % *cf.* paragraphe III.3). Beaucoup de ces particules semblent pourtant en relation d'épithaxie avec le substrat. Des recherches plus approfondies dans ce domaine, pourraient donc permettre d'importants progrès.

Par ailleurs, il existe un problème de répartition du diamant sur l'échantillon. Même si à forte concentration en méthane il est aisé d'obtenir un recouvrement uniforme de l'échantillon, cela devient très difficile à faible concentration de méthane. La décharge devient alors moins homogène pendant la polarisation. Or c'est justement dans ces conditions que les meilleurs taux d'épithaxie sont obtenus. C'est même en grande partie à cause de cette contradiction qu'il a été si difficile d'obtenir un taux d'épithaxie intéressant. L'amélioration de l'homogénéité du dépôt nécessiterait donc de développer un système de porte-échantillon susceptible d'homogénéiser davantage la décharge à faible concentration de méthane.

Enfin, une des difficultés majeure dans le cas de la germination sur silicium carbonisé est la sensibilité de la couche de carbure voire son manque de stabilité pendant l'étape de polarisation. En effet, pour obtenir un bon taux d'épithaxie, cette évolution de la surface nous oblige à réduire fortement la durée de l'étape de polarisation. La densité de germes et le recouvrement de l'échantillon s'en trouvent limités. Concédonns toutefois que la détérioration de la couche de carbure n'est pas le seul phénomène nous contraignant à réduire la durée de polarisation, il se trouve que la qualité cristalline du diamant se dégrade aussi pendant cette étape. Cependant à faible concentration de méthane, la transformation de la couche de carbure est le phénomène le plus contraignant.

Une des possibilités pour mieux pallier ce problème est de rendre l'étape de polarisation moins agressive pour la couche de carbure. L'uniformisation de la double décharge devrait y contribuer en empêchant notamment un bombardement ionique trop intense sur les bords, occasionnant un décapage partiel du carbure. Un ajustement de la tension de polarisation, de la puissance microonde, ou de la température, s'il n'empêche pas la germination, peut également aider la couche à garder son intégrité. Une étape de polarisation pulsée pourrait aussi avoir un effet bénéfique en permettant peut-être au carbure de silicium de se renforcer entre chaque pulse.

L'autre possibilité envisageable est de former un film de carbure de meilleure qualité cristalline, ou du moins plus épais. Une augmentation de la température du prétraitement (1300 °C) pourrait par exemple faciliter la diffusion du silicium à travers la couche de carbure et permettrait à celle-ci de s'épaissir. Une forte augmentation de la puissance microonde ou l'addition de silane au plasma pourrait également aller dans ce sens. Enfin, il est également

## Conclusion générale

possible de produire le carbure de silicium *ex situ* avec une autre technique, comme nous y avons eu recours pour certaines expériences de cette thèse. Cette dernière méthode demande davantage de moyens, mais de bons résultats sont alors plus faciles à obtenir. Cette dernière voie paraît donc particulièrement prometteuse, d'autant plus qu'il est de plus en plus aisé de trouver du carbure de silicium monocristallin et que celui-ci est employé de plus en plus fréquemment en électronique.

En résumé, ces travaux nous ont permis d'améliorer fortement la qualité de la germination du diamant sur silicium. Nous avons appris en particulier à contrôler le taux d'épitaxie et la densité de cristaux, tout en mettant en évidence les principaux phénomènes physicochimiques qui influencent la formation des germes.

Ces recherches ont essentiellement été menées sur des substrats silicium ayant subi une carbonisation, la couche de carbure de silicium ainsi formée étant apparue nécessaire à l'hétéroépitaxie du diamant. Nous avons alors réussi à obtenir des taux d'épitaxie de l'ordre de 45 %, ce qui constitue une nette amélioration par rapport à ceux qui étaient habituellement rapportés (entre 10 et 25 %). Cette avancée provient principalement de l'utilisation d'une concentration en méthane particulièrement faible (1 %) et d'une courte durée de polarisation (45 s). Ces paramètres ont permis respectivement de mieux préserver la qualité cristalline des germes diamant et de limiter l'endommagement de la couche de carbure. Toute la difficulté a alors consisté à compenser la diminution de la densité engendrée par ces conditions. Nous y sommes parvenus à l'aide d'un prétraitement de durée appropriée qui a multiplié par 20 la densité ( $10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) sans modifier le taux d'épitaxie. Une exploitation originale des clichés RHEED nous a alors montré le lien entre ce gain et la modification de la structure de surface du carbure.

De ce fait, les progrès réalisés ici permettent d'envisager la production de films diamant plus minces et de meilleure qualité cristalline. Un défi technique reste toutefois à relever pour permettre l'élaboration de films étendus. Il s'agit de parvenir à générer à faible concentration de méthane une décharge homogène sur une grande surface. Par ailleurs, il paraît possible d'encore augmenter la densité de cristaux en améliorant davantage la qualité cristalline du carbure de silicium. C'est du moins ce que suggèrent nos expériences sur carbure de silicium monocristallin, qui présentent un mode de germination particulièrement prometteur, générant des densités bien supérieures pour un taux d'épitaxie tout aussi intéressant.

# Bibliographie

- Almaviva S, Marinelli M, Milani E, Prestopino G, Tucciarone A, Verona C, Verona-Rinati G, Angelone M, Pillon M, « Extreme UV photodetectors based on CVD single crystal diamond in a p-type/intrinsic/metal configuration », *Diamond and Related Materials*, **18** (1) 101-105 (2009)
- Arnault JC, Delclos S, Saada S, Tranchant N, Bergonzo P, « Stability of 3C-SiC surfaces under diamond growth conditions », *Journal of Applied Physics*, **101** (1) 014904 (2007a)
- Arnault JC, Saada S, Delclos S, Intiso L, Tranchant N, Polini R, Bergonzo P, « In situ study of the initial stages of diamond deposition on 3C-SiC (100) surfaces: Towards the mechanisms of diamond nucleation », *Diamond and Related Materials*, **16** (4-7) 690-694 (2007b)
- Arnault J, Saada S, Delclos S, Rocha L, Intiso L, Polini R, Hoffman A, Michaelson S, Bergonzo P, « Surface Science Contribution to the BEN Control on Si(100) and 3C-SiC(100): Towards Ultrathin Nanocrystalline Diamond Films », *Chemical Vapor Deposition*, **14** (7-8) 187-195 (2008)
- Bak GW, Fabisiak K, Klimek L, Kozanecki M, Staryga E, « Investigation of biaxial stresses in diamond films deposited on a silicon substrate by the HF CVD method », *Optical Materials*, **30** (5) 770-773 (2008)
- Barrat S, Bauer-grosse E, « Prediction of the feasibility of oriented diamond films by microwave plasma-assisted CVD », *Diamond and Related Materials*, **4** (4) 419-424 (1995)
- Barrat S, Guise A, Aouni A, Diani M, Bauer-Grosse E, « Chemical and structural transformations of silicon submitted to H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave plasmas », *Diamond and Related Materials*, **17** (4-5) 428-434 (2008)
- Barrat S, Saada S, Dieguez I, Bauer-Grosse E, « Diamond deposition by chemical vapor deposition process: Study of the bias enhanced nucleation step », *Journal of Applied Physics*, **84** (4) 1870-1880 (1998)
- Barrat S, Saada S, Thiebaut JM, Bauer-Grosse E, « Synthesis of highly oriented CVD diamond films by ultra short bias enhanced nucleation step », *Diamond and Related Materials*, **10** (9-10) 1637-1642 (2001)
- Bergman L, McClure MT, Glass JT, Nemanich RJ, « The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films », *Journal of applied physics*, **76** (5) 3020-3027 (1994)

## Bibliographie

- Bergonzo P, Bongrain A, Scorsone E, Bendali A, Rousseau L, Lissorgues G, Mailley P, Li Y, Kauffmann T, Goy F, Yvert B, Sahel JA, Picaud S, « 3D shaped mechanically flexible diamond microelectrode arrays for eye implant applications: The MEDINAS project », *IRBM*, **32** (2) 91-94 (2011)
- Bermudez VM, « Structure and Properties of Cubic Silicon Carbide (100) Surfaces: A Review », *physica status solidi (b)*, **202** (1) 447-473 (1997)
- Bernal JD, « The structure of graphite », *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*, **106** (740) 749 (1924)
- Bind J, « ICDD Grant-in-Aid », (1977)
- Bobrov K, Mayne AJ, Hoffman A, Dujardin G, « Atomic-scale desorption of hydrogen from hydrogenated diamond surfaces using the STM », *Surface Science*, **528** (1-3) 138-143 (2003)
- Bragg WH, Bragg WL, « The Structure of the Diamond », *Nature*, **91** 557-557 (1913)
- Brescia R, Schreck M, Gsell S, Fischer M, Stritzker B, « Transmission electron microscopy study of the very early stages of diamond growth on iridium », *Diamond and Related Materials*, **17** (7-10) 1045-1050 (2008)
- Brinza O, Achard J, Silva F, Bonnin X, Barroy P, Corte KD, Gicquel A, « Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime », *physica status solidi (a)*, **205** (9) 2114-2120 (2008)
- Bühler J, Prior Y, « Study of morphological behavior of single diamond crystals », *Journal of Crystal Growth*, **209** (4) 779-788 (2000)
- Bundy FP, DeVries RC, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2118-2122, Elsevier (2001)
- Bundy FP, Hall HT, Strong HM, Wentorf RH, « Man-Made Diamonds », *Nature*, **176** (4471) 51-55 (1955)
- Cerofolini GF, Galati C, Renna L, « Si 2p XPS spectrum of the hydrogen-terminated (100) surface of device-quality silicon », *Surface and Interface Analysis*, **35** (12) 968-973 (2003)
- Chavanne A, Arnault J-C, Barjon J, Arabski J, « Bias-enhanced nucleation of diamond on iridium: A comprehensive study of the first stages by sequential surface analysis », *Surface Science*, **605** (5-6) 564-569 (2011)
- Choi I-H, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Quantitative characterization of the true epitaxial ratio in the first stage of the MPCVD diamond synthesis », *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 361-364 (2003)



- Choi I-H, Weisbecker P, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Growth of highly oriented diamond films by the MPCVD technique using CO-H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> gas mixtures », *Diamond and Related Materials*, **13** (4-8) 574-580 (2004)
- Chuang ATH, Boskovic BO, Robertson J, « Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition », *Diamond and Related Materials*, **15** (4-8) 1103-1106 (2005)
- Cimalla V, Karagodina KV, Pezoldt J, Eichhorn G, « Growth of thin  $\text{SiC}$  layers by carbonization of Si surfaces by rapid thermal processing », *Materials Science and Engineering: B*, **29** (1-3) 170-175 (1995)
- Clement RE, « LWIR spectral properties of CVD diamond at cryogenic temperatures », *Diamond and Related Materials*, **6** (1) 169-171 (1997)
- Demuyneck L, Arnault JC, Polini R, Le Normand F, « CVD diamond nucleation and growth on scratched and virgin Si(100) surfaces investigated by in-situ electron spectroscopy », *Surface Science*, **377-379** 871-875 (1997)
- Donnelly CM, McCullough RW, Geddes J, « Etching of graphite and diamond by thermal energy hydrogen atoms », *Diamond and Related Materials*, **6** (5-7) 787-790 (1997)
- Van der Drift A, « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers », *Philips Research Report*, **22** 267-288 (1967)
- Fadley CS, « Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy », *Elsevier*, **16** (1984)
- Ferro G, Monteil Y, Vincent H, Cauwet F, Bouix J, Durupt P, Olivier J, Bisaro R, « Infrared kinetic study of ultrathin SiC buffer layers grown on Si(100) by reactive chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, **278** (1-2) 22-27 (1996)
- Gerber J, Sattel S, Ehrhardt H, Robertson J, Wurzinger P, Pongratz P, « Investigation of bias enhanced nucleation of diamond on silicon », *Journal of Applied Physics*, **79** (8) 4388-4396 (1996)
- Gerber J, Sattel S, Jung K, Ehrhardt H, Robertson J, « Experimental characterisation of bias-enhanced nucleation of diamond on Si », *Diamond and Related Materials*, **4** (5-6) 559-562 (1995)
- Gerber J, Weiler M, Sohr O, Jung K, Ehrhardt H, « Investigations of diamond nucleation on a-C films generated by d.c. bias and microwave plasma », *Diamond and Related Materials*, **3** (4-6) 506-509 (1994)
- Gicquel A, Hassouni K, Silva F, Achard J, « CVD diamond films: from growth to applications », *Current Applied Physics*, **1** (6) 479-496 (2001)
- Gloor S, Lüthy W, Weber H., Pimenov S., Ralchenko V., Konov V., Khomich A., « UV laser polishing of thick diamond films for IR windows », *Applied Surface Science*, **138-139** (0) 135-139 (1999)

## Bibliographie

- Golding B, Bednarski-Meinke C, Dai Z, « Diamond heteroepitaxy: pattern formation and mechanisms », *Diamond and Related Materials*, **13** (4-8) 545-551 (2004)
- Gu C, Jiang X, Jin Z, « The preparation of high quality oriented diamond thin films via low temperature and hydrogen ion etched nucleation », *Diamond and Related Materials*, **8** (2-5) 262-266 (1999)
- Guise A, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Quantitative study of epitaxial CVD diamond deposits: Correlations between nucleation parameters and experimental conditions », *Diamond and Related Materials*, **16** (4-7 SPEC. ISS.) 695-700 (2007)
- Guise A, Bozzolo N, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Crystal orientation distribution in highly oriented diamond films investigated by SEM and TEM », *Diamond and Related Materials*, **15** (4-8) 531-535 (2006)
- Halicioglu T, « Comparative study on energy-and structure-related properties for the (100) surface of -SiC », *Physical Review B*, **51** (11) 7217 (1995)
- Han S, Wagner RS, « Grain boundary effects on carrier transport in undoped polycrystalline chemical-vapor-deposited diamond », *Applied Physics Letters*, **68** (21) 3016-3018 (1996)
- Harris SJ, Goodwin DG, « Growth on the reconstructed diamond (100) surface », *J. Phys. Chem.*, **97** (1) 23-28 (1993)
- Hartman J, Brewer RT, Atwater HA, « Reflection high-energy electron diffraction analysis of polycrystalline films with grain size and orientation distributions », *Journal of Applied Physics*, **92** (9) (2002)
- Hassel O, « Ueber die Kristallstruktur des Graphits », *European Physical Journal A - Hadrons and Nuclei, The*, **25** (1) 317 (1924)
- Hijkata Y, Yaguchi H, Yoshikawa M, Yoshida S, « Composition analysis of SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films », *Applied Surface Science*, **184** (1-4) 161-166 (2001)
- Hoffman A, Michaelson S, Akhvlediani R, Hangaly NK, Gsell S, Brescia R, Schreck M, Stritzker B, Arnault J-C, Saada S, « Comparison of diamond bias enhanced nucleation on Ir and 3C-SiC: A high resolution electron energy loss spectroscopy study », *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, **206** (9) 1972-1977 (2009)
- Hu MS, Hong LS, « Surface carbonization of Si(1 1 1) by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and the subsequent SiC(1 1 1) epitaxial growth from SiH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> », *Journal of Crystal Growth*, **265** (3-4) 382-389 (2004)
- Humbert B, Hellala N, Ehrhardt JJ, Barrat S, Bauer-grosse E, « X-ray photoelectron and Raman studies of microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (PACVD) diamond films », *Applied Surface Science*, **254** (20) 6400-6409 (2008)

- Ino S, « Stability of Multiply-Twinned Particles », *Journal of the Physical Society of Japan*, (4) 947-953 (1969)
- Jackson ST, Nuzzo RG, « Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope », *Applied Surface Science*, **90** (2) 195-203 (1995)
- Jiang X, Jia CL, « Diamond epitaxy on (001) silicon: An interface investigation », *Applied Physics Letters*, **67** (9) 1197-1199 (1995)
- Jiang X, Klages C-P, Zachai R, Hartweg M, Fusser H-J, « Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates », *Applied Physics Letters*, **62** (26) 3438-3440 (1993)
- Jiang X, Schiffmann K, Klages C-P, « Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon », *Physical Review B*, **50** (12) 8402-8410 (1994)
- Jiang X, Zhang WJ, Klages C-P, « Effects of ion bombardment on the nucleation and growth of diamond films », *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **58** (11) 7064-7075 (1998)
- Kamo M, Sato Y, Matsumoto S, Setaka N, « Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma », *Journal of crystal growth*, **62** (3) 642-644 (1983)
- Kawarada H, Wild C, Herres N, Locher R, Koidl P, Nagasawa H, « Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide », *Journal of Applied Physics*, **81** (8) 3490-3493 (1997)
- Klauser F, Ghodbane S, Boukherroub R, Szunerits S, Steinmüller-Nethl D, Bertel E, Memmel N, « Comparison of different oxidation techniques on single-crystal and nanocrystalline diamond surfaces », *Diamond and Related Materials*, **19** (5-6) 474-478 (2010)
- Kohl R, Wild C, Herres N, Koidl P, Stoner BR, Glass JT, « Oriented nucleation and growth of diamond films on beta-SiC and Si », *Applied Physics Letters*, **63** (13) 1792-1794 (1993)
- Kubiak A, Sochacki M, Lisik Z, Szmidt J, Konczakowska A, Barlik R, « Power devices in Polish National Silicon Carbide Program », *Materials Science and Engineering: B*, **165** (1-2) 18-22 (2009)
- Kumaresan R, Umezawa H, Tatsumi N, Ikeda K, Shikata S, « Device processing, fabrication and analysis of diamond pseudo-vertical Schottky barrier diodes with low leak current and high blocking voltage », *Diamond and Related Materials*, **18** (2-3) 299-302 (2010)
- Lee T-H, Seo S-H, Kang S-M, Park J-S, « Growth of highly-oriented diamond films on 6H-SiC (0001) and Si (111) substrates and the effect of carburization », *Thin Solid Films*, **447-448** 231-238 (2004)
- Ley L, Graupner R, Cui JB, Ristein J, « Electronic properties of single crystalline diamond surfaces », *Carbon*, **37** (5) 793-799 (1999)

## Bibliographie

- Lifshitz Y, Meng XM, Lee ST, Akhveldiany R, Hoffman A, « Visualization of diamond nucleation and growth from energetic species », *Physical Review Letters*, **93** (5) 056101-1-056101-4 (2004)
- Liu T, Raabe D, Mao W, Zaefferer S, « Microtexture and Grain Boundaries in Freestanding CVD Diamond Films: Growth and Twinning Mechanisms », *Advanced Functional Materials*, **19** (24) 3880-3891 (2009)
- Maier F, Graupner R, Hollering M, Hammer L, Ristein J, Ley L, « The hydrogenated and bare diamond (110) surface: a combined LEED-, XPS-, and ARPES study », *Surface Science*, **443** (3) 177-185 (1999)
- Mani RC, Sunkara MK, « Kinetic faceting of multiply twinned diamond crystals during vapor phase synthesis », *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 324-329 (2003)
- Mao W, Zhu H, Chen L, Feng H, Lu F, « Grain orientation dependence on distance to surface of CVD diamond film », *Materials science and technology*, **21** (12) 1383-1386 (2005)
- MATSUMOTO S, Sato Y, Kamo M, Setaka N, « Vapor deposition of diamond particules from methane.. », *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, **V 21** (N 3) 183-185 (1982)
- Mehta Menon P, Clausing RE, Heatherly L, Feigerle CS, « The morphology of diamond grown by hot filament chemical vapor deposition », *Diamond and Related Materials*, **7** (8) 1201-1206 (1998)
- Milne WI, Robertson J, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 900-902, Elsevier (2001)
- Mizuochi Y, Nagasawa H, Kawarada H, « Surface characterization of smooth heteroepitaxial diamond layers on  $\beta$ -SiC (001) », *Diamond and Related Materials*, **6** (2-4) 277-281 (1997)
- Mori T, Hiramatsu M, Yamakawa K, Takeda K, Hori M, « Fabrication of carbon nanowalls using electron beam excited plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Diamond and Related Materials*, **17** (7-10) 1513-1517 (2008)
- Müller P, Saül A, « Elastic effects on surface physics », *Surface Science Reports*, **54** (5-8) 157-258 (2004)
- Muller DA, Tzou Y, Raj R, Silcox J, « Mapping sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> states of carbon at sub-nanometre spatial resolution », *Nature*, **366** (6457) 725-727 (1993)
- Muret P, Volpe P-N, Tran-Thi T-N, Pernot J, Hoarau C, Omnès F, Teraji T, « Schottky diode architectures on p-type diamond for fast switching, high forward current density and high breakdown field rectifiers », *Diamond and Related Materials*, **20** (3) 285-289 (2011)
- Nemsák S, Masek K, Matolín V, « RHEED and XPS study of Pd-Sn bimetallic system growth », *Surface Science*, **601** (18) 4475-4478 (2007)
- Nichtl W, Bickel N, Hammer L, Heinz K, Müller K, « Surface relaxation change by hydrogen adsorption on Rh(110) », *Surface Science Letters*, **188** (3) L729-L734 (1987)

- Le Normand F, Arnault J, Pecoraro S, Werckmann J, « Formation of  $\text{I}^2\text{-SiC}$  nanocrystals on Si(1 1 1) monocrystal during the HFCVD of diamond », *Applied Surface Science*, **177** (4) 298-302 (2001)
- Obraztsov A, Pavlovsky IY, Volkov A, Petrov A, Petrov V., Rakova E., Roddatis V., « Electron field emission and structural properties of carbon chemically vapor-deposited films », *Diamond and Related Materials*, **8** (2-5) 814-819 (1999)
- Ohtsuka K, Suzuki K, Sawabe A, Inuzuka T, « Epitaxial growth of diamond on iridium », *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)*, **35** (8B) (1996)
- Pang LYS, Chan SSM, Johnston C, Chalker PR, Jackman RB, « High temperature polycrystalline diamond metal-insulator-semiconductor field-effect-transistor », *Diamond and Related Materials*, **6** (2-4) 333-338 (1997)
- Parrill TM, Chung YW, « Surface analysis of cubic silicon carbide (001) », *Surface Science*, **243** (1-3) 96-112 (1991)
- Rebisz-Pomorska M, Tromson D, Isambert A, Marczewska B, Bergonzo P, « Single crystal chemical vapor deposited diamond detectors for intensity-modulated radiation therapy applications », *Journal of Applied Physics*, **106** (8) (2009)
- Rey S, Le Normand F, « Surface transformations of carbon (graphene, graphite, diamond, carbide), deposited on polycrystalline nickel by hot filaments chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, **519** (14) 4426-4428 (2011)
- Rizk S, « Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assisté par plasma microonde » Thèse, (2009)
- Robertson J, « Diamond-like amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **37** (4-6) (2002)
- Saada S, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Towards homogeneous and reproducible highly oriented diamond films », *Diamond and Related Materials*, **9** (3-6) 300-304 (2000)
- Saada S, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Silicon substrate preparation for epitaxial diamond crystals », *Diamond and Related Materials*, **10** (3-7) 300-305 (2001)
- Sánchez G, Wang WL, Polo MC, Esteve J, « Nucleation of diamond on silicon by biased HFCVD: A comparative study », *Diamond and Related Materials*, **7** (2-5) 200-204 (1998)
- Sarrieu C, « Réalisation et optimisation de dosimètres ponctuels en diamant synthétique monocristallin pour la radiothérapie », (2007)
- Sarrieu C, Barth N, Guise A, Arnault JC, Saada S, Barrat S, Bauer-Grosse E, « Sequential analysis of diamond nucleation on silicon (001) with bias enhanced nucleation using X-ray photoelectron spectroscopy and reflection high energy electron diffraction investigations », *physica status solidi (a)*, **206** (9) 1967-1971 (2009)

## Bibliographie

- Sato Y, Kamo M, « Texture and some properties of vapor-deposited diamond films », *Surface and Coatings Technology*, **39** 183-198 (1989)
- Scholz R, Gösele U, Niemann E, Leidich D, Wischmeyer F, « Micropipe defects and voids at  $\beta$ -SiC/Si(100) interfaces », *Diamond and Related Materials*, **6** (10) 1365-1368 (1997)
- Schreck M, Bauer T, Gsell S, Hörmann F, Bielefeldt H, Stritzker B, « Domain formation in diamond nucleation on iridium », *Diamond and Related Materials*, **12** (3-7) 262-267 (2003)
- Schreck M, Baur T, Stritzker B, « Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon », *Diamond and Related Materials*, **4** (5-6) 553-558 (1995)
- Schreck M, Thürer K-H, Stritzker B, « Limitations of the process window for the bias enhanced nucleation of heteroepitaxial diamond films on silicon in the time domain », *Journal of Applied Physics*, **81** (7) 3092-3095 (1997)
- Scofield JH, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8** 129 (1976)
- Seo YH, Nahm KS, Kim KC, Shim HW, Nahm KS, Suh E-K, Lee HJ, « Epitaxial growth of void free  $\beta$ -SiC on Si by the pyrolysis of tetramethylsilane », *Journal of the Korean Physical Society*, **33** (Suppl. 2) S324-S329 (1998)
- Shang NG, Au FCK, Meng XM, Lee CS, Bello I, Lee ST, « Uniform carbon nanoflake films and their field emissions », *Chemical Physics Letters*, **358** (3-4) 187-191 (2002)
- Shigesato Y, Boekenhauer RE, Sheldon BW, « Emission spectroscopy during direct-current-biased, microwave-plasma chemical vapor deposition of diamond », *Applied Physics Letters*, **63** (3) 314-316 (1993)
- Shimoda K, Park J-S, Hinoki T, Kohyama A, « Influence of surface structure of SiC nano-sized powder analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy on basic powder characteristics », *Applied Surface Science*, **253** (24) 9450-9456 (2007)
- Silva F, Bonnin X, Achard J, Brinza O, Michau A, Gicquel A, « Geometric modeling of homoepitaxial CVD diamond growth: I. The  $\{100\}\{111\}\{110\}\{113\}$  system », *Journal of Crystal Growth*, **310** (1) 187-203 (2008)
- Silva F, Gicquel A, Chiron A, Achard J, « Low roughness diamond films produced at temperatures less than 600°C », *Diamond and Related Materials*, **9** (12) 1965-1970 (2000)
- Socha RP, Laajalehto K, Nowak P, « Oxidation of the silicon carbide surface in Watts' plating bath », *Surface and Interface Analysis*, **34** (1) 413-417 (2002)
- Soraru GD, D'Andrea G, Glisenti A, « XPS characterization of gel-derived silicon oxycarbide glasses », *Materials Letters*, **27** (1-2) 1-5 (1996)

- Spadaro S, Trucchi DM, Conte G, Pimpinella M, Guerra AS, Laitano RF, « Dynamic response of diamond sensors to ionizing radiation beams », *Sensors and Actuators A: Physical*, **171** (1) 43-47 (2011)
- Spitsyn BV, Bouilov LL, Derjaguin BV, « Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces », *Journal of Crystal Growth*, **52** 219-226 (1981)
- Stammler M, Stöckel R, Ley L, Albrecht M, Strunk HP, « Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition as analysed by electron microscopy », *Diamond and Related Materials*, **6** (5-7) 747-751 (1997)
- Stoner BR, Glass JT, « Textured diamond growth on (100)  $\beta$ -SiC via microwave plasma chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, **60** (6) 698-700 (1992a)
- Stoner BR, Ma G-HM, Wolter SD, Glass JT, « Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by invacuo surface analysis and transmission electron microscopy », *Physical Review B*, **45** (19) 11067-11084 (1992b)
- Stoner BR, Sahaida SR, Bade JP, Southworth P, Ellis PJ, « Highly oriented, textured diamond films on silicon via bias-enhanced nucleation and textured growth », *Journal of Materials Research*, **8** (6) 1334-1340 (1993)
- Strobel P, Ristein J, Ley L, « Controlled hydroxylation of diamond for covalent attachment of fullerene molecules », *Diamond and Related Materials*, **17** (7-10) 1362-1366 (1996)
- Stubhan F, Ferguson M, Fusser H-J, Behm RJ, « Heteroepitaxial nucleation of diamond on Si(001) in hot filament chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, **66** (15) 1900-1902 (1995)
- Su Y-H, Chang L, Chen H-G, Yan J-K, Chou T, « The orientation effect of silicon grains on diamond deposition », *Diamond and Related Materials*, **14** (11-12) 1753-1756 (2005)
- Suesada T, Nakamura N, Nagasawa H, Kawarada H, « Initial growth of heteroepitaxial diamond on Si(001) substrates via  $\beta$ -SiC buffer layer », *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers*, **34** (9 A) 4898-4904 (1995)
- Surendra M, Graves DB, Plano LS, « Self-consistent DC glow-discharge simulations applied to diamond film deposition reactors », *Journal of Applied Physics*, **71** (10) 5189-5198 (1992)
- Tallaire A, Achard J, Silva F, Sussmann RS, Gicquel A, Rzepka E, « Oxygen plasma pre treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition », *physica status solidi (a)*, **201** (11) 2419-2424 (2004)
- Tamor MA, Everson MP, « On the role of penetration twins in the morphological development of vapor-grown diamond films », *Journal of Materials Research*, **9** (7) 1839-1848 (1994)
- Tanuma, Powell CJ, Penn DR, « Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range », *Surface and Interface Analysis*, **43** (3) 689-713 (2011)

## Bibliographie

- Thürer K-H, Schreck M, Stritzker B, « Limiting processes for diamond epitaxial alignment on silicon », *Physical Review B*, **57** (24) 15454 (1998)
- Thürer K-H, Schreck M, Stritzker B, Fuchs N, Pongratz P, « Growth and defects of diamond facets under negative biasing conditions in a microwave plasma CVD process », *Diamond and Related Materials*, **6** (8) 1010-1014 (1997)
- Vanhove E, de Sanoit J, Mailley P, Pinault M -A, Jomard F, Bergonzo P, « High reactivity and stability of diamond electrodes: The influence of the B-doping concentration », *physica status solidi (a)*, **206** (9) 2063-2069 (2009)
- Villalpando I, John P, Porro S, Wilson JIB, « Hydrogen plasma etching of diamond films deposited on graphite », *Diamond and Related Materials*, **20** (5-6) 711-716 (2011)
- Vivensang C, Ferlazzo-Manin L, Ravet MF, Turban G, Rousseaux F, Gicquel A, « Surface smoothing of diamond membranes by reactive ion etching process », *Diamond and related materials*, **5** (6-8) 840-844 (1996)
- Rui Wang S, li Liu Z, « Studies of 6H-SiC devices », *Current Applied Physics*, **2** (5) 393-399 (2002)
- Wei J, Ahn J, « Irradiation-induced failure of diamond based UV detector », *Crystal Research and Technology*, **34** (1) 133-140 (1999)
- Wentorf RH, DeVries RC, Bundy FP, « Sintered superhard materials », *Science*, **208** (4446) 873-880 (1980)
- Wild C, Kohl R, Herres N, Muller-Sebert W, Koidl P, *Diamond and Related Materials*, **3**, 373-381, (1994)
- Wild C, Koidl P, Mueller-Sebert W, Walcher H, Kohl R, Herres N, Locher R, Samlenski R, Brenn R, « Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films », *Diamond and Related Materials*, **2** (2 -4 pt 1) 158-168 (1993)
- Williams OA, Douhèret O, Daenen M, Haenen K, ÅEsawa E, Takahashi M, « Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond », *Chemical Physics Letters*, **445** (4-6) 255-258 (2007)
- Wittorf D, Jäger W, Dieker C, Flöter A, Güttler H, « Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon », *Diamond and Related Materials*, **9** (9-10) 1696-1702 (2000)
- Wittorf D, Jäger W, Urban K, Gutheit T, Güttler H, Schulz G, Zachai R, « Microstructure and growth of MWCVD diamond on Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> buffer layers », *Diamond and Related Materials*, **6** (5-7) 649-653 (1997)
- Wróbel AM, Walkiewicz-Pietrzykowska A, Klemberg-Sapieha JE, Nakanishi Y, Aoki T, Hatanaka Y, « Remote hydrogen plasma chemical vapor deposition from (dimethylsilyl)(trimethylsilyl)methane. 1. Kinetics of the process; chemical and morphological



- structure of deposited silicon-carbon films », *Chemistry of Materials*, **15** (8) 1749-1756 (2003)
- Wu Y, Qiao P, Chong T, Shen Z, « Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition », *Advanced Materials*, **14** (1) 64-67 (2002)
- Yang W, Auciello O, Butler JE, Cai W, Carlisle JA, Gerbi JE, Gruen DM, Knickerbocker T, Lasseter TL, Russell JN, Smith LM, Hamers RJ, « DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates », *Nature Materials*, **1** 253-257 (2002a)
- Yang D-Q, Sacher E, « s-p Hybridization in highly oriented pyrolytic graphite and its change on surface modification, as studied by X-ray photoelectron and Raman spectroscopies », *Surface Science*, **504** 125-137 (2002b)
- Yao Y, Liao MY, Wang ZG, Lifshitz Y, Lee ST, « Nucleation of diamond by pure carbon ion bombardment-a transmission electron microscopy study », *Applied Physics Letters*, **87** (6) 63103-1-3 (2005)
- Yugo S, Kanai T, Kimura T, Muto T, « Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, **58** (10) 1036-1038 (1991)
- Yugo S, Kimura T, Kanai T, « Nucleation mechanisms of diamond in plasma chemical vapor deposition », *Diamond and Related Materials*, **2** (2-4) 328-332 (1993)



# Liste des communications personnelles

## **Publications :**

*2009, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials, 206 (9), p. 1967-1971*

Sequential analysis of diamond nucleation on silicon (001) with bias enhanced nucleation using X-ray photoelectron spectroscopy and reflection high energy electron diffraction investigations

C. Sarrieu, N. Barth, A. Guise, J.C. Arnault, S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

*2011, Diamond and Related Materials, Volume 20, Issue 8, p. 1246-1249*

Influence of silicon carbide interlayer evolution on diamond heteroepitaxy during bias enhanced nucleation on silicon substrates,

C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, S. Barrat,

## **Conférences internationales :**

*Avril 2009, Diamond Workshop SBDD, Hasselt, Poster*

Influence of different pretreatments on CVD diamond heteroepitaxied on Silicon (100). Optimization of SiC structures before nucleation.

C. Sarrieu, N. Barth, A. Guise, J.C. Arnault, S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

*Septembre 2009, DIAMOND 2009, Athènes, Poster*

Study of the influence of different pretreatments on the SiC structures formed during CVD diamond synthesis for the enhancement of the epitaxy of diamond on (100) silicon substrates.

C. Sarrieu, P. Miska, T. Easwarakhanthan, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

*Novembre 2009, ITFPC, Nancy, Présentation orale*

Bias Enhanced Nucleation of diamond on silicon : sequential analysis using XPS and RHEED investigations

C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, S. Barrat

*Février 2010, Diamond Workshop SBDD, Hasselt, Poster*

## Liste des communications personnelles

Preparation of silicon substrates by carbonization for diamond epitaxy by Bias Enhanced Nucleation. XPS and quantitative RHEED studies of the transition layer.

C. Sarrieu, J.C. Arnault, S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

*Septembre 2010, DIAMOND 2010, Budapest, Poster*

Use of RHEED analyses to enhance the heteroepitaxy of diamond on carbonized silicon

C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, S. Barrat

### **Autres communications :**

*Novembre 2008, GDR Diamant, Gif-sur-Yvette, Présentation orale*

Contribution à l'optimisation de la synthèse CVD de films diamant hétéroépitaxiés : élaboration et caractérisation par techniques in situ et ex situ.

C. Sarrieu, N. Barth, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

*Janvier 2009, Journées Surfaces et Interfaces, Nancy, Poster*

Apports de la caractérisation RHEED pour l'étude des transformations physico-chimiques et structurales de surfaces de silicium lors de la synthèse CVD de films diamant hétéroépitaxiés.

C. Sarrieu, N. Barth, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

*Juin 2009, Mi-parcours, Nancy*

Films de diamant CVD hétéroépitaxiés: caractérisations physico-chimiques et structurales des premiers stades et optimisation de l'interface

C. Sarrieu

*Octobre 2009, GDR Diamant, Lyon, Présentation orale*

Influence of treatments of silicon substrates on diamond nucleation by MPCVD process assisted by bias voltage

C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, S. Barrat

*Juin 2010, Séminaire de l'école doctorale EMMA*

Influence de la méthode de carbonisation du silicium sur la germination du diamant par un procédé MPCVD assisté par polarisation.

C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, S. Barrat

*Juin 2010, GDR Diamant, Toulouse, Présentation orale*

Étude des premiers stades de la germination du diamant assistée par polarisation sur silicium  
par dépôt chimique en phase vapeur

C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, S. Barrat



# Variables et paramètres physiques

$\alpha, \beta, \gamma$  : Paramètres de croissance du diamant

$v$  : Vitesse de croissance des faces cristallographiques

$\varphi$  : Angle polaire (tilt)

$\omega$  : Angle azimutal (twist)

$\varphi$  : Angle incident du faisceau d'électrons pour la diffraction des électrons rapides

$\lambda$  : Longueur d'onde associée aux électrons

$\delta$  : Libre parcours moyen des électrons

$2\theta$  : Angle de déviation des électrons lors de la diffraction

$\pi$  : Constante Pi 3,14159265

$h$  : Constante de Planck  $6,626068 \times 10^{-34}$  J.s

$\nu$  : Fréquence de l'onde associée au photon X

$d$  : Distance interréticulaire

$d^*$  : Distance dans l'espace réciproque

$Z_p$  : Hauteur de saillie

$Z_v$  : Profondeur des creux.

$l$  : Longueur de base.

$E_c$  : Energie cinétique des photoélectrons

$E_l$  : Energie de liaison de l'électron

$W$  : Travail exercé sur l'électron lors de son extraction de l'échantillon

$N$  : Nombre de photoélectrons

$Z$  : Epaisseur de matériau traversée par les électrons

$Z_{max}$  : Profondeur d'analyse

$\theta$  : Angle entre la normale à la surface et la position du détecteur

$x_c$  : Energie centrale du pic

$w_L$  : Largeur lorentzienne

$w_G$  : Largeur gaussienne

$S$  : Surface de l'échantillon excité par le faisceau de rayons X

$J$  : Flux de photons incidents

## Variables et paramètres physiques

$L$  : Facteur d'anisotropie de l'émission électronique.

$\rho$  : Concentration atomique

$\sigma$  : Section efficace

$K$  : Efficacité de collection des électrons

$I$  : Intensité du pic

$h, k, l$  : Indices de Miller

$[h, k, l]$  : Direction cristallographique

$\langle h, k, l \rangle$  : Famille de direction cristallographique

$(h, k, l)$  : Plan atomique

$\{h, k, l\}$  : Famille de plan

$\vec{k}_i$  : Vecteur d'onde associé aux électrons incidents

$\vec{k}_f$  : Vecteur d'onde associé aux électrons diffractés

$\vec{R}_{hkl}$  : Vecteur du réseau réciproque

$R_p$  : La hauteur maximale de saillie du profil

$R_v$  : La profondeur maximale de creux du profil

$R_z$  : La hauteur maximale de profil

$R_q$  : L'écart moyen quadratique du profil  $R_q$  (ou rugosité RMS)

$R_{Sm}$  : Largeur moyenne des éléments du profil



# Acronymes

AFM : Atomic Force Microscopy, microscopie à force atomique

BEN : Bias Enhanced Nucleation, germination assistée par polarisation

CVD : Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur

CNWs : carbon nanowalls, des nanomurs de carbone

EDS : Energy-dispersive X-ray spectroscopy

HPHT : High Pressure High Temperature, diamant monocristallin synthétisé sous haute pression et haute température

IJL : Institut Jean Lamour

LIST : Laboratoire d'Intégration des Systèmes et des Technologies

LCPME : Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

MPCVD : Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur assisté par microondes

MTP : Multiply-Twinned Particles

RHEED : Reflection high energy electron diffraction, Diffraction des électrons rapides en incidence rasante

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, Spectrométrie des photoélectrons par rayon X



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Ken HAENEN, Professeur, Hasselt University & IMEC vzw, Belgique**

**Monsieur Gabriel FERRO, Directeur de Recherche, Université Claude Bernard Lyon I, Villeurbanne**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur SARRIEU Cyril**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium : caractérisations physico-chimiques  
et structurales des premiers stades et optimisation de l'interface. "**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : « **Science des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 07 novembre 2011

Le Président de l'IN.P.L.

F. LAURENT



## **Résumé :**

### **Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium : caractérisations physico-chimiques et structurales des premiers stades, optimisation de l'interface.**

Le diamant est un semi-conducteur à grande bande interdite extrêmement prometteur, notamment en électronique et en radiodétection. Notre étude s'intéresse à la production de films diamant en hétéroépitaxie sur du silicium. Cette association constitue en effet un enjeu majeur compte tenu de l'importance du silicium en microélectronique. Les films sont obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde (MPCVD), tandis qu'une procédure de polarisation (BEN) sert à initier la germination. L'objectif est d'améliorer le taux d'épitaxie des cristaux diamant et leur densité, deux critères décisifs pour la qualité d'un film diamant hautement orienté. Des analyses MEB, AFM, XPS et RHEED ont ainsi montré que la formation d'une couche de carbure de silicium intermédiaire par carbonisation *in situ* est très avantageuse, mais qu'elle impose l'utilisation d'une courte durée de polarisation afin de préserver l'intégrité de la couche. Une faible concentration en méthane permet par ailleurs d'éviter une croissance dégradée du diamant. Ces ajustements ont permis de passer d'un taux d'épitaxie de 10 à 45 %, au détriment cependant de la densité. Ceci a pu être compensé par l'amélioration de l'état de surface du substrat via un prétraitement plasma modifiant sa structure (densité multipliée par 20) ou en déposant du carbure de silicium monocristallin. Cette dernière méthode a engendré une germination du diamant « par domaine », très prometteuse et inédite sur ce matériau. Ces travaux montrent donc comment améliorer la qualité de la germination du diamant et permettent d'envisager la production sur silicium de films diamant plus minces et de meilleure qualité cristalline.

**Mots clés :** *diamant, hétéroépitaxie, MPCVD, BEN, silicium, carbure de silicium, RHEED, XPS*

## **Abstract:**

### **Elaboration of epitaxial CVD diamond on silicon: physicochemical and structural characterizations, optimization of the interface.**

Diamond is a wide band gap semiconductor which is very promising, especially in electronics or in radiodetection. Our study is focused in particular on the production of heteroepitaxial diamond films on silicon substrates. In fact, this association is a major issue because of the wide use of silicon in microelectronics. Films are produced by microwave plasma assisted chemical vapour deposition (MPCVD), with a bias procedure (BEN) which enables us to initiate nucleation. Our aim is to achieve a better epitaxial rate of the diamond crystals and also a better density, which are two decisive criteria for the quality of highly oriented diamond films. SEM, AFM, XPS and RHEED analyses have shown that the formation of an intermediary silicon carbide layer by *in situ* carbonization provides important advantages but that the bias procedure should be short in order to avoid a deterioration of this layer. Moreover, we noticed that the use of a low methane concentration prevents a defective growth of the diamond crystal. These adjustments allowed us to raise the epitaxial rate from 10 to 45% but, on the other hand, the density decreased. To compensate for this density drop, the state of the substrate surface can be improved, by optimizing its structure through a plasma pretreatment (density multiplied by 20), or by preparing a layer of monocrystalline silicon carbide. In this last case, we obtained a diamond nucleation forming domains, which is unusual on silicon carbide but very promising. Consequently, our work shows how to directly improve the quality of the diamond nucleation. This paves the way to the production on silicon of thinner diamond films with better crystal quality.

**Key words:** *diamond, heteroepitaxy, MPCVD, BEN, silicon, silicon carbide, RHEED, XPS*