HAL
open science

Contribution de la microscopie électronique en transmission analytique à la caractérisation du diamant CVD

Nathalie Bozzolo

To cite this version:

Nathalie Bozzolo. Contribution de la microscopie électronique en transmission analytique à la caractérisation du diamant CVD. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996. Français. NNT : 1996INPL122N . tel-01751125

HAL Id: tel-01751125

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751125v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

13600 89517

96INPL 122N

[M]1996 BOZZOLO, N.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Contribution de la microscopie électronique en transmission analytique à la caractérisation du diamant CVD

THESE

présentée par

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Nathalie Bozzolo

devant l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Soutenue publiquement le 25 octobre 1996 devant la commission d'examen :

Président :	Monsieur le Professeur	M. GANTOIS
Rapporteurs :	Monsieur le Professeur	J.-L. MANSOT
	Monsieur le Professeur	J.-P. MORNIROLI
Examinateurs :	Madame le Professeur	E. BAUER-GROSSE
	Monsieur	D. BOUCHIER
	Monsieur	P. BRADU

Je dédie ce travail à mes parents
et à mon frère.

en témoignage de l'affection que je leur porte.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy, dirigé par Monsieur le Professeur ***Michel Gantois****, à qui j'exprime ma gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

Je tiens à exprimer à Madame le Professeur ***Elizabeth Bauer-Grosse****, qui assure à la fois la responsabilité de l'équipe "Diamant" et la direction de ma thèse, toute ma reconnaissance et toute mon estime pour son soutien et sa disponibilité durant ces trois années. J'ai apprécié l'autonomie et la liberté d'action qu'elle a su m'accorder. Par son expérience et ses conseils scientifiques pertinents, elle a enrichi ce travail et largement contribué à la rédaction de ce mémoire.*

Les travaux de spectroscopie de pertes d'énergie présentés ici sont le fruit d'une étroite collaboration avec Monsieur le Professeur ***Jean-Louis Mansot****, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.*
Monsieur le Professeur ***Jean-Paul Morniroli*** *m'a initiée aux techniques de diffraction en faisceau convergent, avec une exceptionnelle pédagogie. Son enseignement, même s'il n'a pas été appliqué dans le cadre de ces travaux, restera toujours un acquis.*
Tous deux ont en outre consacré une partie de leur temps à l'examen de ce manuscrit et ont accepté d'en être les rapporteurs. Qu'ils soient assurés de ma plus sincère reconnaissance.

Je remercie Monsieur ***Pascal Bradu****, ingénieur, chef de division à la DRET, et Monsieur* ***Daniel Bouchier****, Chargé de Recherche 1ère classe au CNRS, pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail en consentant à participer à mon jury de thèse.*

Ma formation en microscopie a commencé par le passage du "permis de conduire un MET" sous l'oeil attentif de Monsieur ***Jean Poirson****, qui assure avec énormément de compétence le suivi des installations de microscopie électronique (entre autres!) du LSGS. Je le remercie pour sa disponibilité et sa bonne humeur.*

Monsieur ***Jaafar Ghanbaja*** *(my microscopic brother), Ingénieur de Recherche à la faculté des Sciences de l'Université Henri Poincaré - encore toutes mes félicitations! -, a également largement contribué à ma formation en microscopie. Je tiens à lui exprimer toute mon amitié et à le remercier pour sa sympathie et son sens de l'humour, sans oublier bien sûr ses "bons tuyaux" si utiles. Si tu es en panne de négatifs, ou de pochettes, ou si tu as besoin du porte-échantillon pour la micro-analyse, surtout n'hésites pas...*

Je remercie Madame ***J. Devaux-Repski*** *et Monsieur* ***Eric Sandré*** *de nous avoir consacré une partie de leur temps pour l'obtention de résultats présentés dans ce mémoire, dans leurs domaines respectifs : HREM et calcul de structure de bandes.*

Aux membres de l'équipe "Diamant" du LSGS (Sérieux, s'abstenir!) :
*- **Silvère** : premier thésard "Diamant" du laboratoire, qui a accédé depuis aux nobles fonctions de Maître de Conférence. Quel honneur pour moi de partager le bureau d'un personnage si illustre! J'admire ton humeur constante et ta patience, qui font de toi un compagnon de bureau idéal. Merci pour m'avoir appris quelques expressions qui manquaient à mon vocabulaire, mais que la décence m'oblige à taire.*
*- **Ivan-la-manip** : S'il n'a pas de problèmes de fuites, s'il a encore du méthane dans la bouteille, et des bouts de silicium, jamais il ne refusera de lancer une petite manip! Merci aussi pour les "quatre heures" Kouglopf-Petit Blanc du vendredi soir.*
*- **Olivier** (Lolilunch) : le beau légionnaire, qui, pour "s'occuper" durant une panne du réacteur de synthèse, a programmé la simulation des clichés de diffraction. Sans toi, et les conseils avisés de Silvère, j'aurais été bien incapable de réaliser ce projet.*
ET chose promise, chose due : "Je te remercie pour avoir arrosé ma petite plante régulièrement et avec tant d'amour" (Texto!).
Je vous remercie très cordialement.

*Bien sûr, il me serait difficile d'énumérer ici tous les **membres du laboratoire** qui m'ont d'abord accueilli chaleureusement, puis aidé et soutenu durant ces trois années, mais je tiens à les assurer de ma profonde reconnaissance.*

*Je ne saurais oublier de saluer **J.-P. Michel** du LMPSM pour sa disponibilité, ses conseils toujours pertinents, et son légendaire sens de l'humour, ainsi que **Sylvie**, que je tiens à assurer de toute mon estime.*

*Je voudrais également exprimer ma sympathie à la dynamique assemblée des microscopistes **membres du GUMP**, ainsi qu'à celle non moins dynamique du **réseau "Diamant"** DRET/PIRMAT, en particulier **Ben** et **Eric**, qu'il m'a toujours été agréable de rencontrer.*

Enfin, je pense à toutes les personnes proches ou moins proches qui m'ont aidé et soutenu par la qualité de leur propos, par leurs encouragements ; je désire les remercier de la patience qu'ils m'ont témoigné durant ces trois années.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS 1

SOMMAIRE 5

INTRODUCTION 9

CHAPITRE I : PRESENTATION ET DECOUVERTE DU MATERIAU 17

I.1 - Synthèse CVD 19
I.1.1 - Principe de la synthèse CVD 19
I.1.2 - Réacteur et conditions de synthèse 21
I.2. - Mode de croissance et microstructures 23
I.2.1 - Cristaux isolés 23
I.2.1.1 - Densité de germes 23
I.2.1.2 - Morphologie 25
I.2.2 - Films 29
I.2.2.1 - Films texturés : choix de l'orientation de l'axe de fibre 29
I.2.2.2 - Films hautement orientés 35
I.3 - Structure et défauts structuraux 37
I.3.1 - Cristallographie du carbone pur solide 37
I.3.2 - Défauts structuraux du diamant 41
I.3.2.1 - Dislocations 41
I.3.2.2 - Défauts plans 41
I.3.2.2.a - Fautes d'empilement 47
I.3.2.2.b - Macles 49
I.3.2.2.c - Défauts des particules multimaclées 51
I.4 - Conclusion 59

CHAPITRE II : PREPARATION DE LAMES MINCES ET CARACTERISATION DES DEGATS D'IRRADIATION IONIQUE 63

II.1 - Epaisseur requise 65
II.2 - Techniques d'amincissement mises en oeuvre 65
II.2.1 - Microclivage 65
II.2.2 - Amincissement ionique 67
II.2.2.1 - Préparation de lames minces en sens parallèle 67
II.2.2.2 - Amincissement de films à différentes altitudes 69
II.3 - Caractérisation des dégâts d'irradiation ionique 71
II.3.1 - Etude bibliographique 71
II.3.2 - Observation par MET des dégâts causés par l'amincissement ionique des lames de diamant 75
II.3.3 - Etude par EELS de l'amorphisation du diamant sous irradiation ionique 77
II.4 - Conclusion et perspectives 87

CHAPITRE III : EFFET DES DEFAUTS PLANS SUR LES CLICHES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET PRESENTATION D'UN PROGRAMME DE SIMULATION 89

III.1 - Effet des défauts plans sur les clichés de diffraction expérimentaux 93
III.1.1 - Axe de zone <110> 93
III.1.2 - Axes de zone différents de <110> 99
III.2 - Présentation du programme de simulation 101
III.2.1 - Construction du réseau réciproque de la structure diamant 103
III.2.1.1 - Réseau réciproque d'un cristal non fauté 103
III.2.1.2 - Réseau réciproque d'un cristal fauté 107
III.2.2 - Construction de l'espace réciproque 109
III.2.3 - Construction d'un cliché de diffraction 113
III.3 - Simulation des clichés expérimentaux 117
III.3.1 - Effet du maclage 117
III.3.2 - Effet du micromaclage 123
III.4 - Conclusion 131

CHAPITRE IV : AGENCEMENT DES DEFAUTS PLANS DANS LES CRISTAUX ET LES FILMS DE DIAMANT CVD 133

IV.1 - Corrélation entre la présence de défauts plans et le type de face délimitant un cristal 139
IV.2 - Distribution spatiale des défauts dans les cristaux et les films texturés 143
IV.3 - Distribution spatiale des défauts dans les films hautement orientés 145
IV.3.1 - Topographie de surface observée par MEB 145
IV.3.2 - Microstructures observées par MET à différentes altitudes 149
IV.3.3 - Modèle de croissance 151
IV.3.4 - Evolution de la qualité cristalline en fonction de l'épaisseur 153
IV.4 - Conclusion 157

CHAPITRE V :EFFET DES DEFAUTS PLANS SUR LE COMPORTEMENT DIELECTRIQUE DU MATERIAU ET INTERPRETATION DU SPECTRE EELS DU DIAMANT 161

V.1 - Présentation du spectre EELS expérimental du diamant 167
V.2 - Eléments théoriques d'interprétation des spectres 169
V.2.1 - Excitation de plasmons 169
V.2.1.1 - Plasmon de volume 171
V.2.1.2 - Plasmon de surface 173
V.2.2 - Transitions monoélectroniques interbandes 175
V.2.2.1 - Section efficace d'interaction inélastique 175
V.2.2.2 - Transitions permises dans le diamant 179
V.2.2.2.a - Configuration des états électroniques 179
V.2.2.2.b - Transitions dipolaires permises 181
V.2.2.2.c - Energie et intensité des transitions permises 183
V.3 - Interprétation du spectre EELS du diamant 187
V.3.1 - Spectre de pertes faibles 187
V.3.2 - Seuil K d'ionisation du carbone 189
V.4 - Influence des défauts plans 191
V.4.1 - Spectre EELS de la lonsdaléite 191
V.4.2 - Comparaison des spectres expérimentaux du diamant avec et sans défauts plans 195
V.5 Conclusion 197

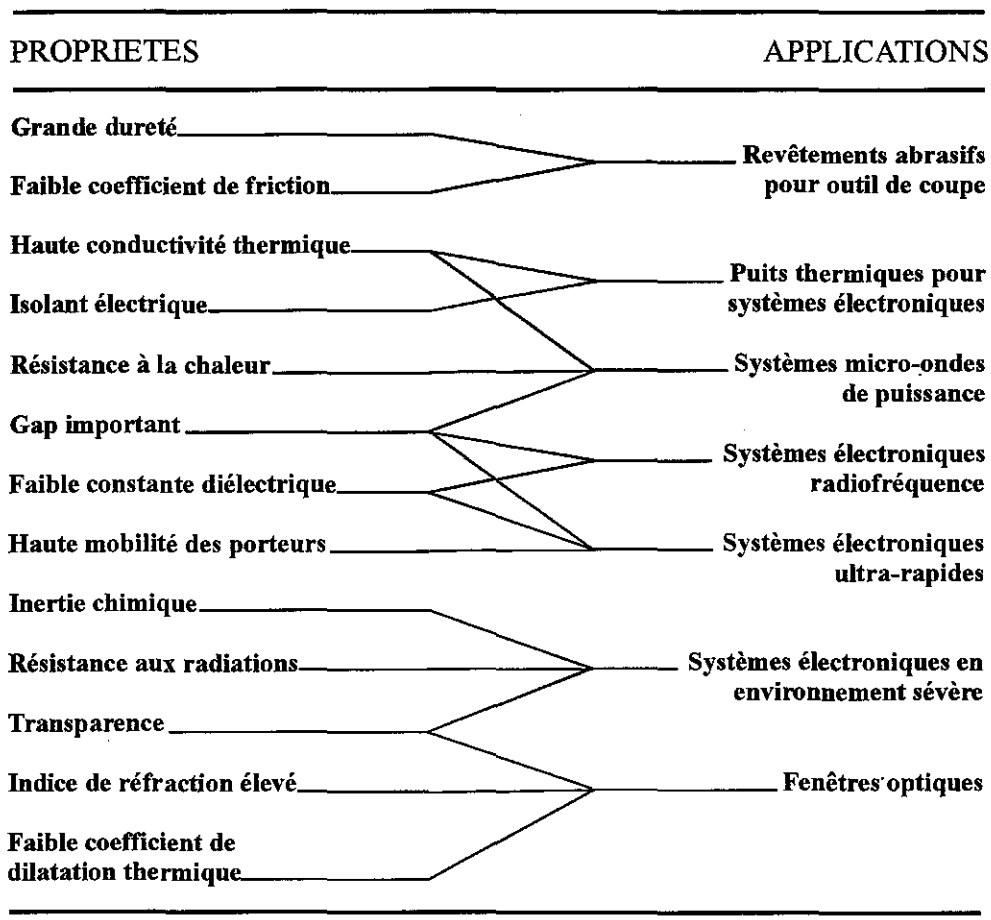
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 199

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 209

ANNEXE : EELS : MONTAGE EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES 225
A.1 - Montage expérimental 227
A.2 - Traitement des spectres 231
A.2.1 - Correction du bruit de fond 231
A.2.2 - Correction de la fonction de réponse du détecteur 231
A.2.3 - Calcul de l'épaisseur de la zone analysée 233
A.2.4 - Déconvolutions 235
A.2.4.1 -Déconvolution des pertes faibles par la méthode "Fourier-Log" 235
A.2.4.2 -Déconvolution du seuil d'ionisation par la méthode "Fourier-Ratio" 239
Références bibliographiques 239

TABLE DES CONSTANTES PHYSIQUES 241

INTRODUCTION



Relations propriétés / applications du diamant
[SPEAR 1989]

INTRODUCTION

Connu en Inde dès la fin du IIe millénaire avant J.-C. pour son merveilleux aspect sous l'action de la lumière, le diamant est le plus dur des matériaux naturels ou synthétiques. Ces caractéristiques en font l'un des minéraux les plus recherchés et les plus prestigieux. Depuis longtemps, le diamant naturel est utilisé dans deux domaines : les pierres de qualité gemmologique essentiellement réservées à la joaillerie et les diamants opaques ou mal cristallisés - appelés *borts* ou *carbonados* - utilisés industriellement pour leur dureté comme abrasifs.

Le coût prohibitif du diamant naturel a motivé le développement de techniques de synthèse pour les applications industrielles. Dans un premier temps, des procédés de synthèse ont été développés dans les conditions de stabilité thermodynamique (procédés HPHT : haute température - haute pression). Par la suite, il est devenu nécessaire d'envisager l'élaboration de films de diamant pour satisfaire aux conditions de nouvelles applications potentielles inhérentes à d'autres propriétés que le matériau dévoila au cours du temps.

Ces propriétés, assez exceptionnelles pour la plupart, offrent souvent des combinaisons surprenantes. A titre d'exemple, le diamant est à la fois un parfait isolant électrique et un excellent conducteur thermique. Les applications du diamant ne sont souvent pas liées à une seule propriété du matériau mais plutôt à une combinaison propice de plusieurs propriétés, comme le suggère le tableau présenté ci-contre.

Les procédés développés à partir des années 1960 pour la synthèse de films de diamant, opèrent dans des conditions de métastabilité thermodynamique du diamant, à des pressions inférieures à la pression atmosphérique et des températures inférieures à 1300 K. Par ces techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), souvent assistées par une source d'énergie qui augmente l'efficacité du milieu réactionnel, des substrats (de diamant, métalliques ou semi-conducteurs) peuvent être revêtus.

Dans notre cas, des films de diamant sont élaborés sur silicium monocristallin par un procédé CVD assisté par plasma micro-ondes (MPCVD), en vue d'applications optiques et électroniques. Pour de telles applications, les films synthétiques doivent présenter une qualité cristalline proche de la qualité monocristalline afin d'en reproduire les caractéristiques physico-chimiques. A l'heure actuelle, les films de diamant CVD sont polycristallins, avec différentes microstructures en fonction des conditions de synthèse. Ces microstructures sont assez précisément décrites dans la bibliographie en terme d'agencement des cristaux. Dans le cadre de notre équipe, cet aspect microstructural est abordé dans deux thèses [BARRAT 1992, DIEGUEZ 1996] et les publications afférentes. Les cristaux constituant les films présentent par ailleurs des défauts structuraux qui sont principalement des dislocations et des défauts plans.

Nous proposons ici une étude portant précisément sur les défauts plans dans les cristaux constituant les films de diamant élaborés par MPCVD au laboratoire, afin de compléter leur description microstructurale. Les techniques d'investigations mises en oeuvre sont des techniques de Microscopie Electronique en Transmission (MET) : imagerie conventionnelle et à haute résolution, diffraction en aire sélectionnée et microdiffraction, ou des techniques dérivées, en particulier la Spectroscopie de Pertes d'Energie des Electrons transmis (ou EELS : *Electron Energy Loss Spectroscopy*). Les travaux de spectroscopie de pertes d'énergie ont été réalisés en collaboration avec le service commun de MET de la Faculté des Sciences de l'Université Henri Poincaré.

Le chapitre I, à caractère introductif, décrit la synthèse des échantillons et les différentes microstructures obtenues. La nature des défauts structuraux observés dans les cristaux de diamant CVD y est également précisée sur la base de données bibliographiques et expérimentales.

Les techniques d'analyse mises en oeuvre nécessitent la préparation de lames minces transparentes aux électrons. Ce travail est présenté dans le chapitre II ainsi qu'une étude des dégâts d'irradiation induits dans le matériau lorsque les lames sont amincies par bombardement ionique.

Les défauts plans provoquent des effets spécifiques sur les clichés de diffraction, effets que nous mettons à profit pour révéler la présence de ces défauts dans les cristaux lorsque leur orientation ne permet pas une identification directe sur les images de MET. Pour cela, un programme de simulation des clichés de diffraction a été conçu. Dans le chapitre III, ce programme est présenté et utilisé pour l'interprétation des clichés expérimentaux présentés dans les différents chapitres.

Dans le chapitre IV, l'agencement des défauts plans dans les cristaux et les films de diamant est examiné par MET conventionnelle, pour les différentes microstructures élaborées. Le but de cette étude est de définir les conditions favorables à l'élimination des défauts plans dans les films.

La présence de défauts plans dégrade la qualité cristalline et influe vraisemblablement sur les propriétés du matériau, comme nous tenterons de le montrer par EELS dans le chapitre V. Le montage expérimental et le traitement des spectres EELS sont définis en annexe.

Les grandeurs physiques utilisées figurent à la fin de ce mémoire.

CHAPITRE I

Présentation et découverte du matériau

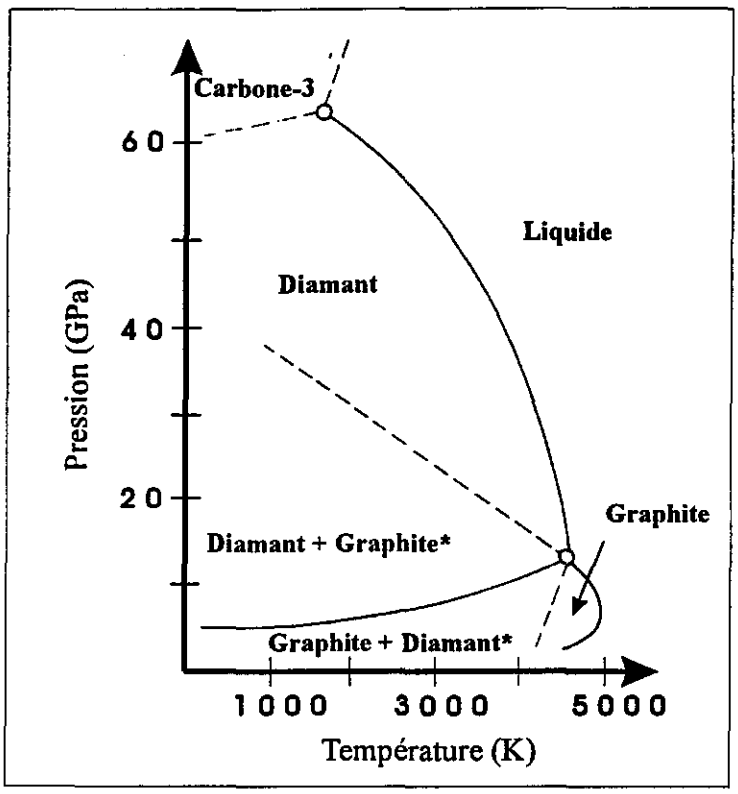


Figure I.1 : Diagramme de stabilité thermodynamique des phases du carbone [FEDOSAYEV et al. 1989]
(*) : Phases métastables

CHAPITRE I

PRESENTATION ET DECOUVERTE DU MATERIAU

Ce chapitre à caractère introductif situe le contexte des travaux relatés dans ce manuscrit.

Après une brève description de la synthèse des échantillons, les différentes microstructures élaborées sont présentées. Ces deux aspects ont plus particulièrement été étudiés par d'autres chercheurs de l'équipe et font l'objet de deux thèses [BARRAT 1994, DIEGUEZ 1996].

Enfin, la nature des défauts structuraux présents au sein des cristaux est précisée, sur la base de données bibliographiques et expérimentales. L'accent est mis sur la description des défauts plans dont l'étude constituera la base de nos travaux.

I.1 - SYNTHESE CVD

Les films de diamant étudiés sont synthétisés sur des substrats de silicium monocristallins, orientés <111> ou <100> par une technique de Dépôt Chimique en phase Vapeur assistée par Plasma Micro-onde (MPCVD).

I.1.1 - PRINCIPE DE LA SYNTHESE CVD

La figure I.1 représente le diagramme de stabilité thermodynamique des phases du carbone. La synthèse CVD a lieu dans des conditions de températures de l'ordre de 1000 K et de pressions inférieures à la pression atmosphérique, situées dans le domaine de stabilité thermodynamique du graphite et de métastabilité du diamant.

Le principe de la synthèse CVD du diamant repose sur la faible différence d'enthalpie libre de formation entre les deux phases qui peut être évaluée, dans les conditions standard de température et pression, à : $\Delta G^F_{293K}(\text{Diamant}) - \Delta G^F_{293K}(\text{Graphite}) = 2{,}10\ \text{kJ.mol}^{-1}$

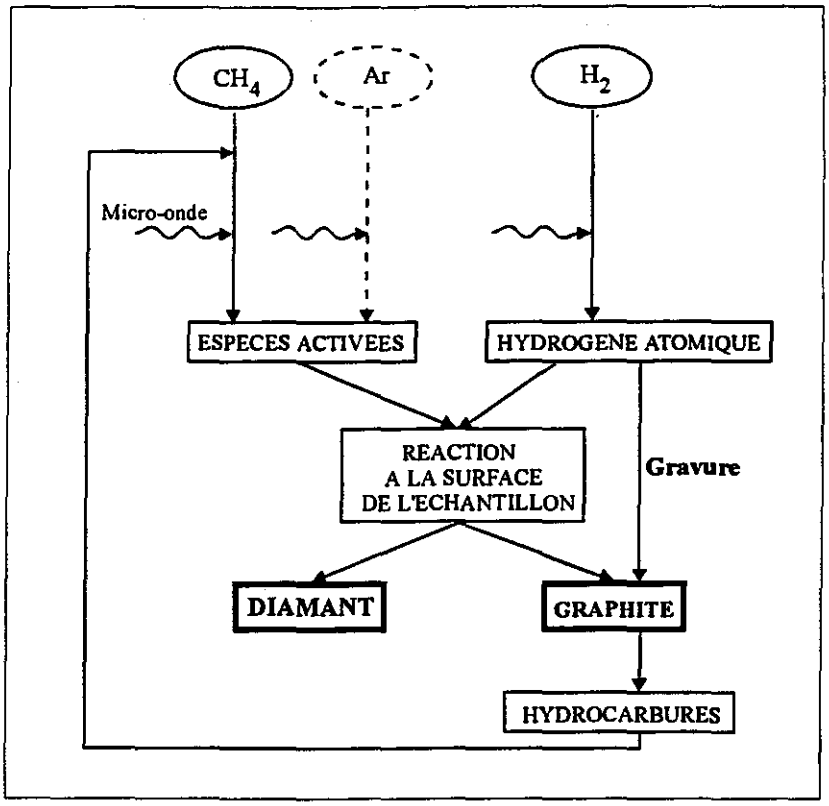


Figure I.2 : Schéma de principe de la synthèse de diamant par MPCVD

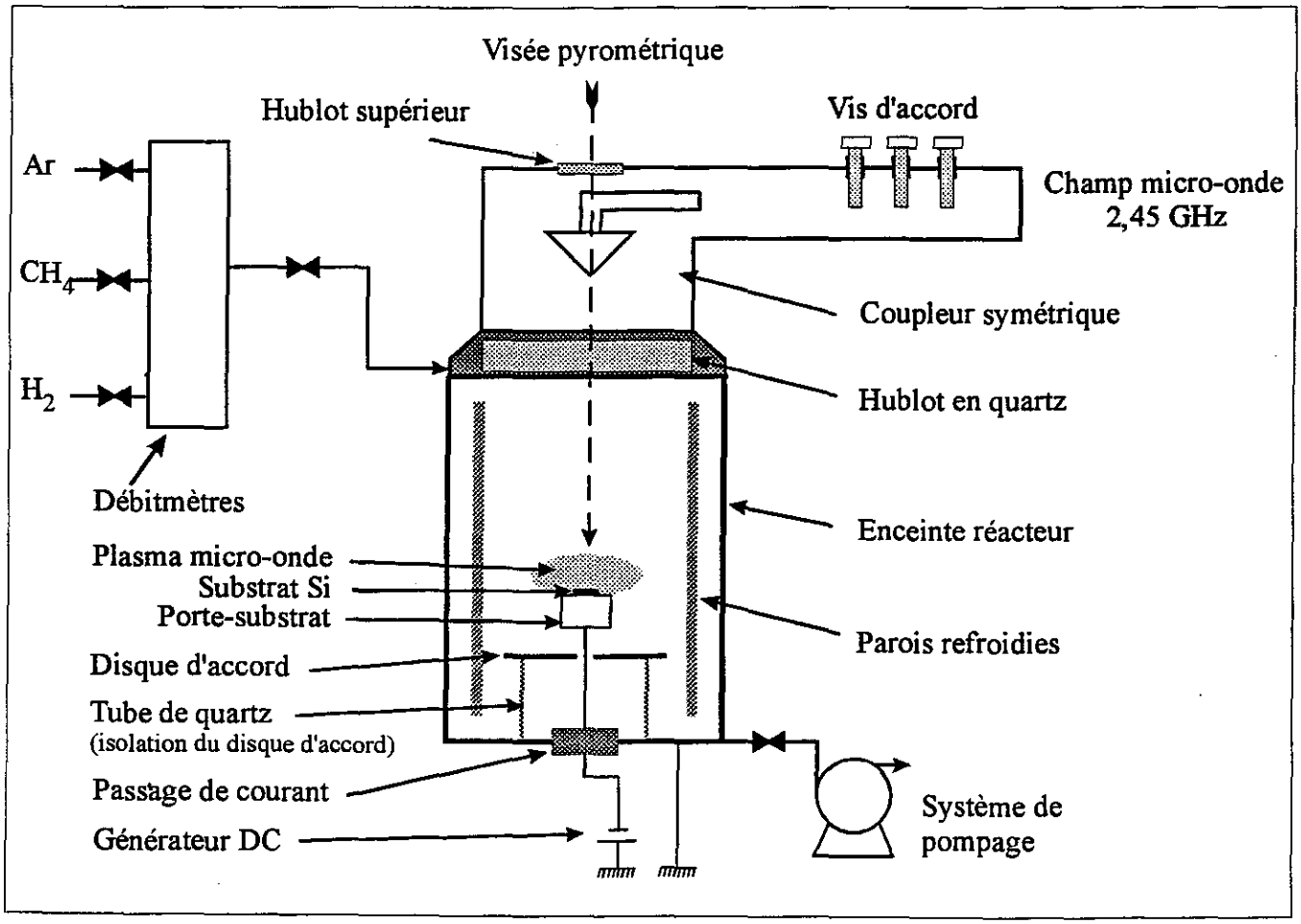


Figure I.3 : Configuration du réacteur MPCVD pour la synthèse de diamant
[BARRAT 1994, DIEGUEZ 1996]

Cette faible différence d'enthalpie libre permet la formation simultanée de graphite et de diamant. Ces deux composés se forment à partir de la phase gazeuse, composée d'un hydrocarbure (CH_4 dans notre cas) constituant la source de carbone, et d'hydrogène en grande quantité. Dans le plasma, les espèces gazeuses sont activées et peuvent se présenter sous diverses formes (atomiques, radicalaires...). L'une des espèces reconnues indispensables à l'obtention de films de diamant est l'hydrogène atomique. En effet, l'hydrogène atomique grave le graphite, beaucoup plus rapidement que le diamant, et permet d'éliminer cette phase codéposée au fur et à mesure de sa formation (Figure I.2).

I.1.2 - REACTEUR ET CONDITIONS DE SYNTHESE

La synthèse a lieu dans un réacteur MPCVD schématisé sur la figure I.3. Le réacteur est composé d'une enceinte circulaire en acier inoxydable qui constitue une cavité résonnante. Le porte-substrat sur lequel repose le substrat de silicium est situé sur l'axe de symétrie du réacteur à une hauteur ajustable par un disque d'accord. Dans cette enceinte, reliée à un système de pompage, est introduit un mélange gazeux (CH_4, H_2 et éventuellement Ar). Le mélange est activé par un rayonnement micro-onde issu d'un générateur de 2,45 GHz et passant par le hublot en quartz situé dans la partie haute de l'enceinte. Ce hublot assure également l'étanchéité du système. Un plasma est ainsi initié par le champ micro-onde et les conditions opératoires sont définies pour qu'il se place sur le porte-échantillon, de façon à immerger le substrat. Le réacteur est également muni d'un système de polarisation cathodique du porte-échantillon par rapport à l'enceinte du dispositif.

Les gammes de conditions de synthèse mises en oeuvre sont récapitulées dans le tableau I.1.

Pression	25 à 150 hPa
Température	400 à 900 °C
Puissance micro-onde	0 à 1500 W
Débit gazeux	0 à 1500 $Ncm^3.min^{-1}$
% CH_4	0 à 2 %vol.
Tension de polarisation	0 à -400 V

Tableau I.1 : Gammes de conditions de synthèse

En fonction des conditions de synthèse, différentes microstructures peuvent être obtenues, comme nous le décrivons ci-dessous.

I.2 - MODES DE CROISSANCE ET MICROSTRUCTURES

Le diamant germe de façon ponctuelle à la surface du silicium et apparaît donc en premier lieu sous la forme de cristaux isolés.
Si la densité de germes est suffisamment élevée, la croissance des cristaux isolés aboutit à l'étape dite de coalescence où un film continu se forme, recouvrant la surface du substrat.
Le film s'épaissit ensuite à une vitesse de l'ordre de 0,5 $\mu m.h^{-1}$ dans nos conditions de synthèse.

I.2.1 - CRISTAUX ISOLES

I.2.1.1 - Densité de germes

L'obtention rapide d'un film continu nécessite une densité de germes élevée. La densité de germes est faible sur du silicium poli industriellement, mais augmente de façon significative si ce silicium subit un sablage ultrasonique par de la poudre de diamant en suspension dans l'éthanol. L'efficacité de ce prétraitement est démontrée, bien que la nature des sites de germination créés soit encore sujet à discussion. Deux effets peuvent être envisagés : effet topologique et/ou effet chimique. Le sablage peut effectivement provoquer d'une part l'apparition de défauts topologiques et d'autre part l'ensemencement de la surface du substrat par les particules de sablage (en particulier s'il s'agit de grains de diamant).

Une seconde technique, qui s'est avérée particulièrement efficace, est utilisée pour favoriser la germination du diamant. Il s'agit d'une technique *in-situ* consistant à polariser le substrat en début de synthèse. Là encore, les mécanismes de germination et la nature des sites sont incertains, mais résultent probablement du bombardement de la surface par les ions du plasma attirés par le potentiel négatif du substrat. Ce prétraitement, mis en oeuvre dans des conditions particulières permet de plus l'orientation des germes par rapport au substrat [DIEGUEZ et BAUER-GROSSE 1994], avec les relations suivantes : $(001)_{Diamant}$ // $(001)_{Si}$ et $<110>_{Diamant}$ // $<110>_{Si}$ [WOLTER et al. 1993].

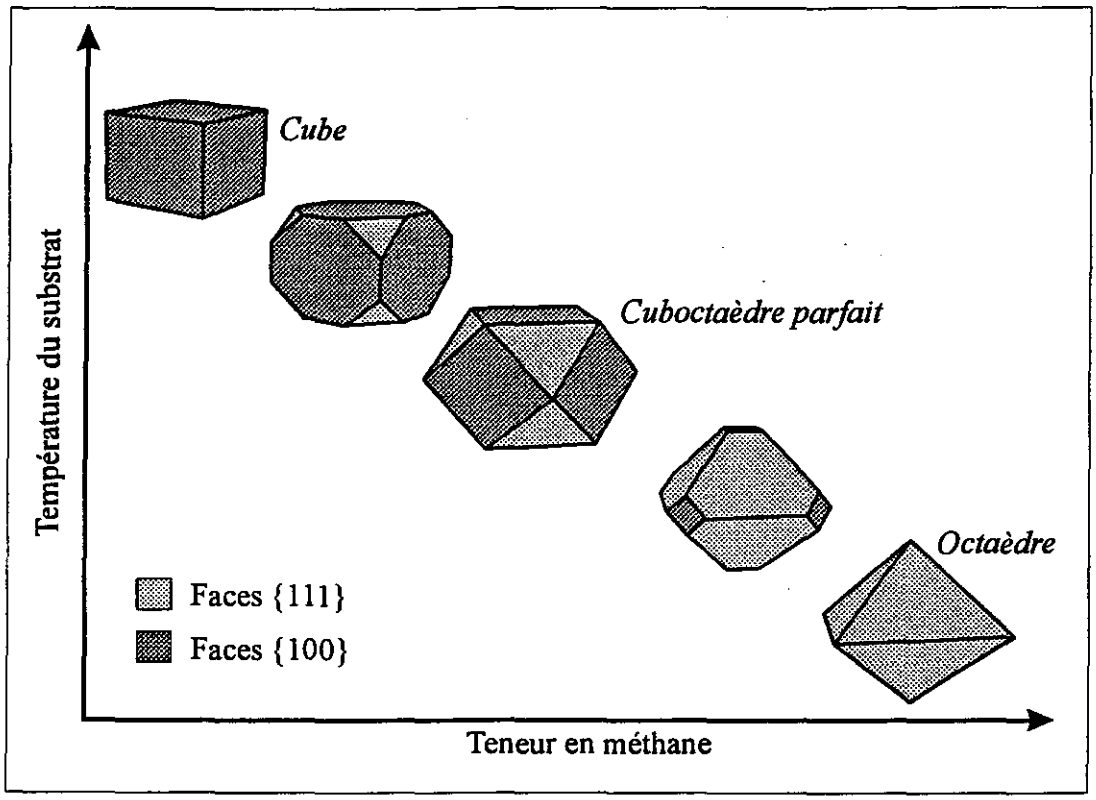


Figure I.4 : Schéma de l'évolution morphologique des monocristaux de diamant en fonction des conditions de synthèse

Compte-tenu de l'écart de paramètres de maille entre le silicium (a_{Si} = 0,543 nm) et le diamant ($a_{Diamant}$ = 0,357 nm), la formation d'une couche intermédiaire, continue ou non, de carbure SiCβ épitaxique, de paramètre $a_{SiC\beta}$ = 0,436 nm, est présumée. Les données bibliographiques sont assez discordantes à ce sujet, les différents auteurs observant ou non cette phase par MET sur des lames en sens travers.

Les densités de germes obtenues au laboratoire, en accord avec les données bibliographiques, sont les suivantes :

- environ 10^4 cm^{-2} sur du silicium poli industriellement,
- 10^7 à 10^8 cm^{-2} si le substrat est sablé ultrasoniquement par de la poudre de diamant en suspension dans l'éthanol,
- 10^9 à 10^{11} cm^{-2} si le substrat subit un prétraitement de polarisation *in-situ*.

I.2.1.2 - Morphologie

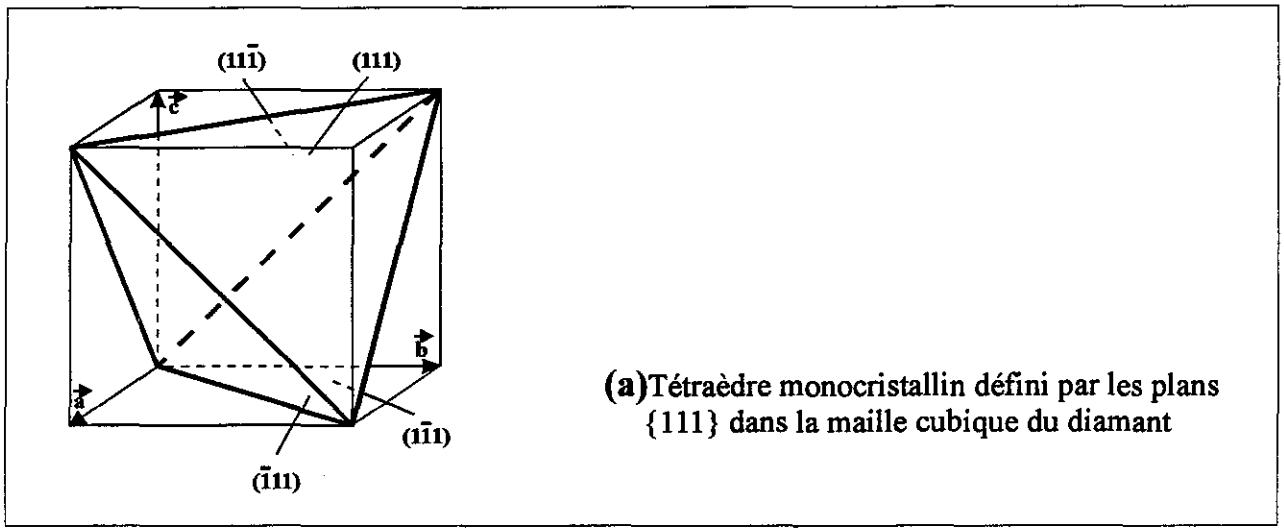
La vitesse de croissance d'un cristal de diamant est anisotrope. Les faces définissant la morphologie d'un cristal correspondent aux directions cristallographiques de plus faible vitesse de croissance. Les cristaux de diamant CVD présentent uniquement des faces {100} et {111}, dont la taille relative évolue en fonction des conditions de synthèse [MATSUMOTO et MATSUI 1983 et nombreuses publications ultérieures].

La morphologie des monocristaux peut ainsi varier entre deux extrêmes :

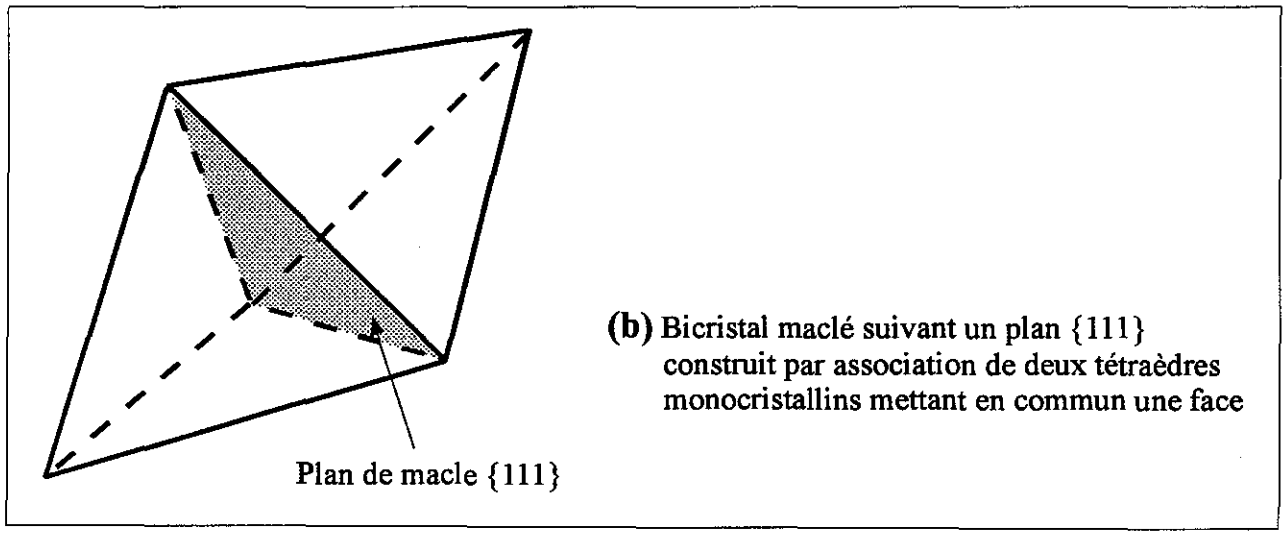
- le cube, défini par des faces {100}, favorisé à haute température (~ 900 °C) et faible teneur en méthane (~ 0,2 %),
- l'octaèdre, défini par des faces {111}, favorisé à basse température (~ 650 °C) et forte teneur en méthane (~ 0,8 %),

en passant progressivement par des formes cuboctaédriques, présentant une importance relative variable des deux types de faces. Les tendances de cette évolution morphologique sont schématisées sur la figure I.4.

Les conditions de synthèse permettant d'obtenir ces différentes morphologies ont été déterminées spécifiquement pour notre réacteur [BARRAT et al. 1994].

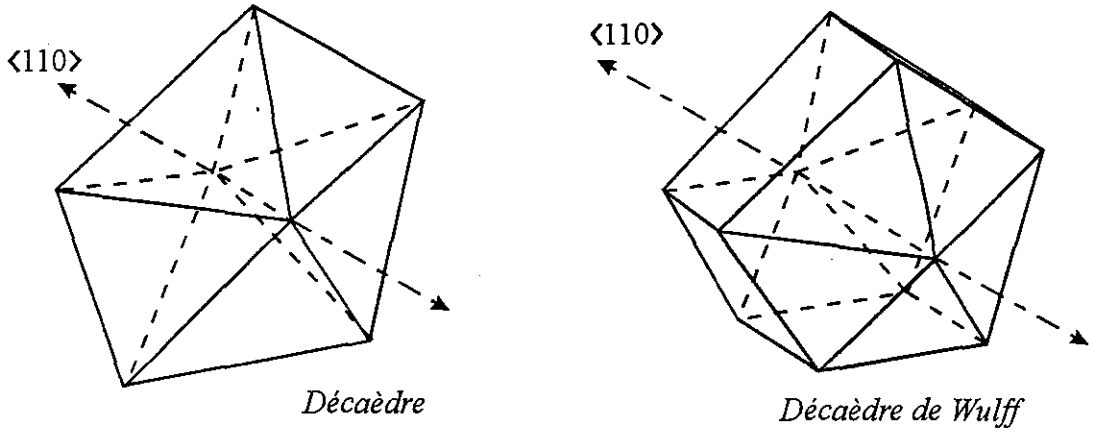


(a) Tétraèdre monocristallin défini par les plans {111} dans la maille cubique du diamant

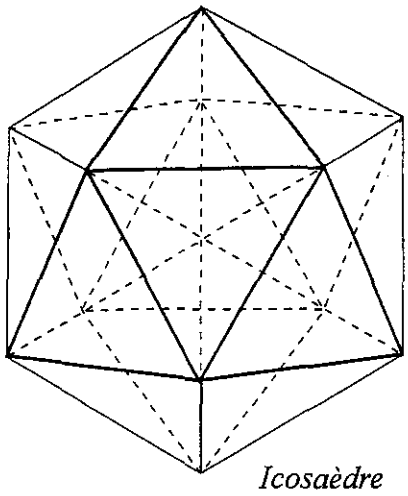


(b) Bicristal maclé suivant un plan {111} construit par association de deux tétraèdres monocristallins mettant en commun une face

Figure I.5 : Construction des particules multimaclées par association de deux, cinq ou vingt tétraèdres monocristallins



(c) Particule multimaclée décaédrique construite par association de cinq tétraèdres monocristallins en relation de macle deux à deux suivant {111} et mettant en commun une arête <110>.
Les particules décaédriques sont généralement observées tronquées suivant {100}, ce sont alors des décaèdres de Wulff.



(d) Icosaèdre construit par association de vingt tétraèdres monocristallins en relation de macle deux à deux suivant {111}, et mettant en commun un sommet.

Remarque : Rigoureusement, l'association de cinq ou vingt tétraèdres ne permet pas de remplir l'espace et génère des défauts de fermeture dans les particules décaédriques et icosaédriques. Expérimentalement, ces défauts ne sont pas observés et peuvent être accomodés par la présence de défauts structuraux dans les tétraèdres ou les joints de macle.

Figure I.5 **(suite)** : Construction des particules multimaclées par association de deux, cinq ou vingt tétratèdres monocristallins

[BARRAT 1994]

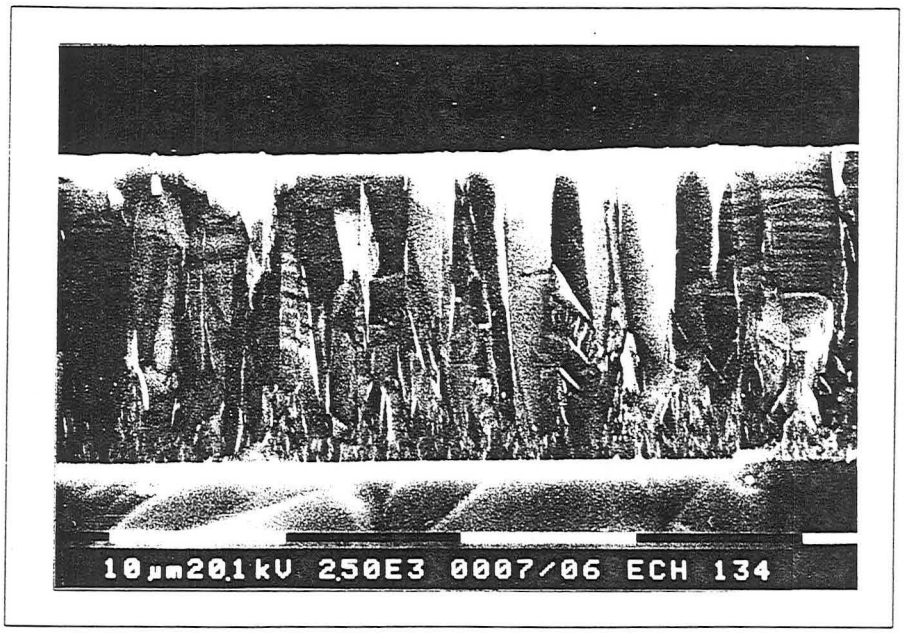


Figure I.6 : Film de diamant texturé <100> sur silicium observé en sens travers par MEB : Microstructure colonnaire
[BARRAT 1994]

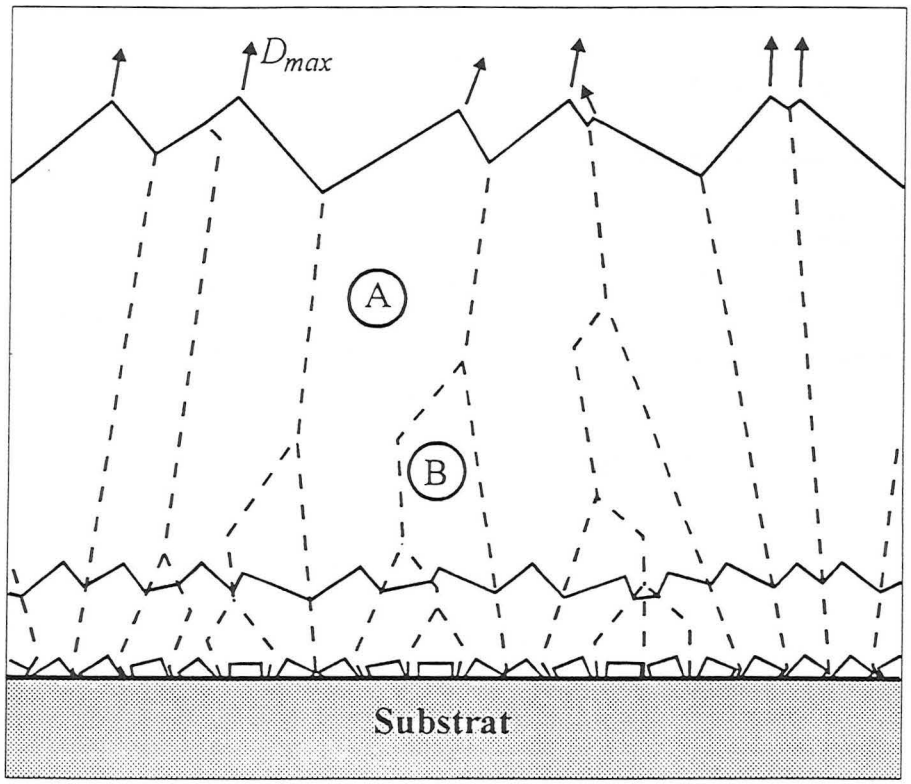


Figure I.7 : Formation d'un axe de fibre par évolution sélective de cristaux cubiques 2D aléatoirement orientés
[VAN DER DRIFT 1967]

Le diamant CVD peut également se présenter sous la forme de polycristaux maclés suivant les plans {111}, analogues aux édifices observés dans certains dépôts de métaux de structure cubique à faces centrées (Fe, Ni, Pt, Cu, Ag, Au) ou d'autres matériaux de structure diamant (Si, Ge) [WILLIAMS et al. 1990].
La construction de ces polycristaux de diamant, ou particules multimaclées, par association de deux, cinq ou vingt tétraèdres monocristallins [MATSUMOTO et MATSUI 1983, WILLIAMS et al. 1990] est représentée sur les figures I.5a-d. Leur description sera complétée en I.3.2.2.c.

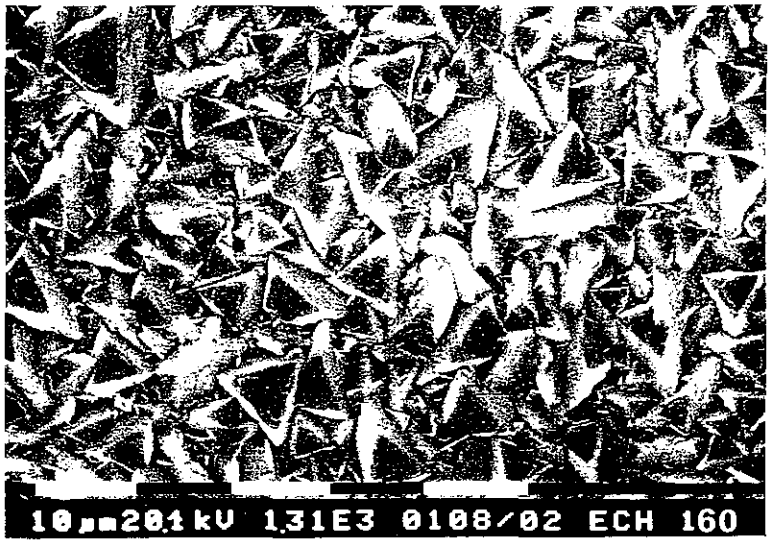
I.2.2 - FILMS

La croissance des films de diamant commence à l'étape de coalescence, et mène à des microstructures colonaires (Figure I.6), où une texture s'établit au cours du temps, conformément au modèle d'évolution sélective proposé par VAN DER DRIFT [1967], dont le principe est schématisé sur la figure I.7.
La morphologie des cristaux initiaux se caractérise par une direction de plus grande vitesse de croissance, D_{max}, confondue avec celle de la plus grande dimension du cristal considéré. Dans le cas de cristaux orientés aléatoirement, certains présentent leur D_{max} proche de la normale au substrat, et subsistent en surface du film au cours de la croissance (cas A). Inversement, les cristaux orientés défavorablement, croissent moins rapidement, et sont éliminés progressivement de la surface du film en cours de croissance (cas B).
Ainsi la croissance de films à partir de cristaux d'orientation aléatoire mène progressivement à l'apparition d'un axe de fibre normal au plan du substrat, cet axe de fibre correspondant à la direction cristallographique D_{max}.

De telles microstructures, constituées de grains présentant simultanément un aspect colonaire et une orientation préférentielle, se décrivent comme des textures. L'effet de texture, résultant de la croissance sélective, est d'autant plus prononcé que le film est épais.

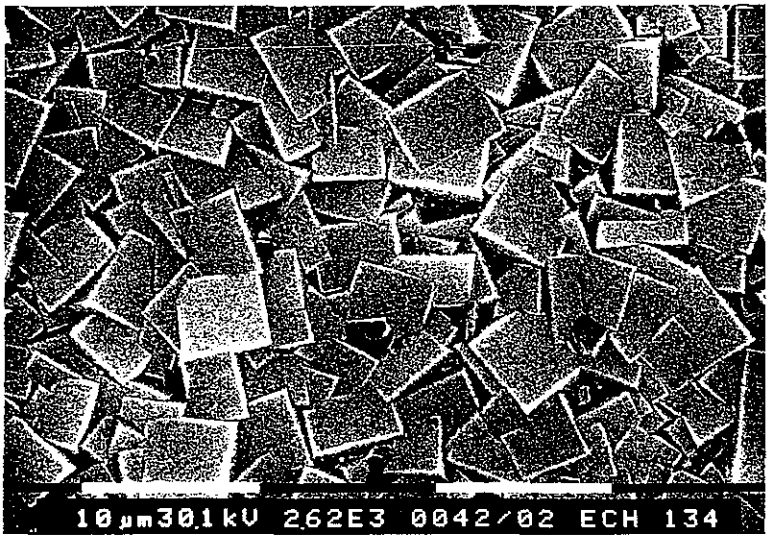
I.2.2.1 - Films texturés : choix de l'orientation de l'axe de fibre

La dépendance morphologique des cristaux de diamant CVD vis à vis des conditions de synthèse permet l'obtention de films présentant différents axes de fibres [BARRAT et al 1994, BARRAT et BAUER-GROSSE 1995].



(a) Texture proche de <111>

(épaisseur : environ 25 µm)



(b) Texture proche de <100>

(épaisseur : environ 17 µm)

(c) Texture proche de <110>

(épaisseur : environ 25 µm)

Figure I.8 : Topographies de surface de films texturés observées par MEB

[BARRAT et BAUER-GROSSE 1995]

Des cristaux parfaitement cubiques présentent un D_{max} parallèle à <111>. La synthèse de films épais dans les conditions favorisant cette morphologie aboutit donc à un axe de fibre <111>. La surface d'un tel film serait alors constituée de faces {100} définissant des sommets de cubes.

Sur le même principe, des films texturés <100> pourraient être obtenus à partir de cristaux initiaux de morphologie octaédrique. La surface serait alors constituée de faces {111} correspondant à des sommets d'octaèdres.

Les morphologies cuboctaédriques intermédiaires mènent à des axes de fibres variant entre ces deux extrêmes. Pour des cuboctaèdres parfaits (Figure I.4), l'axe de fibre résultant est <110> et la surface du film présente à la fois des faces {100} et {111} en quantités comparables.

Expérimentalement, les morphologies extrêmes parfaitement cubique et parfaitement octaédrique sont difficiles à obtenir. Les textures à axes de fibres parfaitement parallèles à <100> ou <111> ne peuvent donc être réalisées. La figure I.8 montre trois textures caractéristiques obtenues expérimentalement.

Le film de la figure I.8a a été synthétisé dans des conditions permettant de se rapprocher le plus possible de la morphologie cubique. L'axe de fibre est voisin de <111> et la surface est majoritairement constituée de faces triangulaires totalement émergées, qui semblent quasiment parallèles à la surface du substrat. Ces faces majoritaires correspondent à des sommets de cubes tronqués suivant {111}et sont bordées de faces {100} qui n'émergent que partiellement du film.

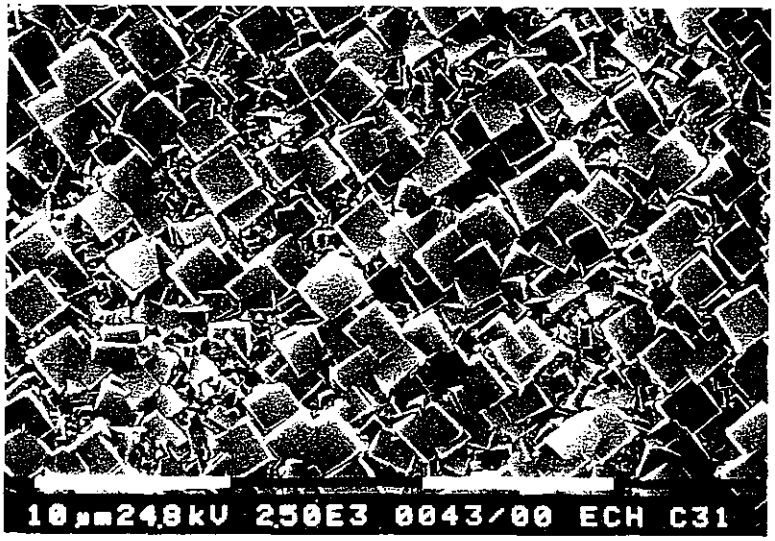
Si les conditions de synthèse sont choisies de manière à tendre vers la morphologie octaédrique (Figure I.8b), l'axe de fibre est voisin de <100>. Les faces totalement émergées et quasiment parallèles à la surface du substrat sont carrées et correspondent à des sommets d'octaèdres tronqués suivant {100}. Ces faces majoritaires sont bordées de faces {111} émergeant peu du film.

La surface du film d'axe de fibre voisin de <110> (Figure I.8c) est quant à elle constituée de faces {100} et {111} en proportions équivalentes, dont la majorité sont inclinées. Une telle morphologie de surface traduit l'émergence de sommets de cuboctaèdres quasiment parfaits.

Dans les trois cas, les particules multimaclées ne semblent pas présentes en surface des films. Si toutefois il en existait, elle ne présenteraient pas forcément une orientation permettant leur identification par simple observation de ces images.

Afin d'alléger le texte, nous appellerons désormais texture <111>, tout film d'axe de fibre voisin de <111> présentant la morphologie de surface caractéristique présentée sur la figure I.8a.
De même, texture <100> signifiera que le film présente un axe de fibre voisin de <100> et une morphologie de surface caractéristique telle que celle de la figure I.8b. Les microstructures à axe de fibre voisin de <110> seront moins abordées par la suite, mais seront le cas échéant appelés texture <110>.

Comme nous venons de le souligner, la morphologie de surface d'un film texturé est caractéristique de l'axe de fibre. Compte-tenu du mode de croissance de ces films (évolution sélective suivant le modèle de Van der Drift), leur microstructure peut être décrite plus précisément.
Chaque cristal observé en surface d'un film texturé correspond à l'émergence d'une colonne monocristalline, d'orientation adéquate pour être conservée au cours de la croissance sélective (Cas A de la figure I.7). Entre ces colonnes subsistent, aux faibles épaisseurs, les cristaux mal orientés, qui sont noyés dans le film au cours de la croissance (Cas B de la figure I.7). Il existe ainsi dans les films texturés, une couche polycristalline d'orientation aléatoire, comprenant des monocristaux mal orientés et vraisemblablement des particules multimaclées. La couche polycristalline est située à la base du film, aux abords de l'interface avec le substrat. La couche située aux abords de la surface libre, si le film est suffisamment épais, se résume à la juxtaposition des colonnes sélectionnées. Le mode de croissance des films de diamant génère donc une ample évolution microstructurale en fonction de l'épaisseur, qu'il est important d'intégrer dans les caractérisations ultérieures.



(a) épaisseur : environ 7 µm

(b) épaisseur : environ 25 µm

Figure I.9 : Topographies de surface de films hautement orientés sur Si(100) observées par MEB [DIEGUEZ 1996]

I.2.2.2 - Films hautement orientés

La polarisation du substrat en début de synthèse, associée à des conditions opératoires adaptées, permet une germination orientée du diamant sur silicium <100> [DIEGUEZ et BAUER-GROSSE 1994]. Les films résultant de la croissance de tels germes présentent la meilleure qualité cristalline obtenue à ce jour sur des substrats de silicium monocristallin.

La surface des films hautement orientés est constituée de faces {100} carrées (Figure I.9), correspondant comme dans le cas des textures <100> à des sommets d'octaèdres tronqués. Ces faces présentent ici la particularité d'être alignées, révélant l'orientation des cristaux entre eux et par rapport au substrat. Ces films peuvent se décrire comme des textures <100> avec une orientation azimutale des cristaux.

Dans le cas idéal, la coalescence de cristaux parfaitement orientés devrait engendrer une couche monocristalline. Ceci n'est pas entièrement réalisé sur la figure I.9a, correspondant à un film pour lequel l'étape de coalescence est dépassée. Principalement deux facteurs empêchent d'atteindre la qualité idéale :

- expérimentalement, environ la moitié des germes seulement est orientée par rapport au substrat [STONER et al. 1993a, STONER et al. 1993b, FOX et al. 1994]. Un choix judicieux des conditions de synthèse permet d'éliminer les cristaux non orientés selon le modèle d'évolution sélective précédemment décrit. L'axe de fibre à favoriser correspond dans ce cas à l'orientation du substrat (<100>), les cristaux initiaux se doivent donc de présenter une morphologie proche de l'octaèdre.

- l'écart important (≈ 40 %)des paramètres de mailles du diamant et du silicium induit la présence de dislocations à l'interface résultant en une légère désorientation (de quelques degrés, 10-12° au maximum) des germes orientés [STONER et al. 1993a, STONER et al. 1993b, WILD et al. 1994, FOX et al. 1994].

Les films plus épais, tels que celui de la figure I.9b, semblent tendre vers la qualité monocristalline en surface.

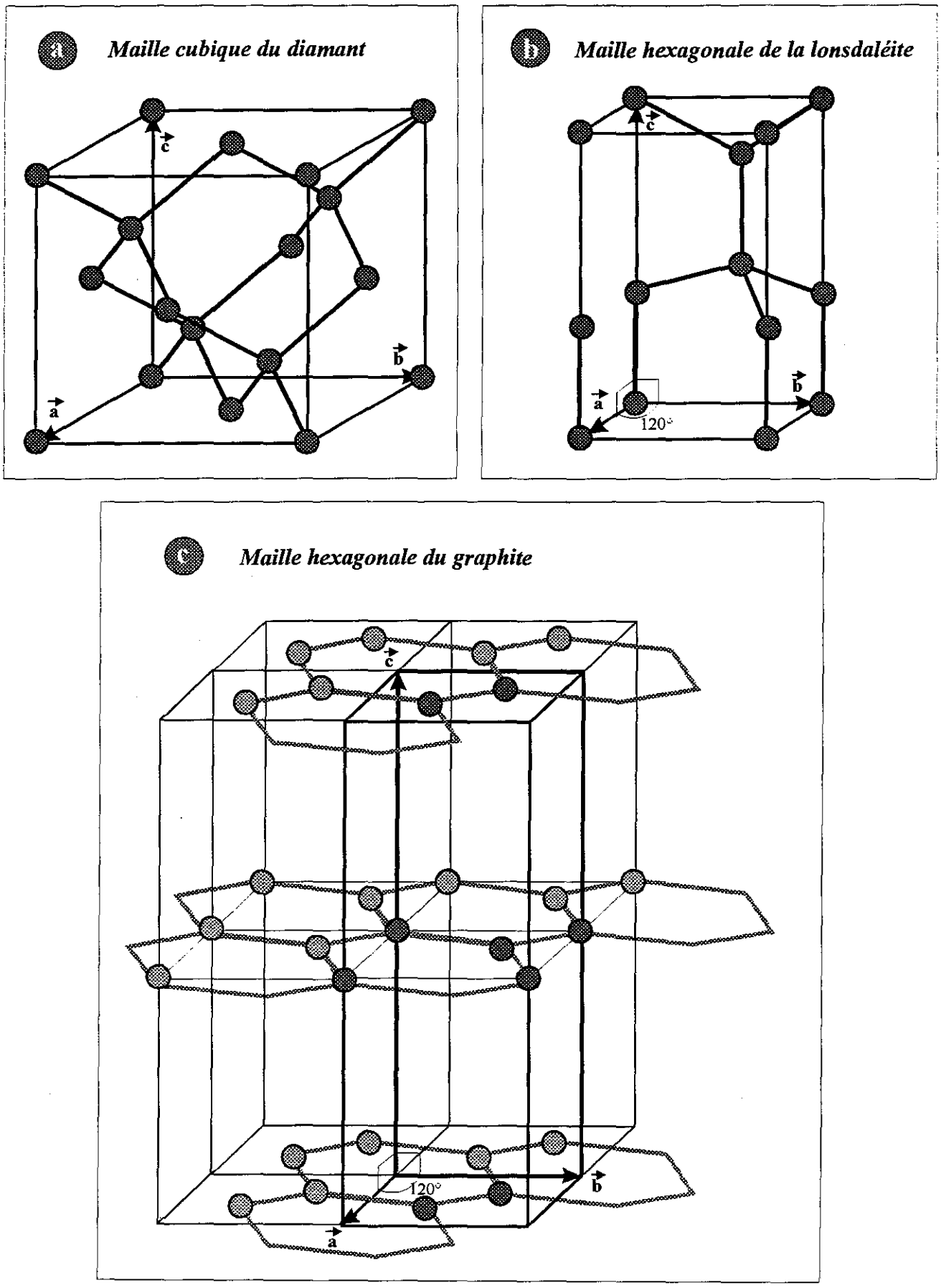


Figure I.10 : Mailles élémentaires des principales formes cristallographiques du carbone
(La taille relative des trois mailles est respectée sur ce schéma)

I.3 - STRUCTURE ET DEFAUTS STRUCTURAUX

I.3.1 - CRISTALLOGRAPHIE DU CARBONE PUR SOLIDE

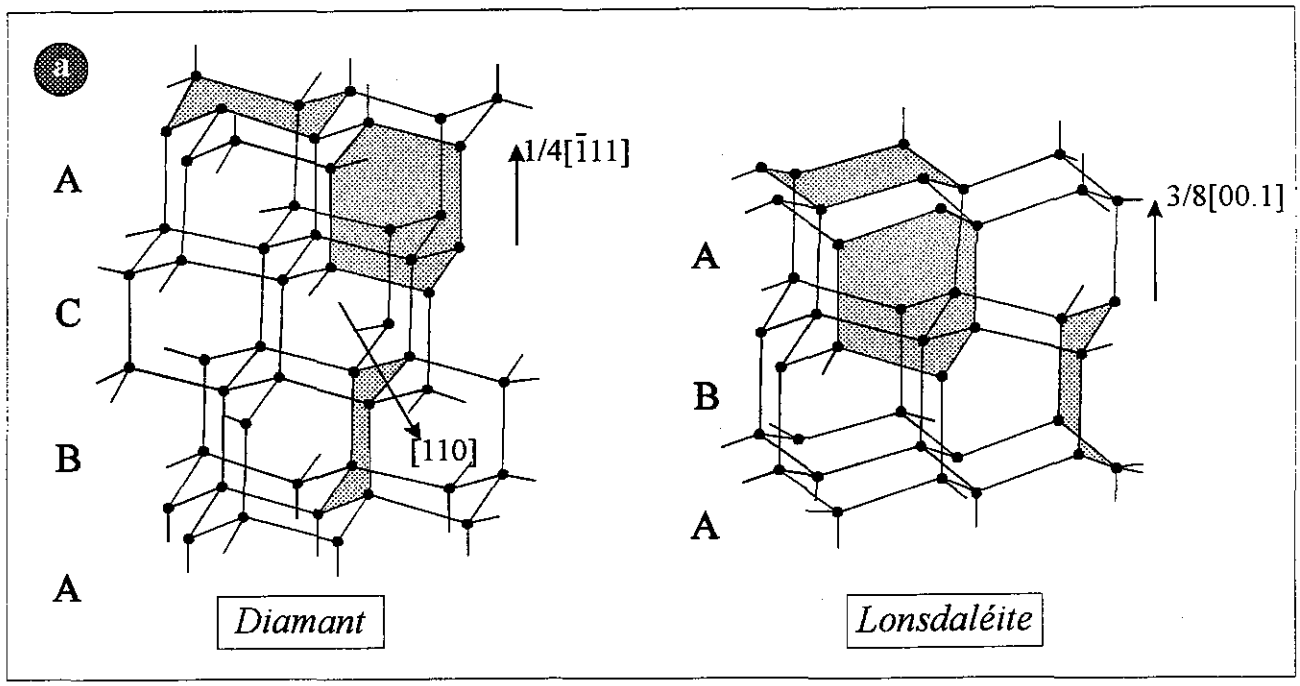
Le carbone pur solide se trouve à l'état naturel sous deux formes cristallines : le graphite et le diamant. Nous décrirons parallèlement une troisième forme, infiniment moins courante, mais proche du diamant : la lonsdaléite, souvent appelée diamant hexagonal, à laquelle nous auront l'occasion de faire appel par la suite.

Les propriétés structurales du diamant, de la lonsdaléite, et du graphite sont regroupées dans le tableau I.2.

	Diamant	**Lonsdaléite**	**Graphite**
Groupe ponctuel	$\mathfrak{I}_d$	$\mathfrak{I}_d$	-
Groupe d'espace	$Fd\overline{3}m$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Paramètres de maille (nm)	a = 0,3567	a = 0,252 c = 0,412	a = 0,246 c = 0,671
Plus courte distance C-C (nm)	0,154	0,152	0,142
Liaison C-C	covalente σ	covalente σ	covalentes σ et π
Positions atomiques	(0 0 0) (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2) (1/4 1/4 1/4) (3/4 3/4 1/4) (3/4 1/4 3/4) (1/4 3/4 3/4)	(0 0 0) (0 0 3/8) (1/3 2/3 1/2) (1/3 2/3 7/8)	(1/3 2/3 0) (2/3 1/3 0) (1/3 2/3 1/2) (0 0 1/2)
Structure type	Blende	Würtzite	
Densité	3,52	3,52	2,3

Tableau I.2 : Propriétés structurales du diamant, de la lonsdaléite, et du graphite [FIELD 1992]

Les mailles élémentaires de ces trois formes cristallines sont représentées sur la figure I.10.



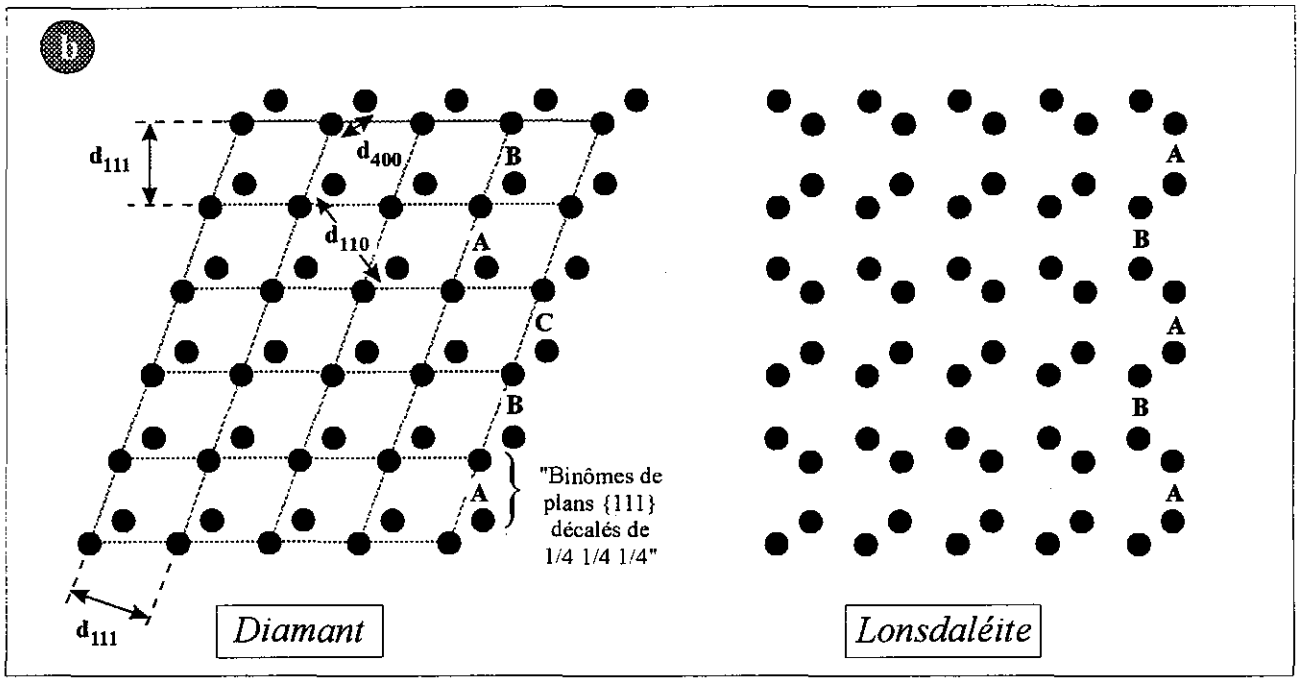


Figure I.11 : Structures du diamant et de la lonsdaléite représentées
- a - en perspective
- b - en projection suivant une direction dense

La structure graphitique peut se décrire comme un empilement de feuillets constitués d'un enchaînement planaire d'atomes de carbone définissant des hexagones. Dans ces feuillets, les atomes sont liés par de fortes liaisons covalentes. La cohésion des feuillets est assurée par des interactions de type Van der Waals.

Le diamant et la lonsdaléite résultent de l'enchaînement tridimensionnel de tétraèdres d'atomes de carbone centrés. Un seul type de liaison intervient, il s'agit de la liaison covalente simple, entre les atomes premiers voisins.

Le graphite et le diamant présentent des caractéristiques physiques fondamentalement différentes. A titre d'exemple, le graphite est un conducteur électrique à faible tenue mécanique, alors que le diamant est un isolant électrique à très large bande interdite, réputé pour son extrême dureté. Ces spécificités trouvent leur origine dans la nature différente des liaisons chimiques assurant la cohésion des deux matériaux.

D'autres descriptions de la structure du diamant et de la lonsdaléite peuvent avoir un intérêt, notamment pour l'étude des défauts structuraux que nous présentons dans le paragraphe I.3.2.

La structure du diamant peut se décrire à partir d'un réseau CFC auquel on associe un motif à deux atomes de coordonnées réduites (0 0 0) et (¼ ¼ ¼). Dans ce cas, la séquence d'empilement ABCABC relative aux structures CFC s'applique au diamant, comme le montre la figure I.11. Les éléments empilés sont alors des binômes de plans {111} décalés de (¼ ¼ ¼). L'empilement de ces mêmes éléments selon la séquence ABAB définit la structure de la lonsdaléite, également représentée sur les figures I.11a et b.

Sur les représentations en perspective de la figure I.11a, il apparaît une autre manière de décrire ces deux structures, qui s'apparente aux descriptions stériques des molécules organiques. Il est alors fait appel à la notion de cycles à six atomes de carbone en configuration chaise ou bateau. Le diamant correspond à un enchaînement tridimensionnel de cycles en configuration chaise suivant les trois directions de l'espace. Dans la lonsdaléite, les cycles ne sont en configuration chaise que dans une direction, perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ de la maille hexagonale (direction d'empilement des plans), et présentent une forme bateau dans les autres directions.

I.3.2 - DEFAUTS STRUCTURAUX DU DIAMANT

Les défauts structuraux observés dans le diamant CVD sont identiques à ceux observés dans le diamant naturel et dans le diamant HPHT (Haute Pression, Haute Température), élaboré dans les conditions de stabilité thermodynamique ou par onde de choc [WILLIAMS et GLASS 1989, WILLIAMS et al. 1990, SCHECHTMAN et al. 1993(a)]. Ces défauts sont des dislocations ou des défauts plans (macles et fautes d'empilement) dans les plans {111}, ces derniers étant généralement présents en concentration élevée.

Les défauts du diamant CVD se forment uniquement en cours de croissance [WILLIAMS et al. 1990, SCHECHTMAN et al. 1993(a)], même s'ils sont souvent de même type que les défauts de déformation observés dans le silicium, isomorphe du diamant, notamment. Les contraintes thermiques apparaissant lors du refroidissement de l'échantillon en fin de synthèse ne peuvent suffir à déformer le réseau rigide du diamant.

En général, dislocations et défauts plans sont observés dans des domaines cristallins distincts [SUZUKI et al. 1992, WURZINGER et al. 1993].

I.3.2.1 - Dislocations

Les lignes de dislocation sont en général dans les plans denses {111}, parallèles aux directions <110>, pour minimiser leur énergie, et du fait de la nature très directionnelle des liaisons covalentes.

Les dislocations dans le diamant sont soit parfaites, avec un vecteur de Burgers de type 1/2<110>, soit dissociées en partielles de Schockley (de vecteur de Burgers de type 1/6<112>) et délimitent alors un ruban de faute d'empilement [NARAYAN 1990, SUZUKI et al. 1992, LUYTEN et al. 1993, WURZINGER et al. 1993].

I.3.2.2 - Défauts plans

Les défauts plans dans les plans {111} sont très fréquents dans le diamant car ils se forment très facilement sur les faces {111} en cours de croissance [WILLIAMS et al. 1990]. La fréquence de ces défauts est liée à leur faible énergie de formation, qui s'explique par le peu de perturbation engendrée dans le réseau [ZHU et al. 1989, SCHECHTMAN et al. 1993(a)].

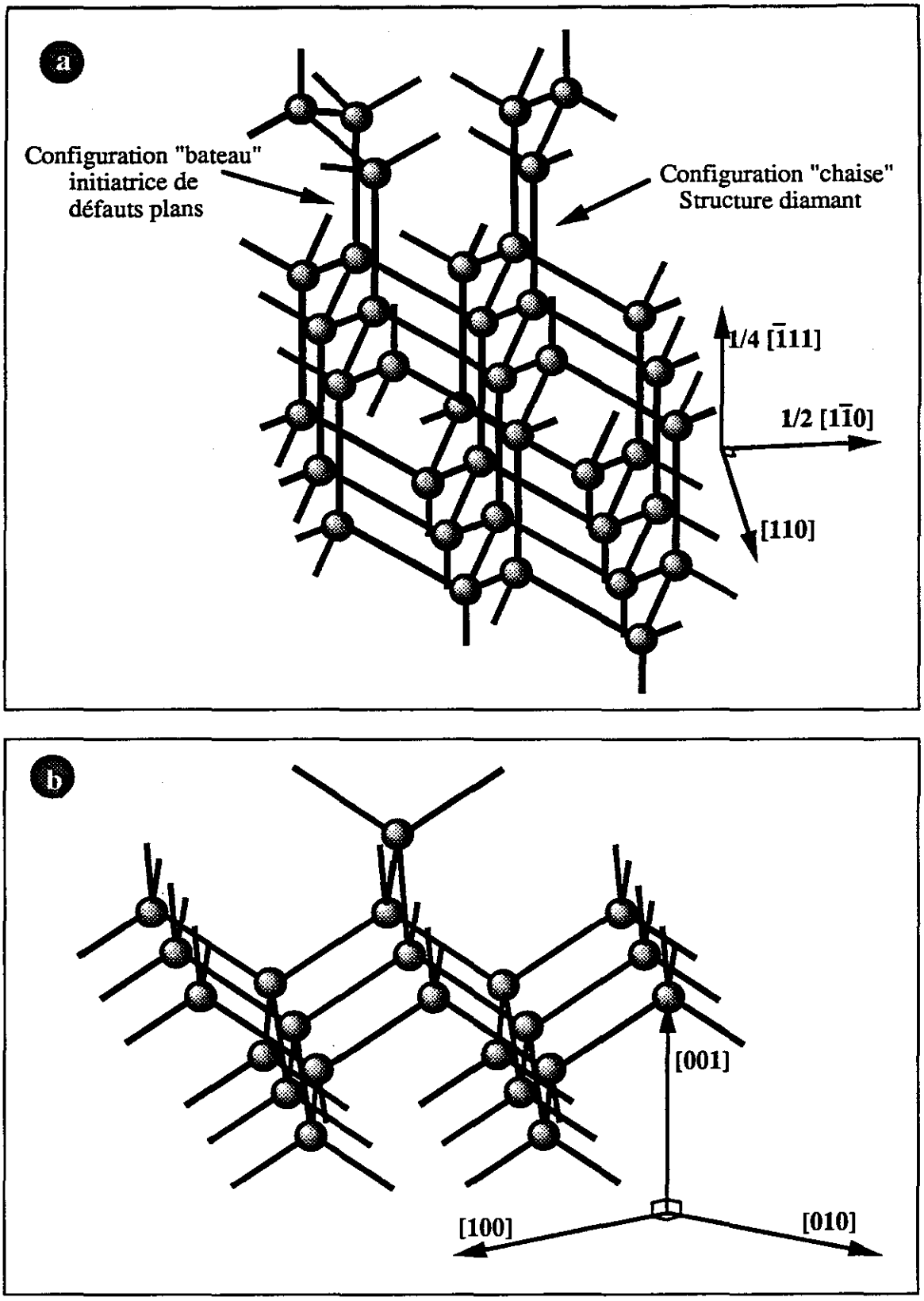
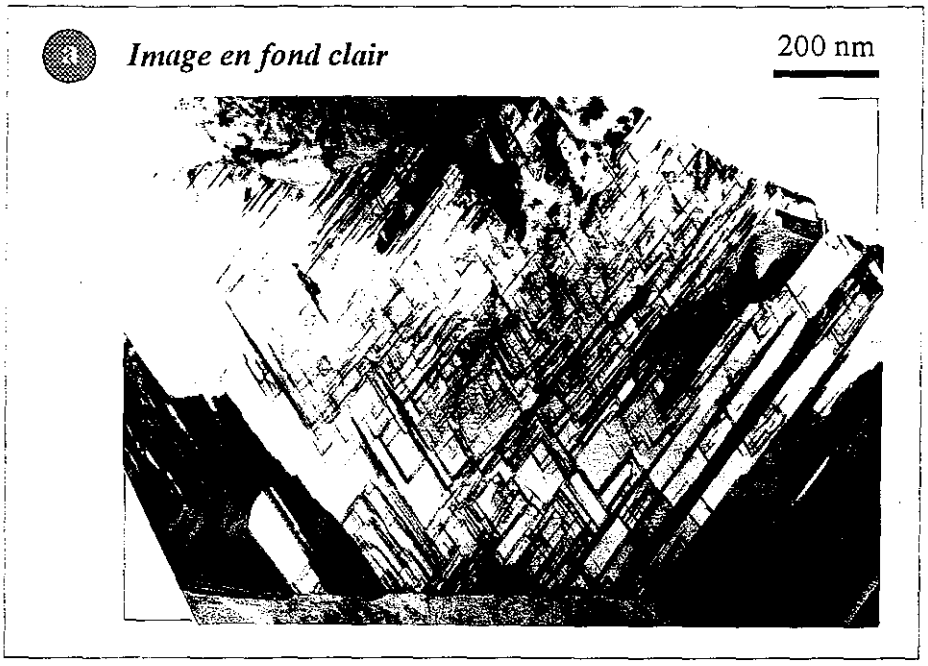
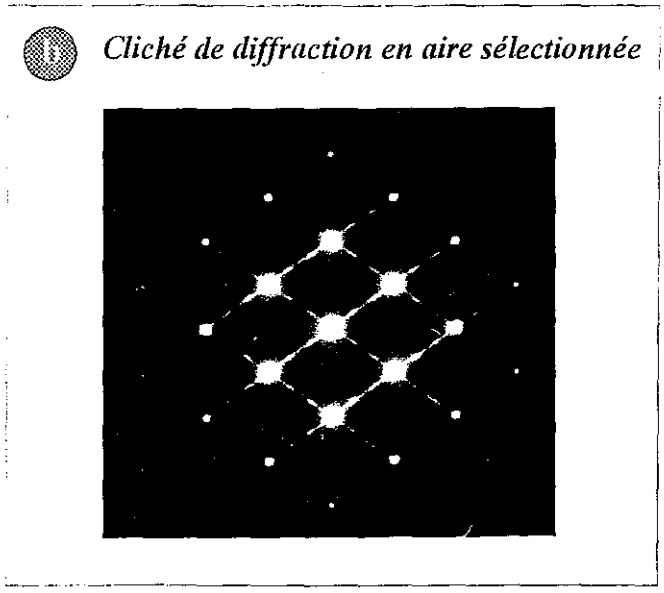


Figure I.12 : Addition d'atomes sur les faces {111} (a) et {100} (b) du diamant en cours de croissance
Seule la face {111} offre deux possibilités, dont une correspond à la formation d'un défaut plan





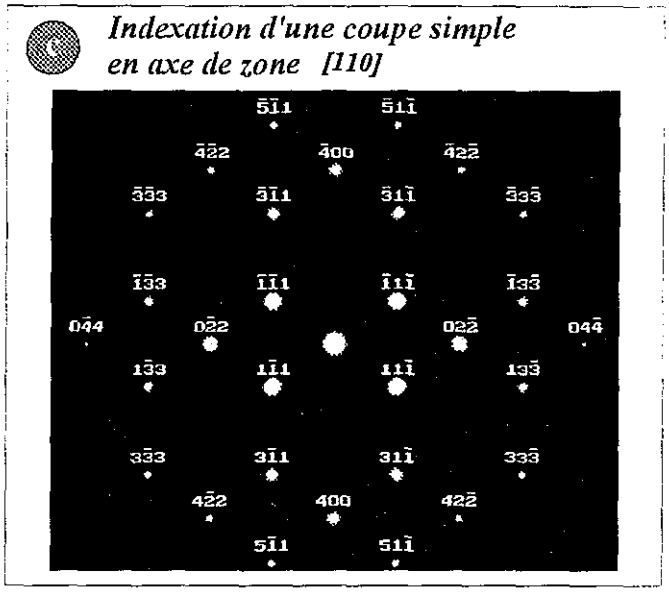


Figure I.13 : Domaine cristallin comportant une importante densité de défauts plans observé par MET (a)
En axe de zone <110>, deux types de plans {111} sont parallèles au faisceau et les défauts plans contenus dans ces plans apparaissent comme des lignes suivant deux directions à 70,5° l'une de l'autre.
Le cliché de diffraction correspondant (b) présente, en plus des taches de la coupe simple (c), des effets liés à des phénomènes de double diffraction et des effets caractéristiques de la présence de défauts plans.

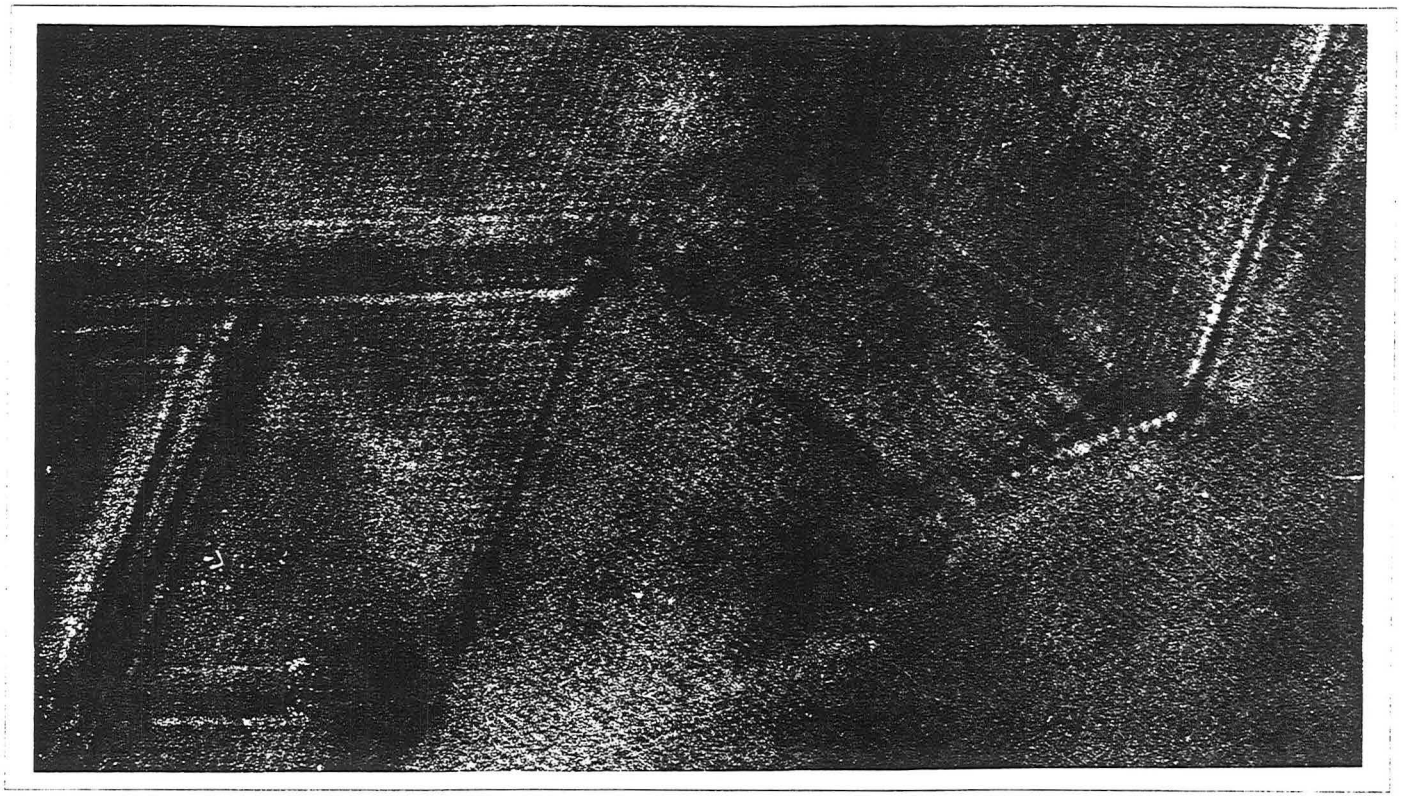


Figure I.14 : Image à haute résolution d'un domaine cristallin comportant des défauts plans

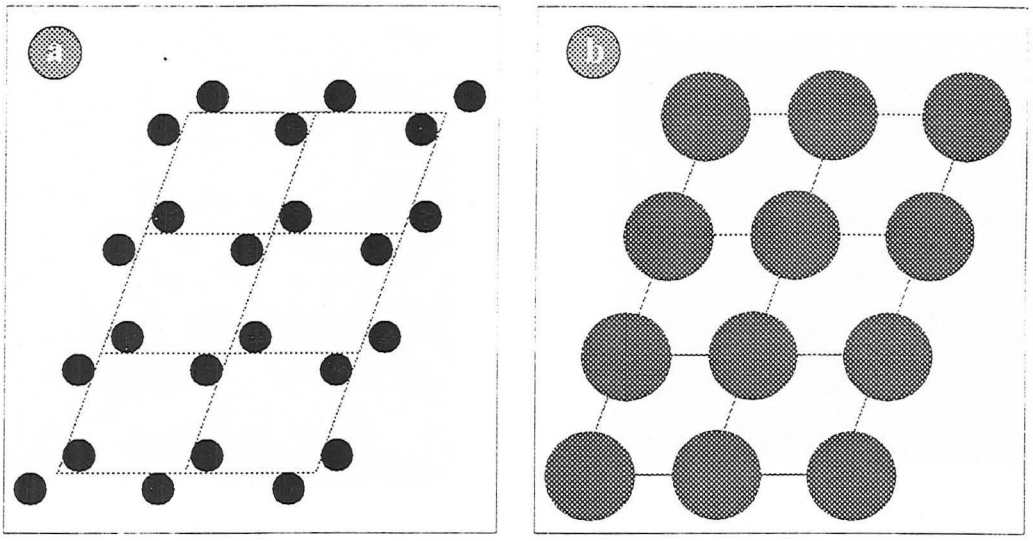


Figure I.15 : Structure diamant projetée suivant <110> (a) telle qu'elle est observée en HREM (b), avec une résolution ne permettant pas la séparation des plans {400}

[WILLIAMS et al. 1990]

Remarques :

* Les images HREM de diamant ne peuvent être obtenues que sur des cristaux orientés <110>. Parmis les plans diffractant, seuls les plans {111} sont suffisamment distants pour être résolus.
* Les images de HREM sont constituées de points noirs et de points blancs interchangeables en fonction des conditions de défocalisation. Dans les conditions de Scherzer, les canaux vides apparaissent en blanc [LUYTEN et al. 1992]. Les points sombres correspondent donc à la projection des chaines en zig-zag d'atomes de carbone, comme nous l'avons représenté sur la figure I.15.

Comme le montre la figure I.12a, une rotation de 60° d'un atome de carbone sur une face {111} provoque l'apparition d'un cycle en configuration bateau, initiateur d'une simple faute d'empilement ou d'une macle, en fonction de la position du plan suivant [WILLIAMS et al. 1990].
En revanche, la formation d'un défaut plan sur une face {100} est impossible, comme le montre la figure I.12b. Il est désormais reconnu que les défauts plans n'apparaissent que dans les zones cristallines issues de la croissance selon des faces {111} [CLAUSING et al. 1991, STONER et GLASS 1992].

Des densités importantes de défauts plans (Figure I.13a) sont ainsi constatées dans les cristaux délimités par des faces {111}. Cette micrographie correspond à un cristal en axe de zone <110>, deux des quatre plans {111} contenant les défauts, sont parallèles au faisceau d'électrons. Les défauts localisés dans ces plans apparaissent comme des lignes, suivant deux directions à 70,5° l'une de l'autre, qui correspondent à la trace de plans {111}. Les défauts localisés dans ces plans définissent de nombreuses configurations en "V". Sur le cliché de diffraction électronique (Figure I.13b) apparaissent, en plus des taches constituant la coupe <110> simple indexée sur la figure I.13c, des taches assez intenses provenant de phénomènes de double diffraction, et des effets d'intensité moindre traduisant la présence de défauts plans. Ces effets seront explicités dans le chapitre III, et le cliché sera interprété à l'aide d'un programme de simulation construit dans ce but et présenté dans ce même chapitre III.

C'est également pour cette orientation particulière, que peuvent être réalisées des images à haute résolution(*) (Figure I.14).
Exceptée {111}, les familles de plans diffractant lorsque le cristal est orienté suivant un axe de zone différent de <110>, ont des distances interréticulaires trop faibles pour permettre la résolution des colonnes atomiques. De plus, la visualisation d'un défaut sur une image à haute résolution, nécessite que celui-ci engendre des perturbations dans l'agencement des colonnes atomiques imagées. Pour ces deux raisons, les défauts plans du diamant ne peuvent être étudiés par HREM qu'en axe de zone <110>. La figure I.15 [WILLIAMS et al. 1990] rappelle la relation entre la structure diamant et les points constituant les images à haute résolution.
Sur la figure I.14, différents défauts plans peuvent être observés. Les interfaces de macles en particulier s'identifient par une symétrie miroir caractéristique. A cette échelle, la distribution

(*) Cette image HREM a pu être réalisée grâce au concours de Mme Devaux-Repski du CECM (Vitry sur Seine), qui a accepté de mettre à notre disposition non seulement son matériel mais également ses compétences.

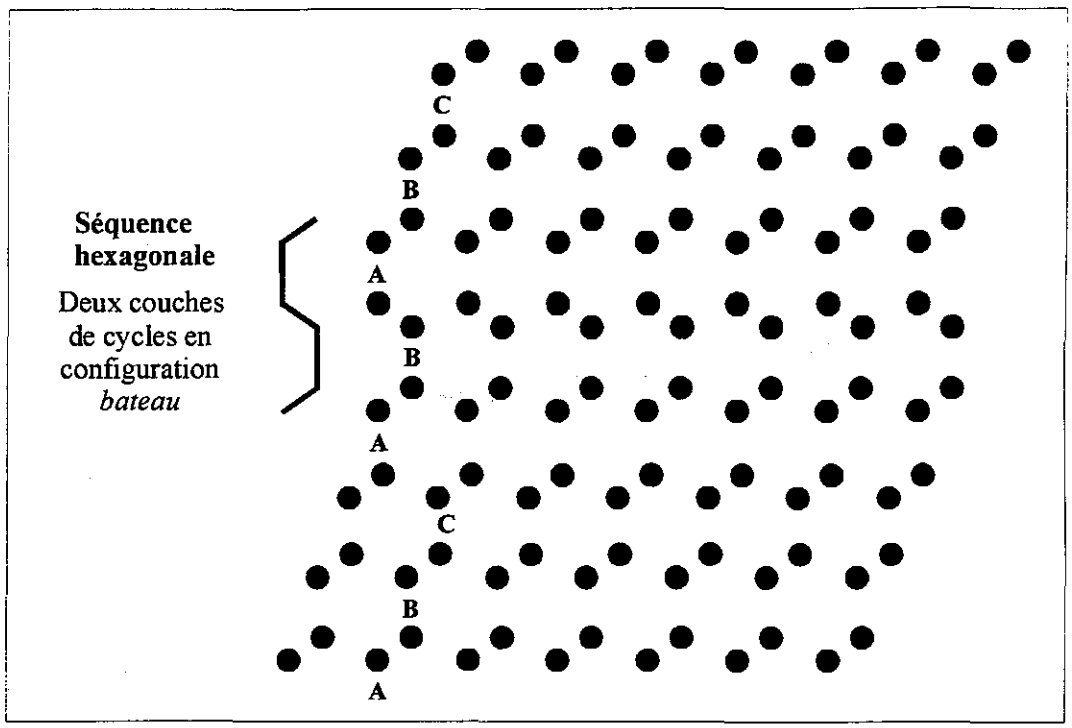


Figure I.16 : Représentation schématique d'une faute d'empilement intrinsèque dans la structure diamant, en projection suivant <110>

de défauts n'est pas régulière. Il est en effet possible d'observer sur le même cristal des zones de dimensions identiques à l'image présentée sur la figure I.14, ne présentant aucun défaut.

I.3.2.2.a - Fautes d'empilement

Dans les structures cubiques à faces centrées et les structures dérivées telles que celle du diamant, deux types de fautes d'empilement sont envisageables [AZZAZ 1991]:

- faute d'empilement intrinsèque, qui se traduit par un séquence de type ABCAB|ABC, soit un plan (C) manquant symbolisé par un trait vertical
- faute d'empilement extrinsèque, correspondant à la séquence ABC|B|ABC, soit à l'absence de deux plans (A et C), où à l'insertion d'un plan (B) supplémentaire

Les fautes d'empilement dans le diamant sont exclusivement de type intrinsèque [WILLIAMS et al. 1990, LYUTEN et al 1993]. La séquence d'empilement ABCABABC correspondante est représentée sur la figure I.16. Comme le montre celle-ci, la présence d'une faute d'empilement équivaut à l'introduction d'une séquence hexagonale ABAB dans le réseau cubique, et se caractérise par une double couche de cycles en configuration bateau.

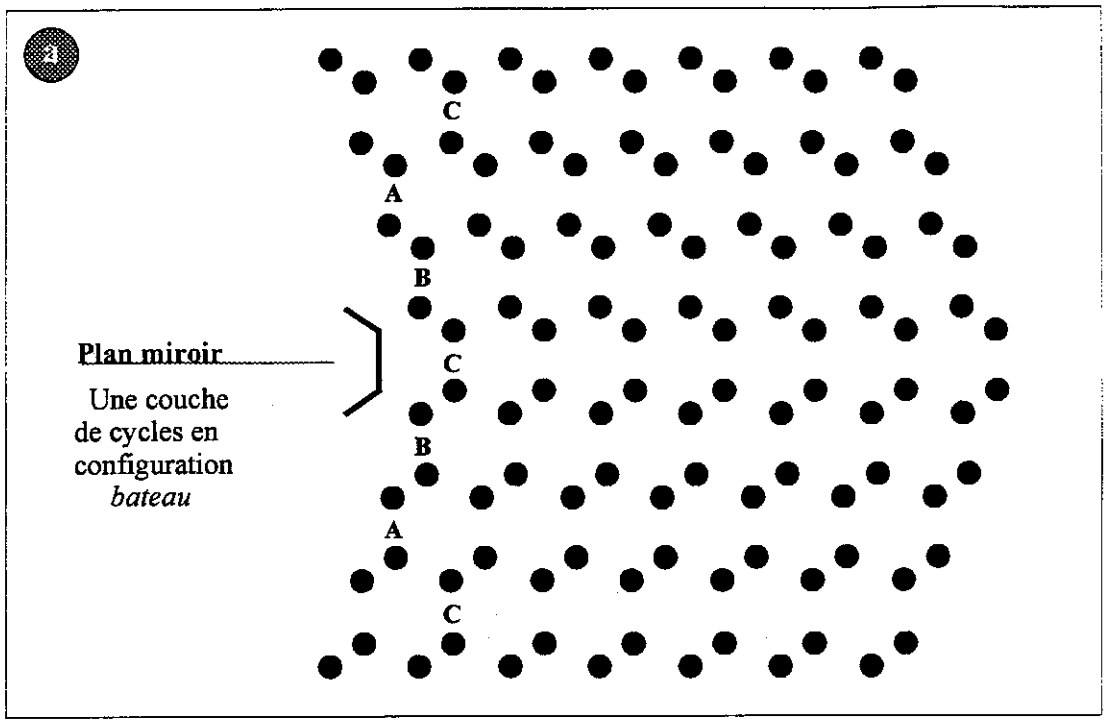
Les fautes d'empilement apparaissent dans le diamant comme des rubans délimités par des dislocations partielles de Schockley [ZHU et al. 1989].
L'énergie de faute d'empilement peut être déterminée à partir de la distance séparant les deux partielles de Schockley délimitant le défaut. Cette distance correspond en effet à un équilibre entre la force de rapprochement due à la faute d'empilement et la force de répulsion s'exerçant entre les deux dislocations partielles. Les différentes valeurs d'énergie de faute d'empilement relevées dans la littérature sont du même ordre de grandeur :

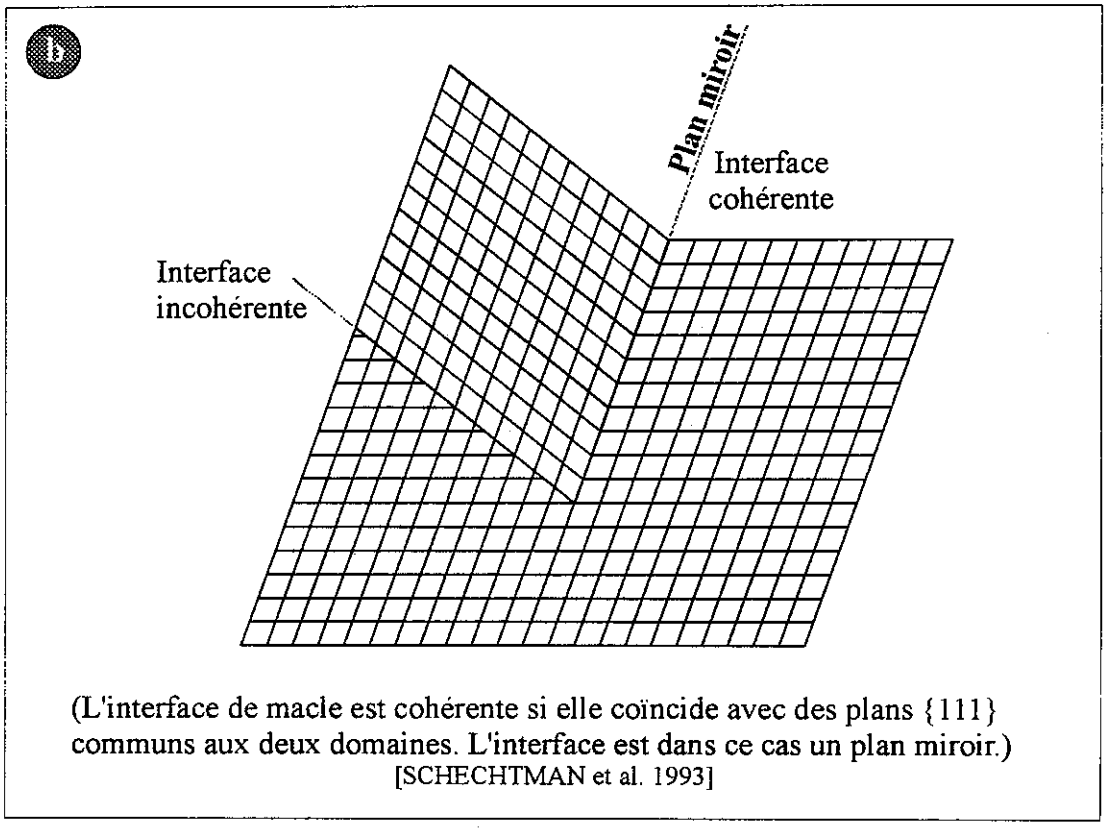
290 ± 40 mJ.m^{-2} [SUZUKI et al. 1992]

209 ± 26 mJ.m^{-2} [LUYTEN et al. 1992]

Des défauts de symétrie triangulaire sont parfois observés sur les images à moyenne résolution et correspondent à des tétraèdres de fautes d'empilement [WILLIAMS et GLASS 1989]. Ce type de défaut, courant dans le silicium, n'est pas très fréquent dans le diamant [ZHU et al. 1989].

De nombreuses configurations en "V" sont en revanche observées dans les zones comportant des défauts plans (Figures I.13 et I.14). Cette configuration intervient à





(L'interface de macle est cohérente si elle coïncide avec des plans {111} communs aux deux domaines. L'interface est dans ce cas un plan miroir.)
[SCHECHTMAN et al. 1993]

Figure I.17 : Représentation schématique d'une macle $\Sigma = 3$ à interface cohérente dans la structure diamant
- a - en projection suivant <110>
- b - en projection suivant <110>, en conservant uniquement la trace des plans {111}

l'intersection de deux fautes d'empilement intrinsèques le long d'une ligne de dislocation résultant de la réaction des deux partielles de Schockley [LUYTEN et al. 1992].

I.3.2.2.b - Macles

Les défauts les plus couramment observés dans le diamant CVD sont les macles de type $\Sigma = 3$ (*) à interface cohérente [NARAYAN 1990, LUYTEN et al. 1993, SCHECHTMAN et al. 1993(a)]. La figure I.17 représente ce défaut, d'abord de façon similaire à la faute d'empilement de la figure précédente (Figure I.17a), puis en ne conservant que la trace des plans {111} (Figure I.17b), afin de mieux visualiser la symétrie miroir associée à la macle.
La séquence d'empilement correspondante est ABCBA [WILLIAMS et al. 1990, LYUTEN et al. 1993], où C est un plan miroir ou plan de macle.
On peut également constater que la macle $\Sigma = 3$ équivaut à une couche de cycles en configuration bateau (Figure I.17a).

La combinaison de plusieurs défauts de ce type génère des macles d'ordre supérieur : $\Sigma = 9$, $\Sigma = 27$, $\Sigma = 81$, comme le montre la figure I.18 [NARAYAN 1990, LUYTEN et al. 1993, SCHECHTMAN et al. 1993(a)(b)]. Ces macles peuvent être mises en évidence par HREM, mais sont observées nettement moins fréquemment.

Les macles sont généralement présentes en grande quantité, mais sont relativement peu étendues, ce qui leur confère souvent l'appellation de micromacles, et sont distribuées de façon irrégulière [WILLIAMS et al. 1990, SCHECHTMAN et al. 1993(a)].

Il peut y avoir interaction entre dislocations partielles, fautes d'empilement et macles. Dans ce cas, cela peut se traduire par des marches le long des interfaces cohérentes de macle, la hauteur d'une marche correspondant à la distance entre deux plans {111} successifs.

Il semble que les micromacles soient toujours présentes dans les quatre directions <111> possibles [WURZINGER et al. 1993, JOKSCH et al. 1994]. Cette configuration est liée au mécanisme de croissance des faces {111} [SPEAR 1989, HETHERINGTON et al. 1990] :

(*) Notation CSL *(Coincidence Site Lattice)*

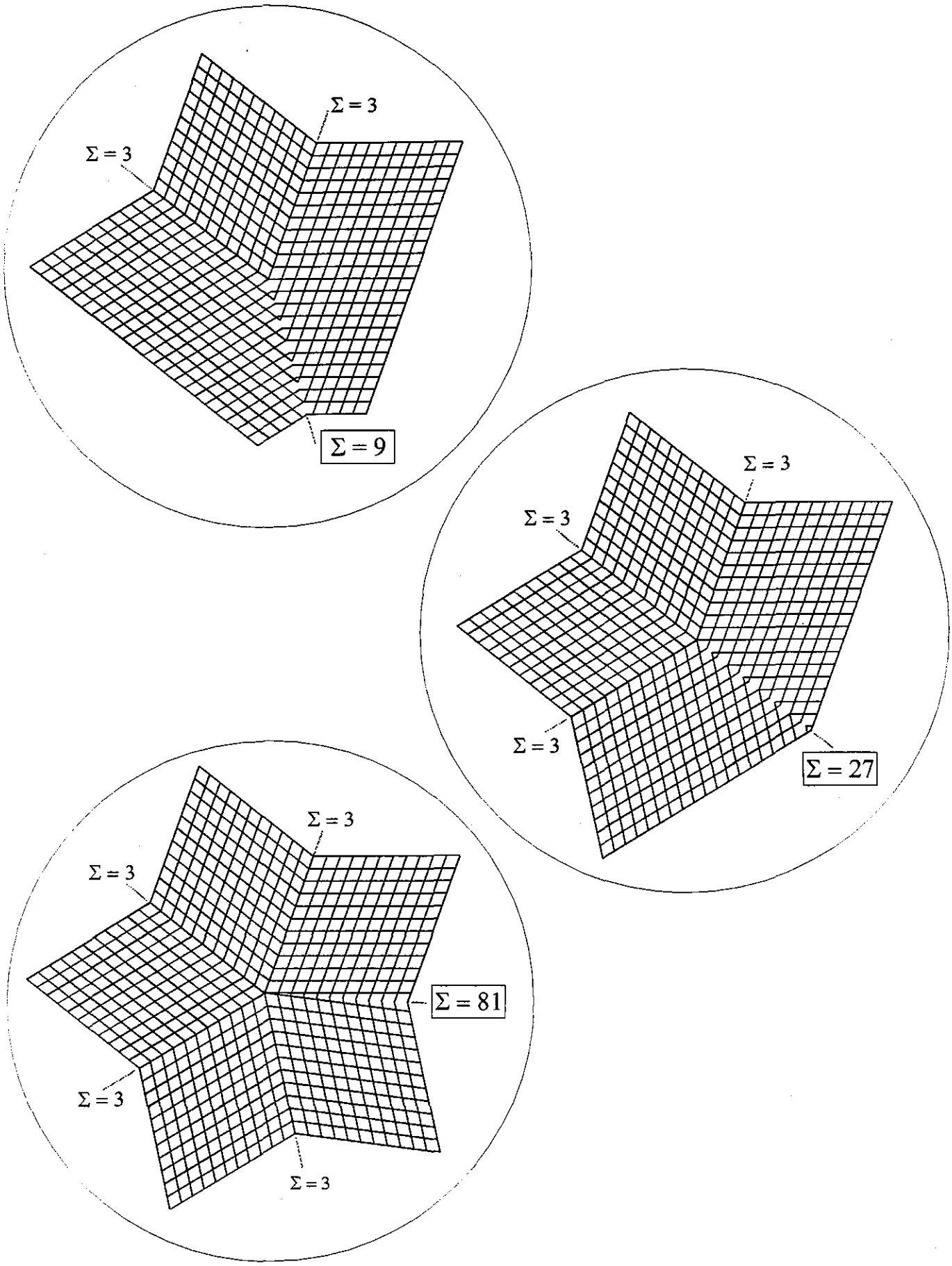


Figure I.18 : Formation de macles d'ordre supérieur (Σ = 9 ; 27 ; 81) par combinaison de Σ = 3 à interface cohérente

Sur une face de ce type, il existe une liaison pendante par atome, comme le montre la figure I.12a. Toutes ces liaisons pendantes peuvent être désactivées par la formation d'une liaison C-H grâce à l'hydrogène présent en grande quantité dans le plasma. Pendant la croissance latérale d'un plan, la formation d'un défaut plan est improbable. A chaque plan rempli, la croissance nécessite une germination nouvelle car toutes les liaisons pendantes sont désactivées. La faute d'empilement peut facilement se produire à chaque germination et sur les facettes de chaque germe secondaire.

Sur une surface {100}, il existe deux liaisons pendantes par atome, visibles sur la figure I.12b. L'encombrement stérique empêche la désactivation de la totalité de ces liaisons. Ainsi, une face {100} comporte toujours des sites actifs pour l'addition d'espèces carbonées et sa croissance se poursuit sans avoir recours à un processus de germination.

La germination secondaire sur les faces {111} induit une rugosité qui est souvent visible par MEB, alors que les faces {100} apparaissent nettement plus lisses [SPEAR 1989, HETHERINGTON et al. 1990, JOKSCH et al. 1994], comme on l'observe sur les figures I.8a-c, IV.1a-b et V.2.

Le volume total des micromacles est faible devant celui du cristal matrice [WURZINGER et al. 1993, JOKSCH et al. 1994]. La fraction de volume en relation de macle avec la matrice dépend vraisemblablement de la probabilité de formation de défauts plans lors de la germination sur une face {111}. Cette probabilité est elle-même fonction de la stabilité des différents empilements. Les défauts plans, (micro)macles ou fautes d'empilement, correspondant à l'introduction de couches de cycles en configuration bateau (Figures I.16 et I.17a). Un cycle en configuration bateau est moins stable qu'un cycle en configuration chaise [SPEAR 1989], comme l'explique la figure I.19. Ainsi, la probabilité de former une couche de cycles en configuration bateau initiatrice de défauts plans est moins importante que celle de former des cycles en configuration chaise correspondant à la structure diamant. De plus, selon ce raisonnement, il semble que la formation d'une (micro)macle caractérisée par une seule couche de cycles en configuration bateau, soit plus probable que la formation d'une faute d'empilement qui se traduit par deux couches de cycles en configuration bateau successives.

I.3.2.2.c - Défauts des particules multimaclées

Les particules multimaclées sont observées en plus grand nombre si les conditions de synthèse favorisent l'apparition des faces {111} [WILLIAMS et GLASS 1989], et comportent ainsi

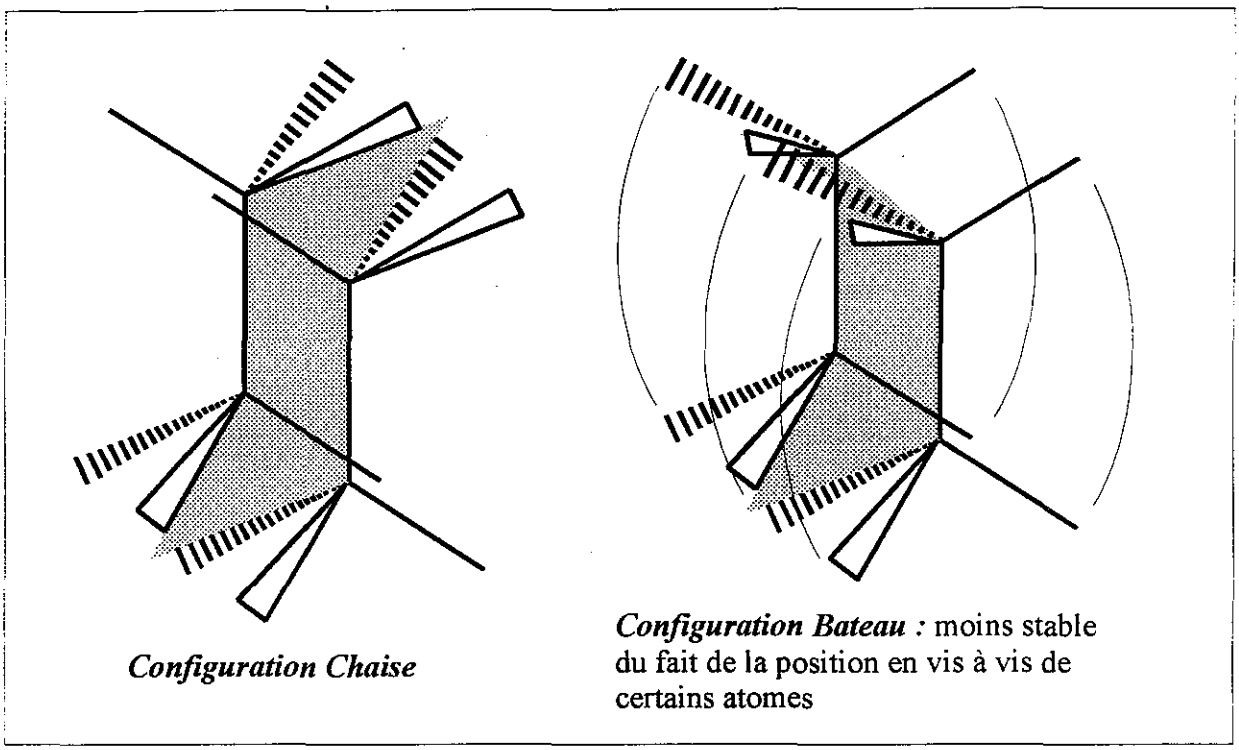
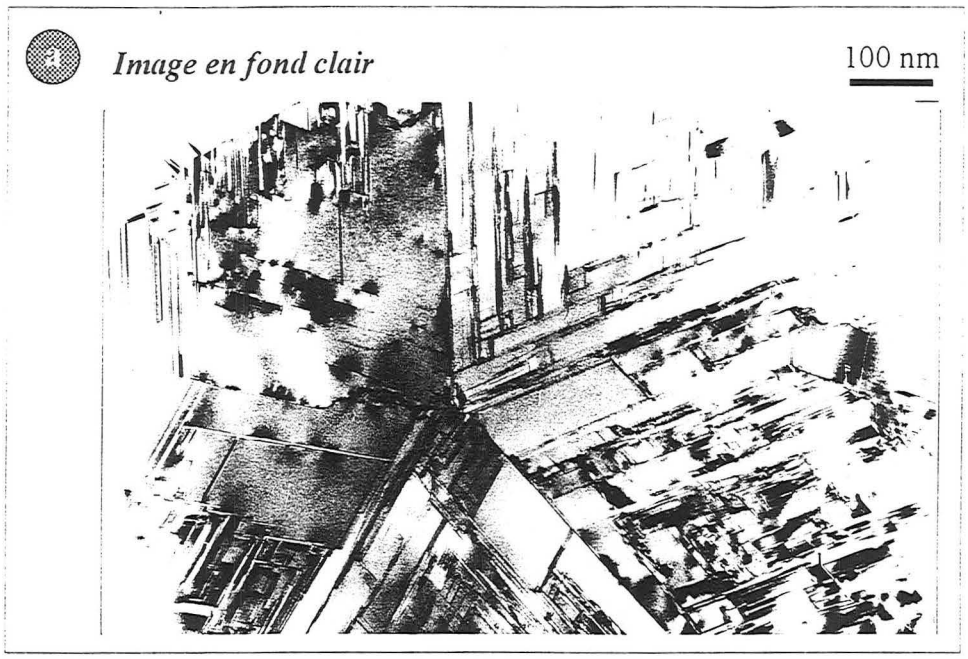


Figure I.19 : Stabilité relative des cycles en configuration chaise et bateau
- Schéma justificatif -



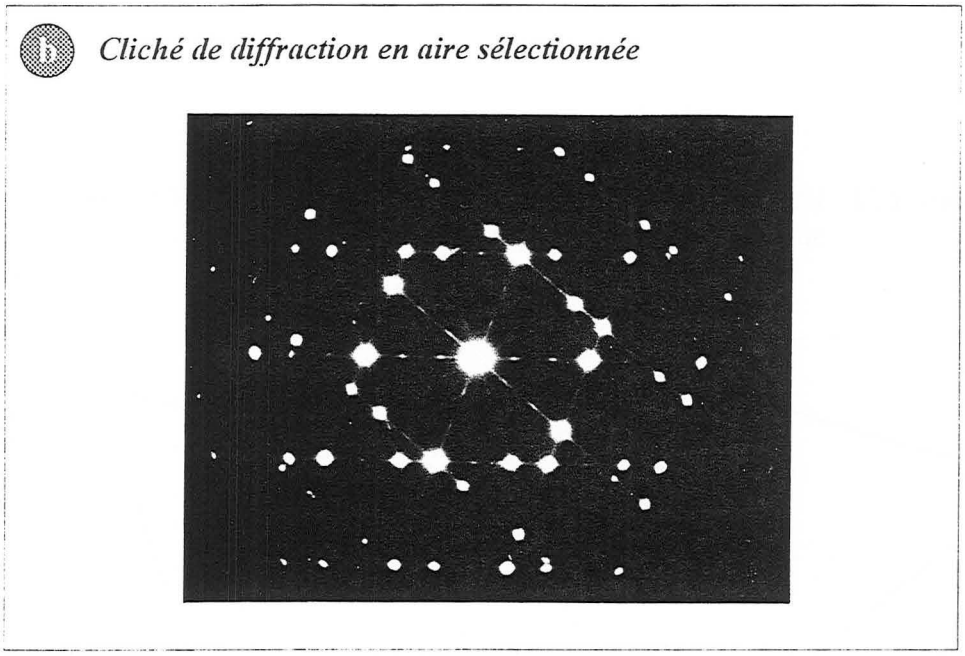


Figure I.20 : Particule multimaclée décaédrique en axe de zone <110>, observée par MET sur une lame préparée à partir d'un film mince, non texturé.
Chaque domaine monocristallin renferme des défauts plans suivant {111}

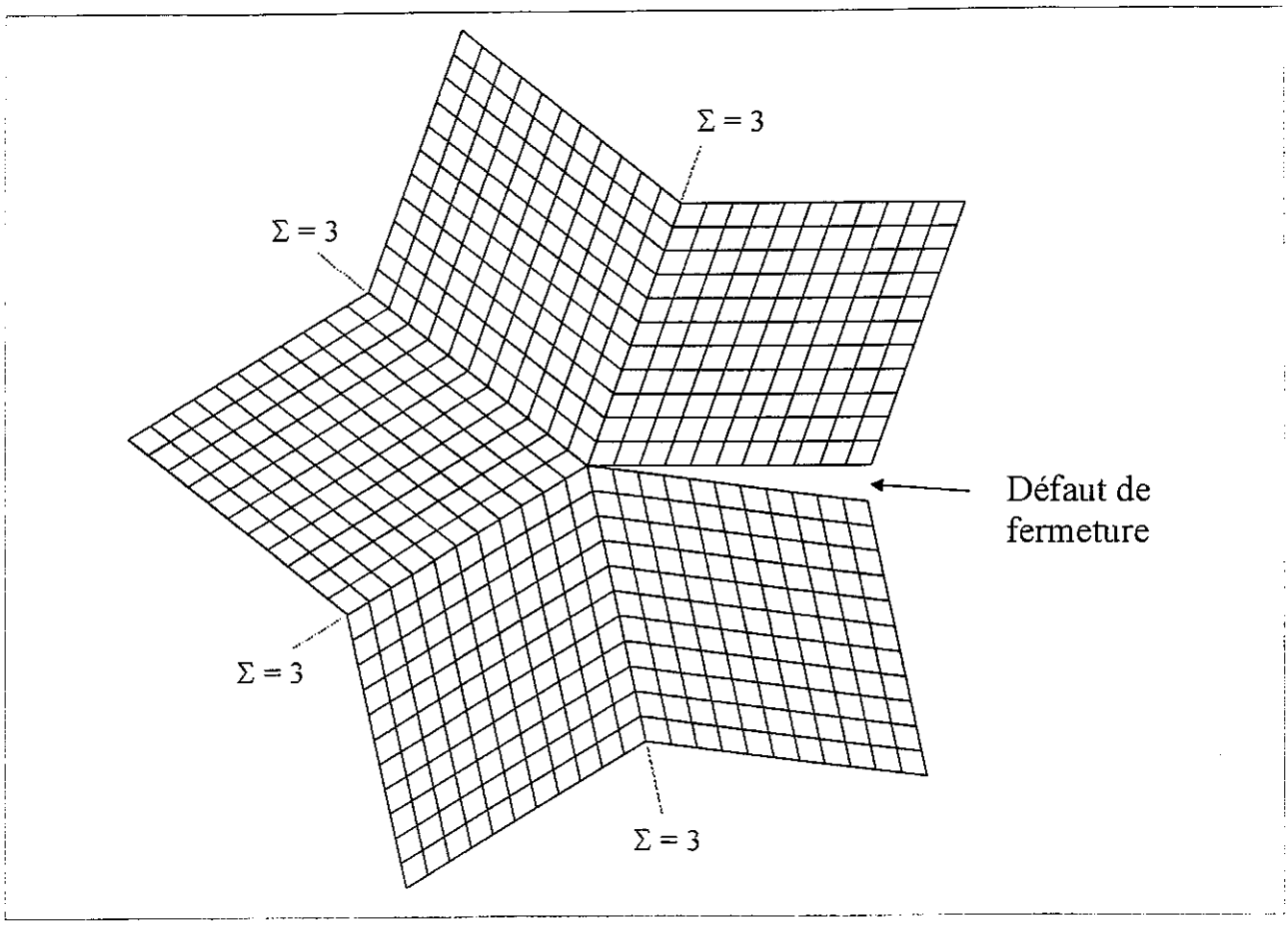


Figure I.21 : L'association de cinq domaines monocristallins par maclages Σ = 3 successifs donne lieu à un défaut de fermeture

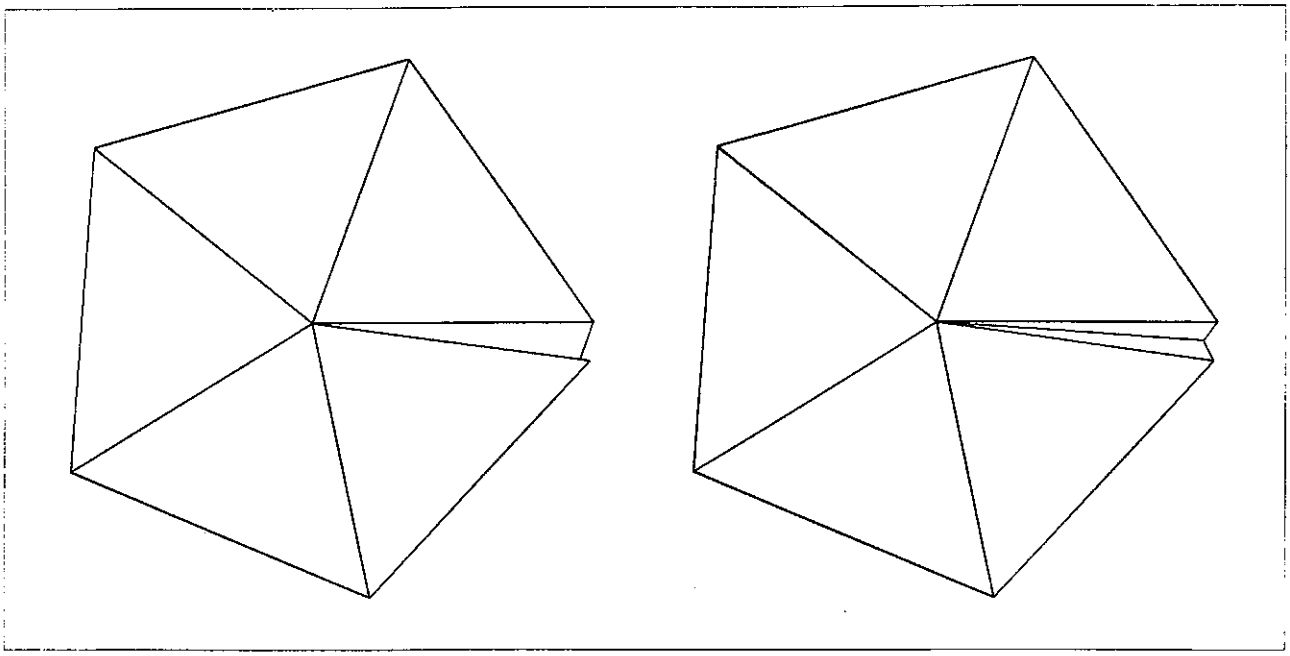


Figure I.22 : Accomodation du défaut de fermeture par de fins domaines en relation de macle Σ = 3 avec les domaines constitutifs du décaèdre
[MARCINIAK et al. 1992]

souvent des défauts plans au sein des domaines monocristallins les composant. Les particules multimaclées de type décaédrique (Figure I.5c) sont facilement identifiées en microscopie électronique en transmission grâce à leur pseudo symétrie quinaire suivant <110> (Figure I.20a). Le cliché de diffraction associé (Figure I.20b), caractéristique de ce type de particule sera interprété dans le chapitre III. Il est en revanche difficile d'étudier par MET les particules icosaédriques (Figure I.5d) car il serait alors nécessaire de conserver une partie de chacun des vingt domaines monocristallins lors de l'amincissement des lames.

La structure de coeur des particules multimaclées fait encore actuellement l'objet de recherches. Différentes configurations sont observées sur les images à moyenne et haute résolution, les joints de macles convergeant ou non en un point unique. Il semble toutefois que le germe initial possède une symétrie quinaire, qui peut se perdre par distorsions en cours de croissance [WILLIAMS et al. 1990], comme cela semble être le cas sur l'exemple présenté sur la figure I.20.

Les joints de macle dans les particules décaédriques ont fait l'objet de nombreux travaux tendant à montrer les mécanismes d'accommodation du défaut de fermeture apparaissant sur la figure I.21.

L'angle entre les plans {111} du diamant est de 70,53°, l'association, par maclages $\Sigma = 3$ successifs, de cinq tétraèdres définis par ces plans, résulte en un défaut de fermeture de :

$$360 - (5 \times 70{,}53) = 7{,}35°$$

Plusieurs mécanismes d'accommodation sont proposés :

- déformation élastique des cinq domaines monocristallins [NARAYAN et al. 1989]. Une telle situation est observée en HREM au coeur de certaines particules décaédriques.
- présence de dislocations dans les joints de macle, ce qui équivaut à la superposition d'une interface de macle et d'un joint à faible désorientation [WILLIAMS et al. 1990]. L'interface de macle se décale alors d'autant de mailles élémentaires que de dislocations présentes, selon le mécanisme décrit en I.3.2.2.b. Les dislocations peuvent se concentrer sur un ou plusieurs joints.
- quatre joints $\Sigma = 3$ et un joint $\Sigma = 81$ [SCHECHTMAN et al. 1993(a)] (figure I.18c).
- défaut de fermeture comblé de fins domaines monocristallins (un ou deux), en relation de macle avec les domaines définissant le défaut [MARCINIAK et al. 1992] (figure I.22).

L'accommodation du défaut de fermeture par contraintes élastiques n'est envisageable que dans des particules de taille inférieure à une taille critique, au-delà de laquelle la contrainte devient trop importante [WILLIAMS et al. 1990, MARCINIAK et al. 1992]. Dans le silicium, la taille critique du coeur élastique est de 4 nm, pour des particules plus grandes, un joint de faible désorientation apparaît dans l'un des domaines monocristallins [WILLIAMS et al. 1990]. Dans le diamant, il semble que les contraintes associées au défaut de fermeture soient plutôt accommodées par la présence de dislocations dans les joints de macles (un ou plusieurs), qui ne sont alors plus de pures interfaces $\Sigma = 3$ [MARCINIAK et al. 1992].

Les joints de grains séparant les macles constitutives des particules multimaclées sont de nature sensiblement différente des interfaces délimitant les micromacles décrite en 1.3.2.2.b. En effet, l'accommodation du défaut de fermeture y introduit souvent des dislocations. Ces joints ne sont donc pas de pure interfaces $\Sigma = 3$. Pour cette raison, nous préférerons parler de joints de macles dans les particules multimaclées, et d'interface de (micro)macle pour décrire les défauts moins étendus observés dans les domaines cristallins construits par croissance suivant {111}.

I.4 - CONCLUSION

Les films de diamant élaborés par CVD sur silicium se forment par croissance de cristaux isolés germant dans les premiers instants de la synthèse à la surface du substrat. Ces cristaux sont monocristallins ou multimaclés, toujours définis par des faces {100} et {111} de taille relative variable. Les cristaux sont sélectionnés en orientation au cours de l'épaississement des films, suivant le modèle d'évolution sélective de Van der Drift. Ce type de croissance mène à différentes microstructures en fonctions des conditions de synthèse mises en oeuvre.

Nous sommes ainsi en mesure d'examiner des films de diamant présentant dans tous les cas une microstructure colonaire, avec une distribution en orientation des grains variable. Les films étudiés se définissent :

- soit comme des films texturés, d'axe de fibre compris entre <100> et <111>, où les cristaux présentent une orientation polaire préférentielle,

- soit comme des films hautement orientés sur Si (100), où les cristaux présentent à la fois une orientation polaire et une orientation azimutale préférentielles, résultant d'une orientation des germes initiaux par rapport au substrat.

La description de ces différentes microstructures en terme de distribution en orientation des cristaux a été détaillée par les autres membres de l'équipe. Dans ce travail, nous nous attacherons à compléter cette description en étudiant la qualité cristalline des cristaux constitutifs des films. Ces cristaux peuvent contenir des dislocations et des défauts plans, dont la caractérisation a fait l'objet de nombreuses études antérieures. Les informations recueillies dans la bibliographie et que nous avons en grande partie pu vérifier se résument ainsi :

♦Les défauts plans sont des fautes d'empilement et des micromacles se développant dans les plans {111}. Ces défauts plans sont généralement présents en grande quantité, et apparaissent dans les quatre directions <111>, mais occupent au total un volume relativement faible. Ils ne se forment qu'en cours de croissance, et sur les faces {111} uniquement.

♦Les micromacles sont majoritairement de type $\Sigma = 3$, bordées d'interfaces cohérentes. Par simplification, le terme de micromacle sous-entendra par la suite uniquement ce type de défaut.

♦La présence de défauts plans dans les plans {111} de la structure diamant équivaut à l'introduction de couches de cycles en configuration bateau, correspondant à la séquence hexagonale. Si une seule couche de ce type est introduite dans l'empilement, le défaut formé est une (micro)macle. Une faute d'empilement est obtenue si deux couches de cycles en configuration bateau se succèdent dans l'empilement. La lonsdaléite, dont la structure peut se décrire comme l'empilement de couches de cycles en configuration bateau, sera considérée comme le matériau limite auquel aboutirait le diamant fauté à l'extrême suivant une direction <111>.

♦Les relations de maclage dans les particules multimaclées ne sont pas rigoureusement de type $\Sigma = 3$, du fait de l'accommodation du défaut de fermeture, qui introduit souvent des dislocations dans les joints de macles. (Pour la construction du programme de simulation des clichés de diffraction présenté dans le chapitre III, le défaut de fermeture sera cependant considéré localisé sur un joint de grain par simplification.)

La nature des défauts dans le diamant est désormais parfaitement définie. Nous ne poursuivrons donc pas les investigations par HREM, la bibliographie étant assez fournie dans ce domaine. L'étude des défauts dans les films de diamant que nous proposons se situe à une échelle différente, menée exclusivement par MET conventionnelle.

CHAPITRE II

Préparation de lames minces et Caractérisation des dégâts d'irradiation ionique

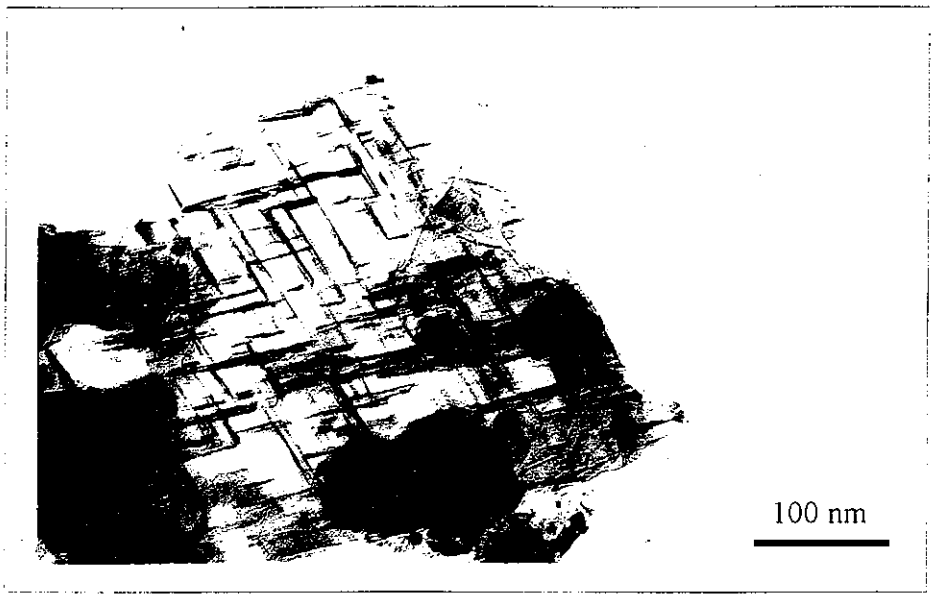


Figure II.1 : Particule mince préparée par microclivage
(image en fond clair)

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE LAMES MINCES ET CARACTÉRISATION DES DÉGÂTS D'IRRADIATION IONIQUE

II.1 - EPAISSEUR REQUISE

La MET ne peut être mise en oeuvre que sur des échantillons suffisamment minces pour permettre la transmission du faisceau électronique. Les interactions entre les électrons incidents et la matière sont intenses et sont de deux types concurrents:
- diffusion élastique, ou diffraction, sur laquelle repose le principe de la MET,
- diffusion inélastique, mise à profit en EELS mais dégradant la qualité des images et clichés de diffraction.

Afin de limiter les phénomènes de diffusion inélastique, il est nécessaire d'utiliser des échantillons dont l'épaisseur idéale n'excède pas le libre parcours moyen de diffusion inélastique Λ qui sera défini dans le chapitre V : Λ vaut 134 nm pour des électrons accélérés sous 200 kV, traversant un échantillon de carbone pur.

II.2 - TECHNIQUES D'AMINCISSEMENT MISES EN OEUVRE

II.2.1 - MICROCLIVAGE

Cette technique consiste à rayer l'échantillon à l'aide d'une pointe en diamant, et à recueillir les particules arrachées sur une grille de microscopie recouverte d'un film mince de carbone amorphe. Certaines de ces particules s'avèrent suffisamment minces pour être observées sous 200 kV dans des conditions correctes (Figure II.1).

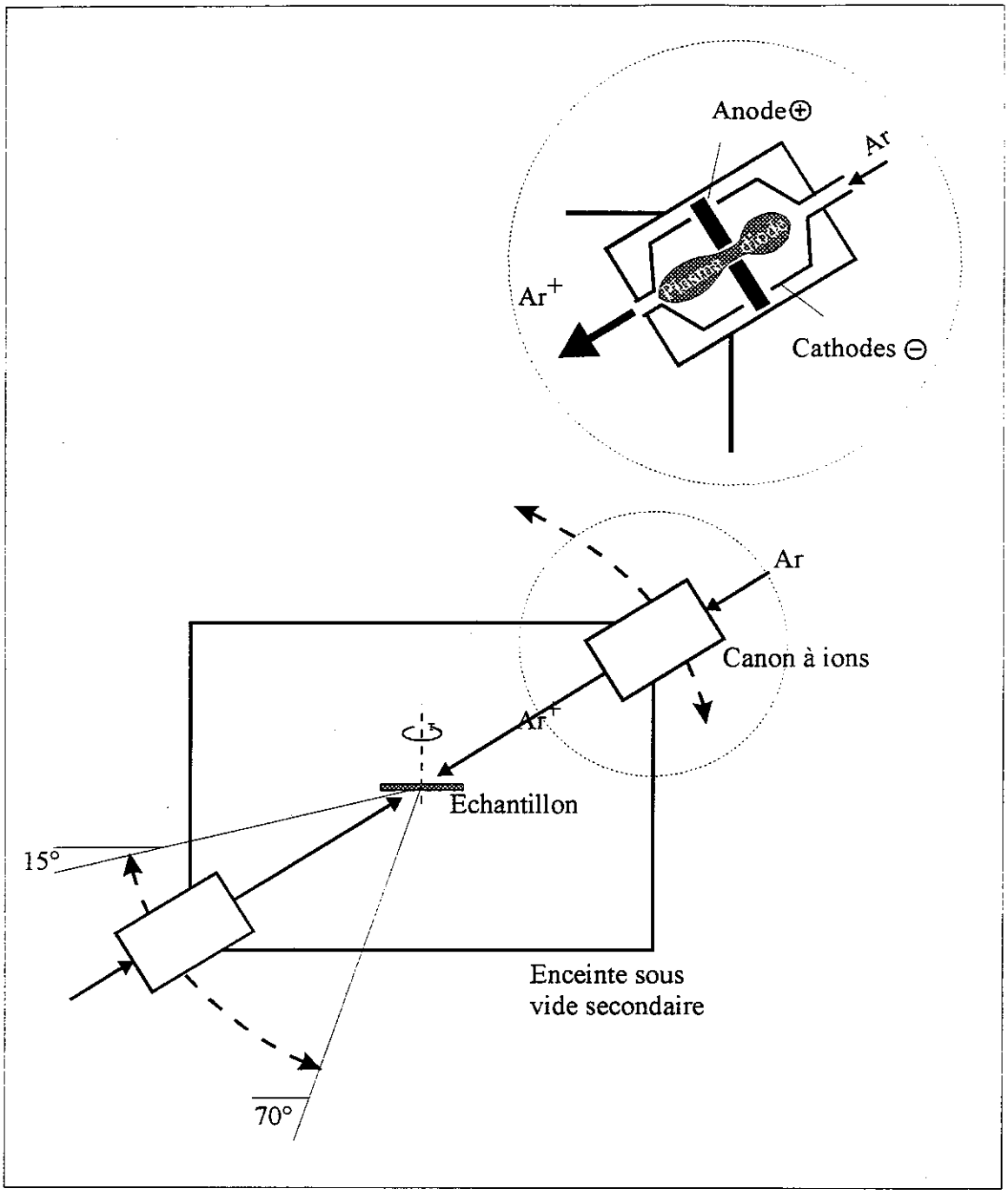


Figure II.2 : Schéma de principe de l'amincisseur ionique

Cette technique est mise en oeuvre lorsque l'amincissement ionique ne donne pas satisfaction, notamment du fait des dégâts d'irradiation ionique qui peuvent gêner les analyses en EELS.

Simple, rapide et applicable à la plupart des matériaux fragiles, le microclivage ne permet cependant pas l'obtention de plages minces polycristallines suffisamment étendues pour la caractérisation microstructurale des films de diamant. Pour ce type d'étude, les lames minces sont préparées par amincissement ionique.

II.2.2 - AMINCISSEMENT IONIQUE

Les propriétés physico-chimiques du diamant nous privent d'un grand nombre de techniques d'amincissement (polissage mécanique, dissolution électrolytique, attaque chimique, etc...). En pratique, la pulvérisation ionique est la seule technique efficace pour l'amincissement de films polycristallins de diamant.

II.2.2.1 - PREPARATION DE LAMES MINCES EN SENS PARALLELE

Le film de diamant doit tout d'abord être séparé de son substrat. Cette opération est réalisée par dissolution du substrat de silicium dans un mélange acide (50% HF, 50% HNO_3) vis à vis duquel le diamant est inerte. Un morceau de film est ensuite prélevé et inséré entre deux grilles-supports en cuivre, avant d'être aminci par bombardement ionique.

Le système d'amincissement ionique disponible au laboratoire est schématisé sur la figure II.2. Il se compose :

- d'une enceinte sous vide,
- d'un porte-échantillon rotatif,
- de deux canons à ions Ar^+ situés de part et d'autre de l'échantillon et montés sur un support permettant de régler l'angle d'incidence.

Les paramètres ajustables sont la tension d'accélération (0-10 kV) et l'angle d'incidence (15-70°) des ions. L'intensité de chacun des deux faisceaux est en principe ajustable par l'intermédiaire du débit d'argon à l'entrée du canon. En réalité, compte-tenu de

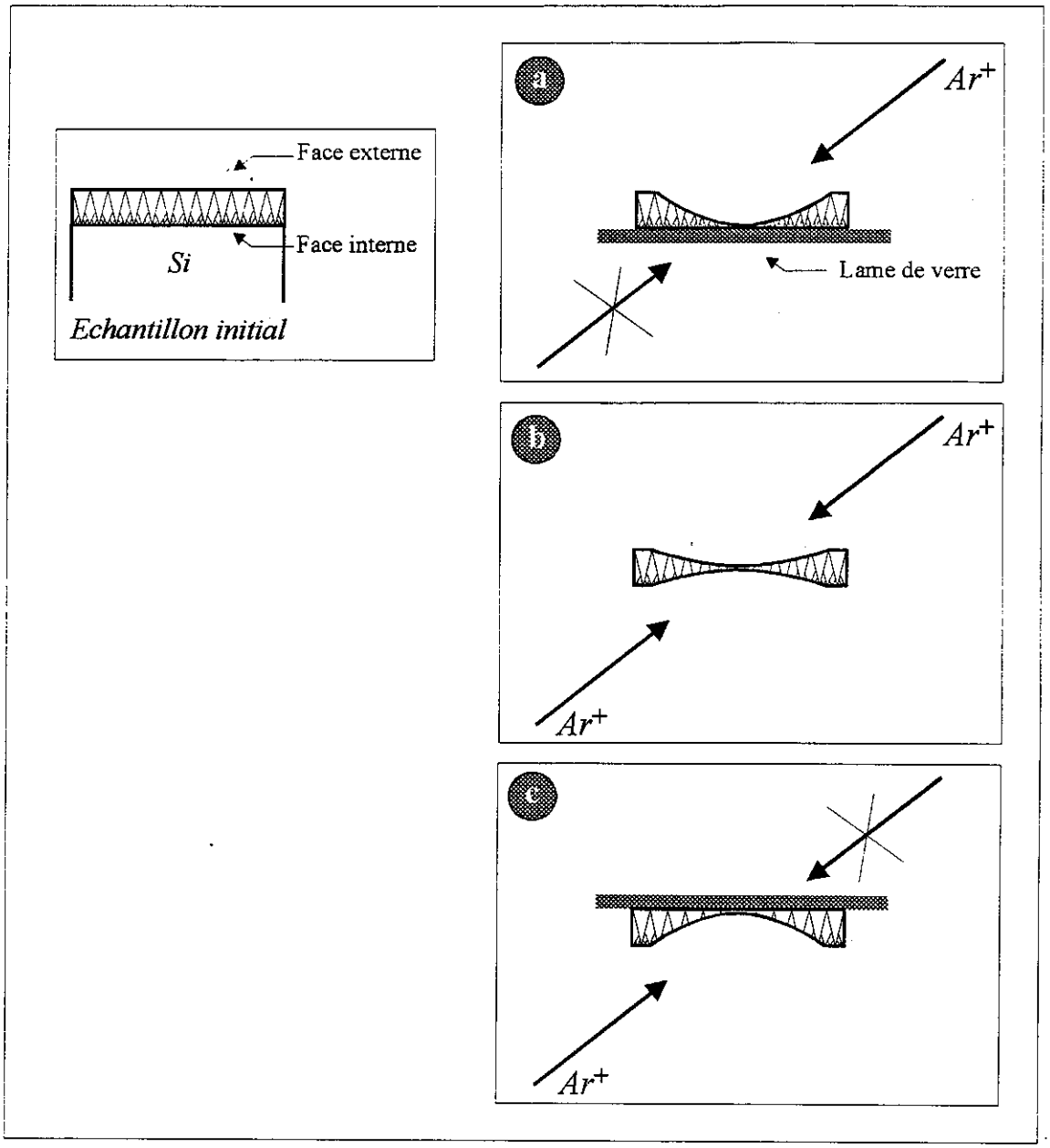


Figure II.3 : Amincissement ionique de films de diamant à différentes altitudes
- a - aux abords de la face interne
- b - dans la partie médiane du film
- c - aux abords de la face externe

Pour une plus grande clarté de la figure :
* Les épaisseurs relatives de l'échantillon et de la lame de verre ne sont pas respectées.
* Les grilles de cuivre maintenant le film de diamant ne sont pas représentées.

l'appareillage, nous avons dû choisir cette grandeur de façon à obtenir un régime stable de fonctionnement des canons, qui ne s'établit que dans un domaine restreint. Afin de limiter au mieux les dégâts d'irradiation, nos lames ont été amincies dans les conditions suivantes :

- tension minimum d'accélération des ions: 5 kV (cette valeur est la minimum requise pour l'amorçage des canons)
- angle d'incidence minimum : 15 à 25°

Cependant, les dégâts d'irradiation n'ont pu être totalement évités, comme nous le montrons en II.3.

Le bombardement ionique est mené jusqu'à la perforation du film de diamant, conduisant à un trou dont la périphérie est transparente aux électrons. La vitesse d'amincissement, déterminée comme le rapport de l'épaisseur initiale du film sur le temps nécessaire à sa perforation, est de l'ordre de 1 $\mu m.h^{-1}$.

II.2.2.2 - AMINCISSEMENT DE FILMS A DIFFERENTES ALTITUDES

La disposition des deux canons à ions peut être mise à profit pour amincir les films à différentes altitudes, en utilisant :

- le canon supérieur seul (Figure II.3a) pour amincir le film par la face externe et obtenir une plage mince aux abords de la face interne qui constituait initialement l'interface avec le substrat,
- les deux canons simultanément (Figure II.3b) afin d'obtenir une plage mince dans la partie médiane du film,
- le canon inférieur seul (Figure II.3c) pour amincir le film par la face interne et obtenir une plage mince aux abords de la face externe.

La face non bombardée est le cas échéant protégée par une fine lame de verre afin d'épargner toute pollution par redéposition d'espèces pulvérisées.

II.3 - CARACTÉRISATION DES DÉGÂTS D'IRRADIATION IONIQUE

Les mécanismes de pulvérisation ionique peuvent conduire à des modifications structurales, particulièrement préjudiciables à la caractérisation structurale du matériau.

II.3.1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le diamant synthétique ou naturel peut faire l'objet d'irradiations ioniques dans différents buts :

- Modification des propriétés électriques par implantation d'éléments dopants [FONTAINE 1992, KALISH et al. 1994] ; le diamant, le plus souvent dopé au bore, acquiert des propriétés semi-conductrices nécessaires à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique

- Diminution de la rugosité des films polycristallins par pulvérisation ionique, afin d'en améliorer les performances optiques et tribologiques [BOVARD et al. 1991, HIRATA et al. 1992, ILIAS et al. 1996]

- Usinage par pulvérisation ionique :

* La pulvérisation sous faisceau d'ions permet le micro-usinage du diamant [EFREMOW 1985].

* Des tranches monocristallines peuvent également être tronçonnées grâce au bombardement ionique [TZENG et al. 1993, HUNN et al. 1995]. Les conditions expérimentales sont alors choisies de façon à graphitiser une fine couche située à une certaine profondeur sous la surface d'un cristal. La tranche monocristalline superficielle peut ensuite être recueillie en éliminant la phase graphitique.

- Amincissement d'échantillons pour la MET par pulvérisation ionique ; comme nous l'avons vu précédemment, l'amincissement ionique est la seule technique applicable aux films de diamant polycristallin.

Dans la plupart de ces domaines, les dégâts d'irradiation ionique ne sont pas abordés. Concernant les lames de diamant amincies par bombardement ionique, les dégâts d'irradiation ne sont que rarement signalés dans la littérature, où il est simplement fait mention d'une couche endommagée [FALLON et BROWN 1992], ou un peu plus précisément d'une couche amorphisée [WURZINGER et al. 1994, FALLON 1992].

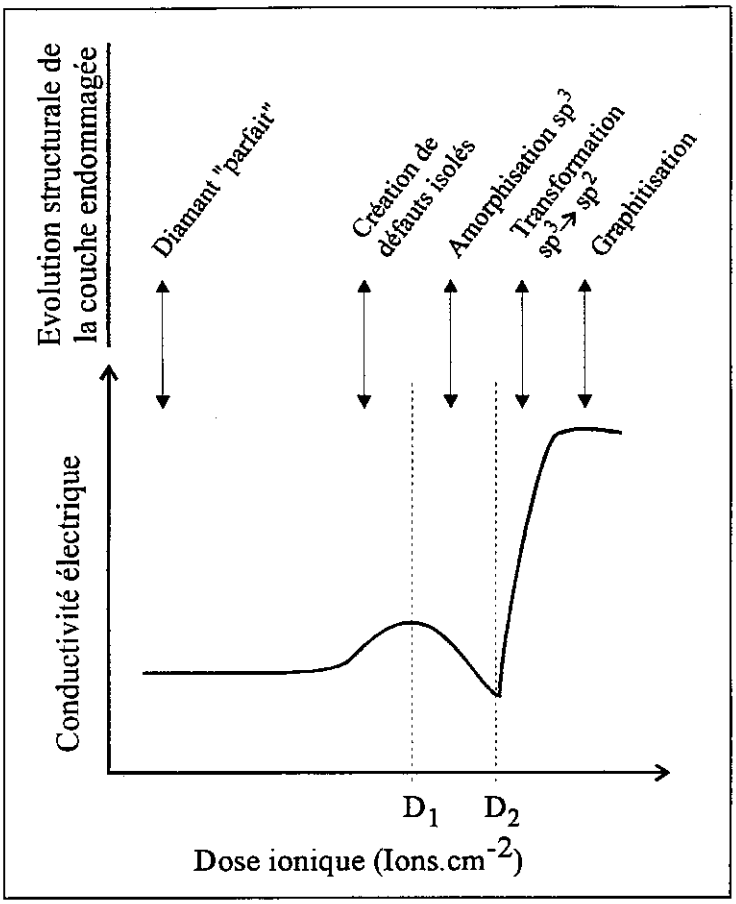


Figure II.4 : Variation qualitative de la conductivité électrique du diamant et évolution structurale de la couche endommagée en fonction de la dose d'ions
[d'après les résultats de HOFFMAN et al. 1992]

En revanche, la description des dégâts d'irradiation est beaucoup plus détaillée en ce qui concerne le diamant dopé par implantation ionique. L'implantation ionique est la principale technique utilisée pour doper le diamant naturel ou synthétique [KALISH et al. 1994]. Le but de ce traitement est de rendre le diamant semi-conducteur par incorporation d'éléments donneurs ou accepteurs d'électrons. L'apparition de dégâts d'irradiation modifiant les caractéristiques structurales du matériau peut se traduire par des propriétés électriques totalement différentes de celle attendues et masquer ainsi les effets du dopage. Eviter l'apparition de tels dégâts est donc particulièrement important dans le domaine de l'implantation ionique.

Les dégâts d'irradiation ionique observés dans le diamant sont similaires quelles que soient la nature et l'énergie des ions utilisés [HOFFMAN et al. 1992, UZAN-SAGUY et al. 1995]. Nous pouvons par conséquent nous appuyer sur les résultats obtenus dans le cadre de l'implantation ionique pour analyser les dégâts créés lors de l'amincissement ionique de nos échantillons de MET.

Sous irradiation ionique, le diamant se transforme en graphite de manière progressive en fonction de la dose d'ions (définie comme le nombre d'ions par unité de surface). Les propriétés électriques opposées de ces deux formes de carbone - le diamant est isolant, le graphite est conducteur électrique - permettent un suivi macroscopique de la transformation du matériau, par mesure de la conductivité électrique. [HOFFMAN et al. 1992] mettent en oeuvre des techniques d'analyse sensibles aux caractéristiques structurales des surfaces (SEES : Secondary-Electron Emission Spectroscopy, AES : Auger-Electron Spectroscopy, TSEY : Total Secondary Electron Emission Yield) afin de suivre en parallèle l'évolution du diamant sous irradiation ionique. La figure II.4, construite à partir de ces travaux, représente l'allure caractéristique de la variation de la conductivité électrique en fonction de la dose d'ions et l'évolution structurale correspondante. Conformément aux interprétations des auteurs, la variation de la conductivité électrique permet de définir trois domaines à partir de deux valeurs particulières D_1 et D_2 de la dose ionique :

- Pour des doses ioniques faibles ($D < D_1$), la conductivité électrique augmente, résultant probablement de la création de défauts isolés.

- Des doses ioniques plus importantes ($D_1 < D < D_2$) provoquent une diminution de la conductivité électrique qui correspondrait à la transformation superficielle du diamant en une forme amorphe très isolante du carbone en hybridation sp^3.

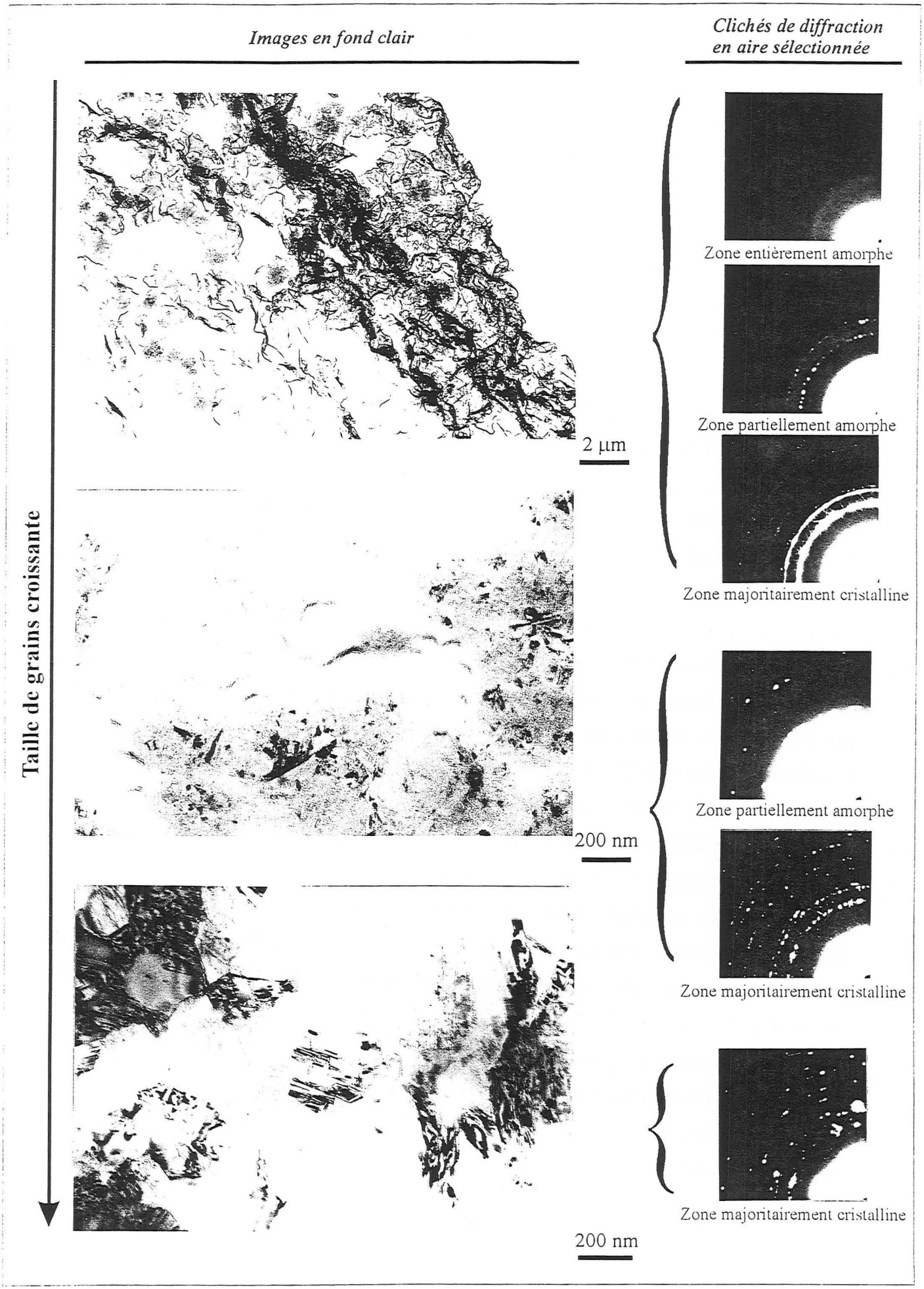


Figure II.5 : Evolution de la zone amorphe observée en bordure du trou percé lors de l'amincissement des lames de diamant, en fonction de la taille des grains

- Pour de fortes doses ioniques ($D > D_2$), la conductivité électrique subit une importante augmentation, résultant de la transformation progressive du carbone sp^3 en carbone sp^2 qui aboutit à une fine cristallisation graphitique et à l'apparition de chemins de conduction continus. Le début de graphitisation à D_2 est confirmé par la cristallisation de graphite lors du recuit d'échantillons de diamant irradié avec des doses au moins égales à cette valeur. Pour de faible doses ($D < D_1$), un recuit mené dans des conditions analogues conduit à l'annihilation des défauts ponctuels créés.

Cette évolution est identique quelles que soient la nature et l'énergie des ions, seules les valeurs D_1 et D_2 varient en fonction des conditions opératoires, mais il semble que ces valeurs remarquables correspondent à des quantités constantes d'énergie transférées par interactions de type collision ion/atome [HOFFMAN et al. 1990].

La graphitisation du diamant sous irradiation ionique à forte dose, mentionnée par d'autres auteurs [SPITS et al. 1994], apparaît donc comme une caractéristique de ce matériau. Il semble même que le diamant et le graphite bombardés séparément sous incidence normale par des ions Ar+ de 5keV, aboutissent à un état identique, amorphe et constitué de 85% de carbone sp^2 et 15% de carbone sp^3 [COMPAGNINI et CALCAGNO 1994]. Nous pouvons par conséquent supposer qu'il existe une forme "stable" du carbone sous irradiation ionique, que le diamant comme le graphite, tendent à atteindre.

II.3.2 - OBSERVATION PAR MET DES DEGATS CAUSES PAR L'AMINCISSEMENT IONIQUE DES LAMES MINCES DE DIAMANT

Une zone amorphe est observée sur toutes nos lames de diamant en bordure du trou percé lors de l'amincissement ionique. Comme le montre la figure II.5, cette zone est d'autant plus étendue que les grains constituant le film de diamant sont de faible taille et peut ainsi prendre d'importantes proportions pour les microstructures les plus finement divisées. La phase amorphe apparaît sur les images en fond clair et peut être mise en évidence par diffraction en aire sélectionnée. En fonction de la zone sélectionnée, les clichés d'anneaux obtenus peuvent correspondre soit au diamant polycristallin, soit à une phase amorphe, caractérisée par des anneaux diffus, soit à une combinaison des deux.

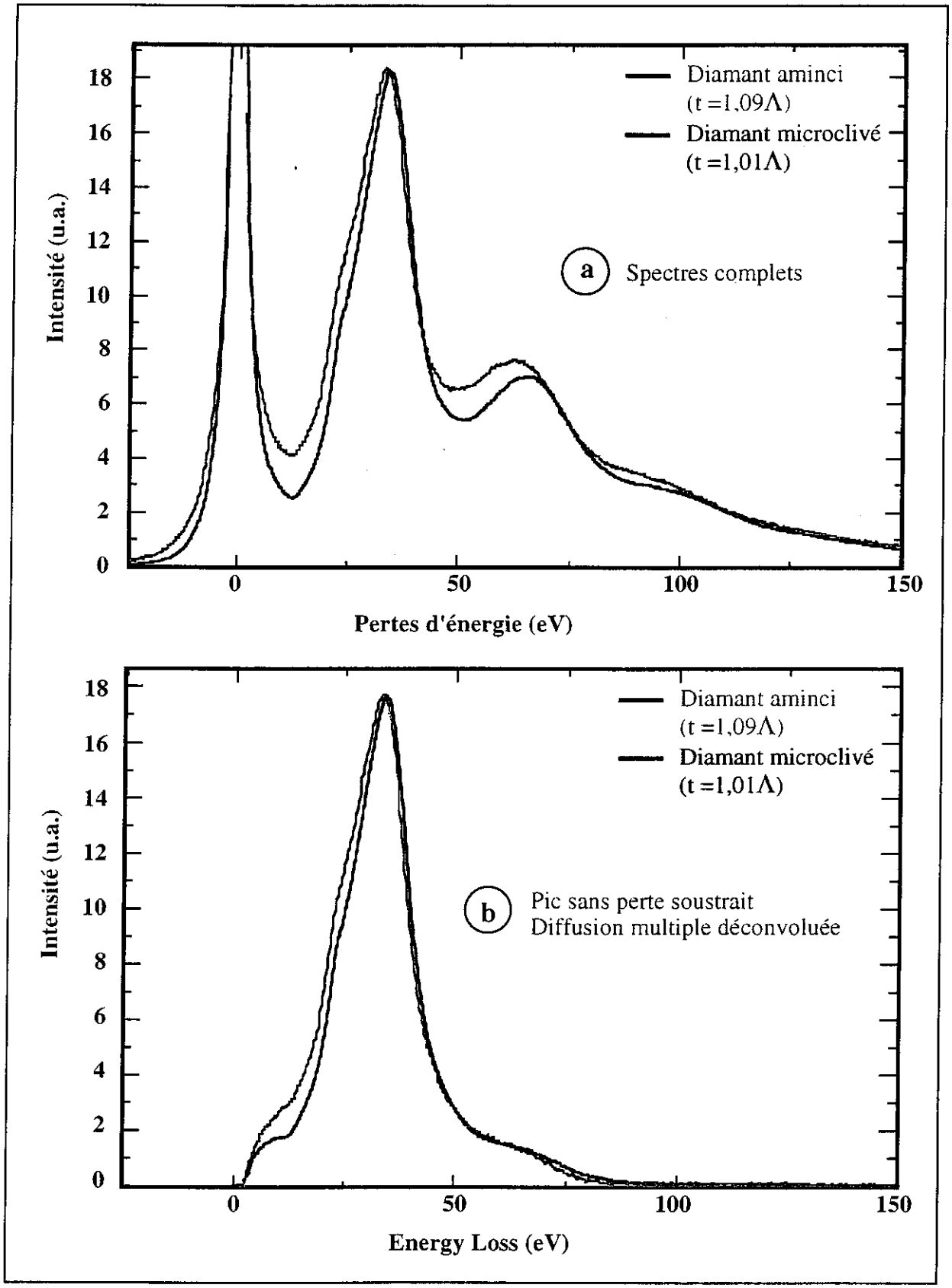


Figure II.6 : Comparaison des spectres de perte faibles du diamant aminci ioniquement et du diamant microclivé

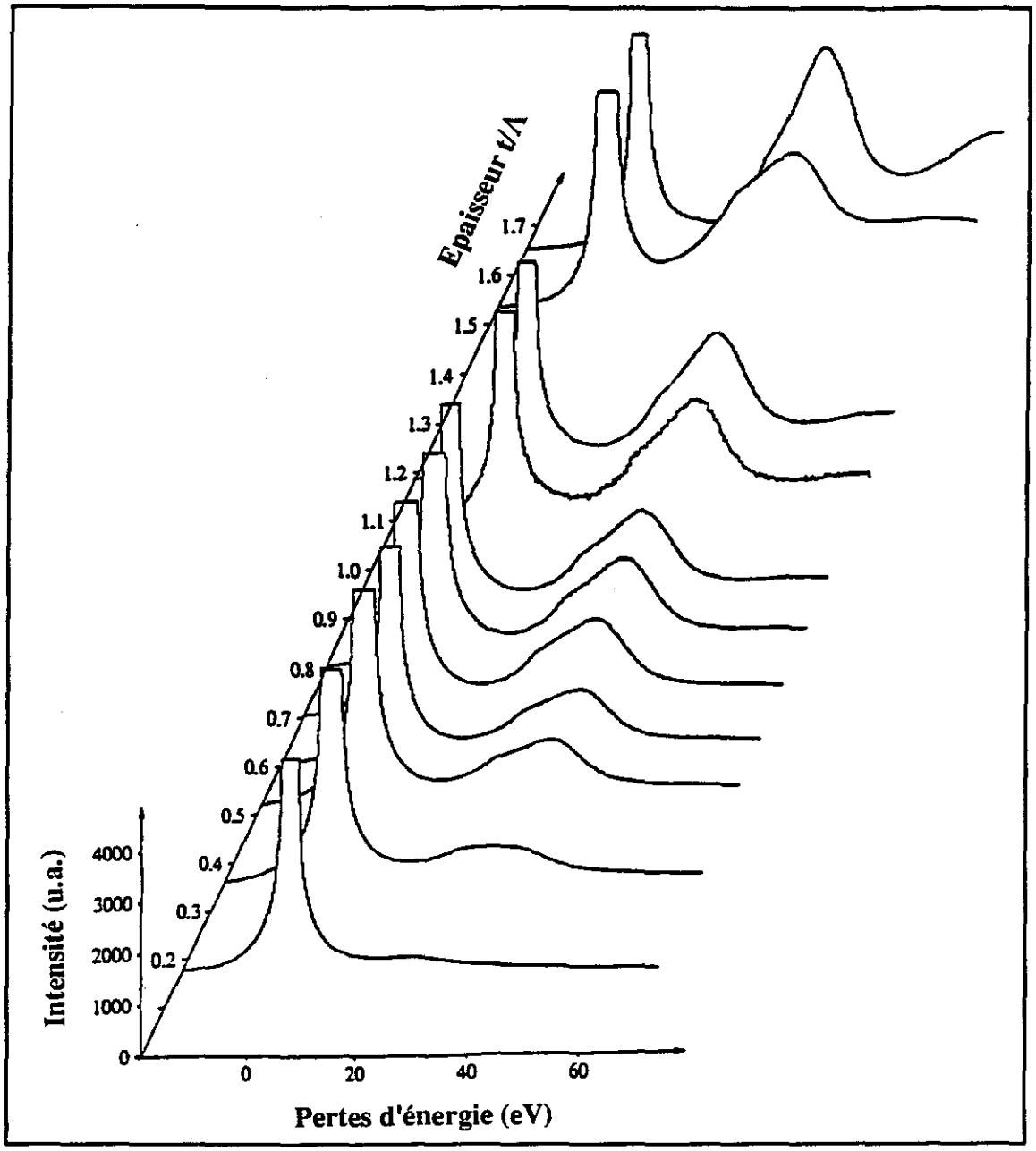


Figure II.7 : Evolution du spectre de pertes faibles du diamant aminci ioniquement en fonction de l'épaisseur de la zone analysée

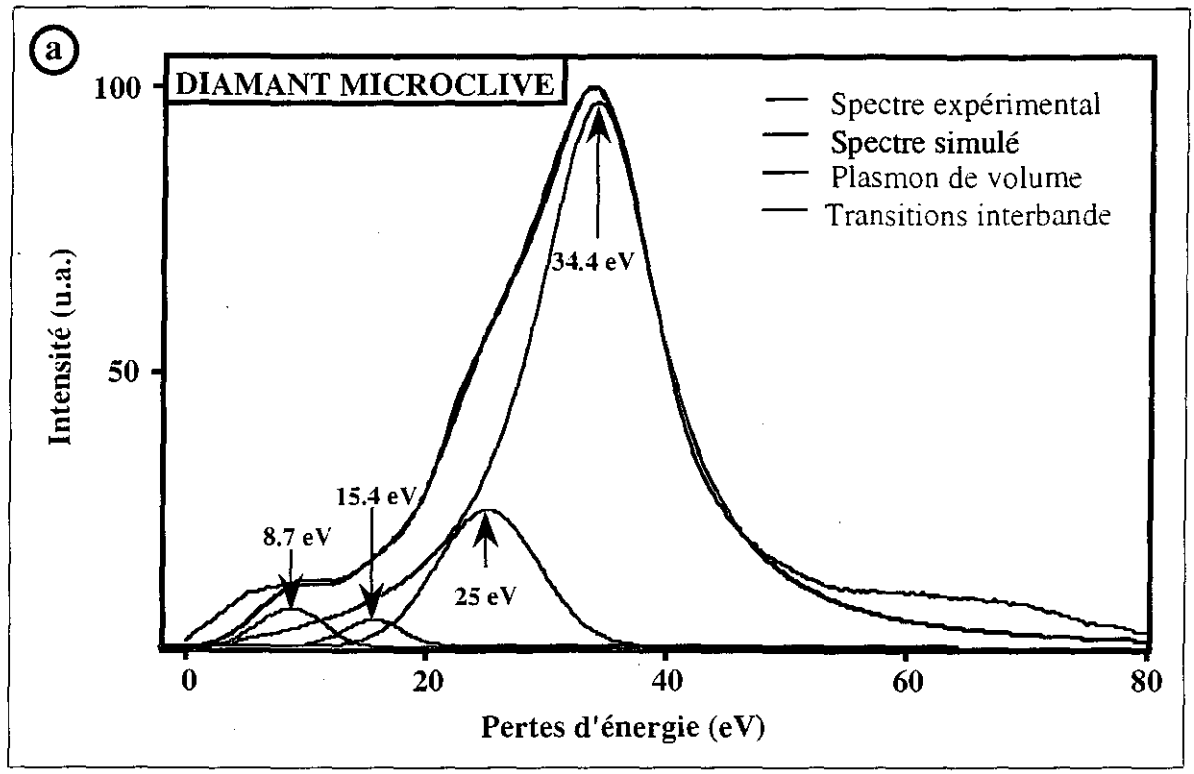
Susceptible de perturber la caractérisation structurale de nos échantillons, la phase amorphe générée par l'amincissement ionique nécessite une étude plus approfondie que nous présentons ci-dessous.

II.3.3 - ETUDE PAR EELS DE L'AMORPHISATION DU DIAMANT SOUS IRRADIATION IONIQUE

Les connaissances acquises concernant les dégâts d'irradiation ionique dans le diamant et l'observation d'une phase amorphe en bordure des trous percés dans les lames minces par amincissement ionique, nous laisse envisager la probable présence d'une couche amorphe continue à la surface de nos échantillons. Cette couche superficielle a pu être mise en évidence et quantifiée par EELS, comme nous l'exposons dans ce paragraphe. Les traitements opérés sur les spectres présentés sont explicités en annexe.

La comparaison, à épaisseur équivalente, d'un spectre relatif à une particule de diamant microclivée et d'un spectre issu d'une lame amincie par bombardement ionique révèle une différence sensible dans une gamme d'énergie s'étalant de quelques eV à une trentaine d'eV, assimilable à une composante supplémentaire dans les pertes proches du diamant irradié (Figure II.6). Cette contribution est d'autant plus intense que la zone analysée est mince (Figure II.7) et peut par conséquent correspondre à un phénomène de surface, corroborant l'hypothèse d'une couche superficielle de carbone amorphe.

Nous montrons ci-dessous que les différents spectres issus de diamant aminci ioniquement comportent une contribution du diamant et une contribution de carbone amorphe. Les spectres expérimentaux de la figure II.7 peuvent en effet être reconstruits par combinaison linéaire de ces deux contributions. Cette approche nécessite de définir au préalable le comportement isolé de chacune des deux phases. Pour toutes les reconstructions opérées, les spectres sont déconvolués de la diffusion multiple et la contribution du pic sans perte est soustraite.



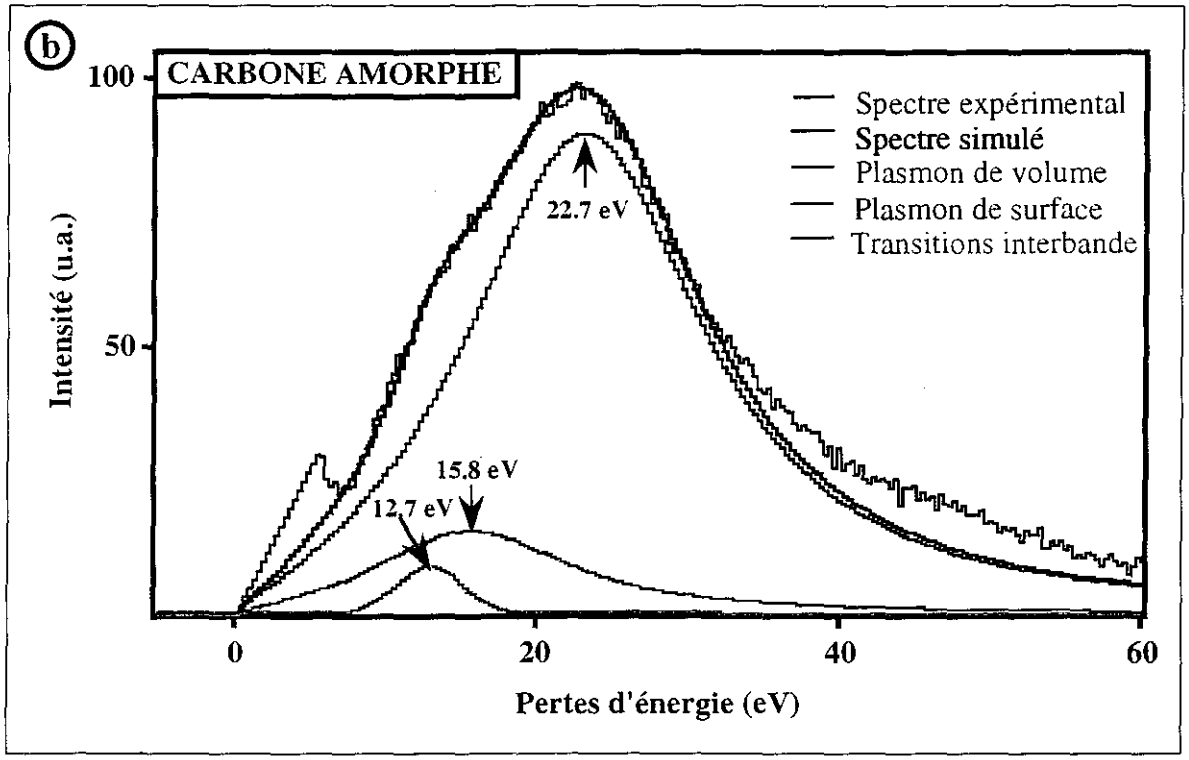


Figure II.8 : Reconstruction des spectres de pertes faibles du diamant microclivé (a) et du carbone amorphe (b)

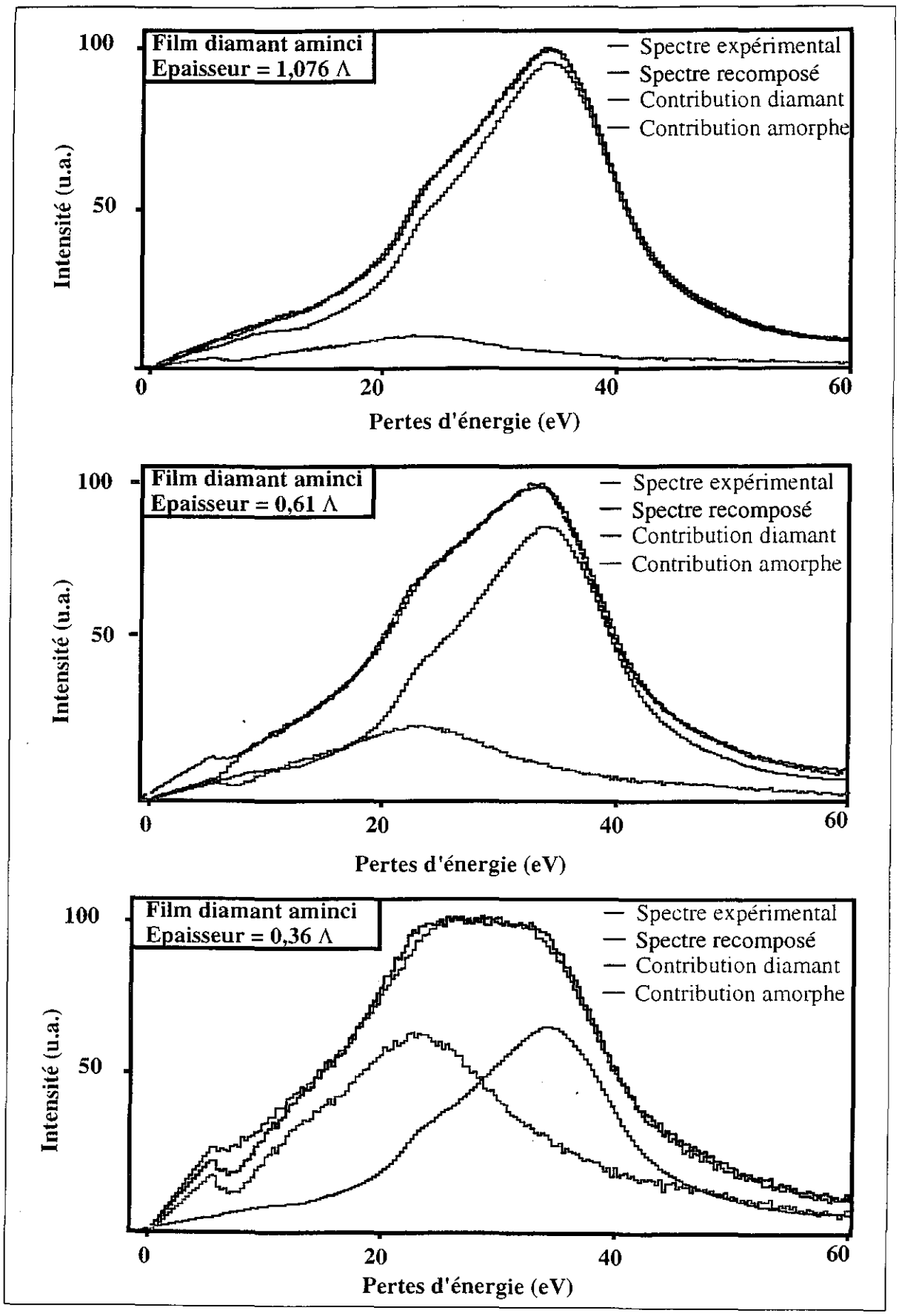


Figure II.9 : Reconstruction du spectre de pertes faibles du diamant aminci ioniquement par combinaison linéaire d'une contribution amorphe et d'une contribution diamant

* Les pertes proches du diamant sont établies dans le chapitre V à partir de l'examen du diamant microclivé, et se décomposent (Figure II.8a) en trois composantes rappelées dans le tableau II.1.

Processus physique	*Energie du maximum*	*Largeur à mi-hauteur*	*Equation utilisée pour la simulation*	*Intensité relative*
Plasmon de volume	33,8 eV	13 eV	Modèle de l'électron libre	1
Transition interbande	25 eV	10 eV	Gaussienne	0,23
Transition interbande	15,4 eV	6 eV	Gaussienne	0,027

Tableau II.1 : Décomposition des pertes faibles du diamant établie dans le chapitre V

* De manière analogue (Figure II.8b), les pertes faibles enregistrées pour une zone totalement amorphe, située en extrême bordure d'une lame amincie ioniquement, peuvent se décomposer en trois contributions détaillées dans le tableau II.2:

Processus physique	*Energie du maximum*	*Largeur à mi-hauteur*	*Equation utilisée pour la simulation*	*Intensité relative*
Plasmon de volume	22,7 eV	19 eV	Modèle de l'électron libre	1
Plasmon de surface	15,9 eV	15 eV	Modèle de l'électron libre	0,14
Transition interbande	12,7 eV	5 eV	Gaussienne	0,023

Tableau II.2 : Décomposition des pertes faibles de la phase amorphe

A la différence du diamant, la simulation du spectre de la phase amorphe nécessite la prise en compte du plasmon de surface. Cette différence est liée à l'épaisseur des zones analysées. Dans le cas du diamant, le spectre de référence a volontairement été choisi de façon à s'affranchir des phénomènes de surface, ce qui est réalisé pour des épaisseurs typiquement supérieures au libre parcours moyen de diffusion inélastique. En revanche, le spectre de la

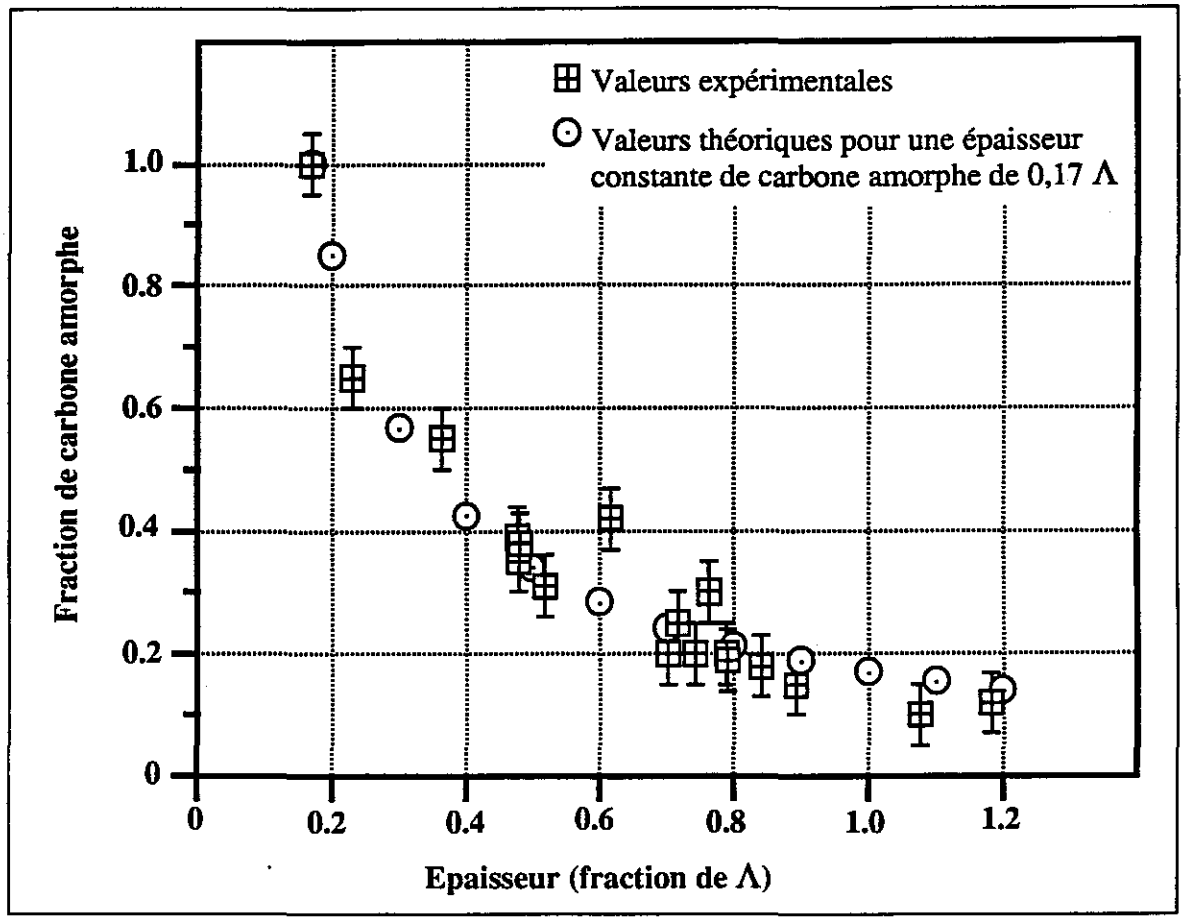


Figure II.10 : Fraction de carbone amorphe en fonction de l'épaisseur de la zone analysée

phase amorphe a été enregistré dans une zone nécessairement plus mince, située en bordure du trou percé lors de l'amincissement. Pour les faibles épaisseurs, l'excitation du plasmon de surface induit un signal non négligeable.

Comme le montre la figure II.9, les spectres expérimentaux correspondant au diamant aminci ioniquement se reconstruisent, quelle que soit l'épaisseur de la zone analysée, par combinaison linéaire des contributions du diamant et de la phase amorphe. Ces deux contributions sont elles-mêmes définies comme des combinaisons linéaires des composantes présentées dans les tableaux II.1 et II.2, en respectant les intensités relatives. La contribution du diamant et celle de l'amorphe sont normalisées à l'unité. De cette manière, les coefficients de la combinaison linéaire utilisée pour simuler les spectres de diamant aminci ioniquement correspondent aux intensités intégrées I_a et I_d de chacune des contributions amorphe et diamant.

Les trois spectres simulés sur la figure II.9 correspondent à des épaisseurs d'échantillon différentes. On peut remarquer que la part du signal relatif à la phase amorphe augmente très nettement lorsque l'épaisseur de la zone analysée décroît. Si l'on suppose une couche amorphe superficielle uniforme, son épaisseur peut être estimée assez simplement. Les simulations effectuées fournissent pour chaque spectre, et donc pour différentes valeurs de l'épaisseur t, les grandeurs I_a et I_d . Pour chaque spectre, le rapport $I_a/(I_a+I_d)$ est calculé et constitue un point expérimental du graphique de la figure II.10.

L'intensité diffusée est liée à l'épaisseur de l'échantillon par la relation :

$$\frac{I_{diffusée}}{I_{totale}} = 1 - exp\left(-\frac{t}{\Lambda}\right) \qquad (1)$$

Pour les très faibles épaisseurs, l'exponentielle peut être remplacée par son développement limité, on obtient alors une relation simple :

$$\frac{I_{diffusée}}{I_{totale}} \approx \frac{t}{\Lambda} \qquad (2)$$

Si l'on admet que le libre parcours moyen de diffusion inélastique est identique dans l'amorphe et dans le diamant, la fraction d'amorphe dans l'épaisseur de l'échantillon (t_a/t) peut être identifiée au rapport de l'intensité diffusée par l'amorphe sur l'intensité totale diffusée $(I_a/I_{diffusée})$en appliquant la relation (2). Les points théoriques de la figure II.10 sont calculés

comme le rapport de l'épaisseur d'amorphe sur l'épaisseur totale de l'échantillon. On obtient un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales en considérant une épaisseur d'amorphe de $0{,}17\Lambda$ soit environ 23 nm. La lame mince sur laquelle nous avons travaillé pour cette étude a été bombardée par les deux faces simultanément, l'épaisseur d'amorphe déterminée se répartit donc de part et d'autre de l'échantillon.

Le décalage qui apparaît pour les épaisseurs les plus importantes entre les points théoriques et les points expérimentaux est lié à l'erreur introduite dans le calcul théorique en simplifiant l'expression (1). Cette simplification, consistant à remplacer le terme exponentiel par son développement limité, repose sur l'hypothèse d'une épaisseur très faible, qui n'est pas valide sur la totalité de la gamme d'épaisseur considérée sur la figure. L'erreur est d'autant plus importante que l'épaisseur de l'échantillon est grande. Pour la phase amorphe, l'épaisseur est assez faible ($t/\Lambda = 0{,}17$) et constante, l'erreur sur cette contribution est en conséquence acceptable (moins de 10%) et constante. En revanche, l'erreur sur la contribution du diamant augmente très rapidement avec t/Λ ; pour les épaisseurs supérieures à $0{,}6\ \Lambda$, cette erreur est supérieure à 20% et le calcul théorique simplifié n'est plus valable, ce qui explique le décalage observé.

II.4 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'amincissement ionique, très largement utilisé pour la préparation des échantillons de MET, induit des dégâts d'irradiation sous la forme d'une amorphisation superficielle des lames de diamant. Cette phase amorphe est inévitable puisqu'elle traduit l'évolution du diamant sous irradiation ionique, mise en évidence par ailleurs, dans le cadre de l'implantation ionique.
Pour une lame amincie des deux cotés, l'épaisseur totale de la couche amorphe est estimée à partir des spectres de pertes faibles à 23 nm, soit 11,5 nm de part et d'autre de l'échantillon.

La présence de cette phase amorphe nous prive de la possibilité de caractériser par EELS d'éventuelles phases de ce type dans les échantillons élaborés. Cependant, nous pouvons supposer un effet bénéfique de cette couche endommagée, qui, si elle était conductrice, expliquerait que nous n'ayons pas rencontré de problèmes de charge lors de l'observation de nos échantillons. Dans certains cas, pour la caractérisation du diamant en EELS notamment, il nécessaire de travailler sur des particules minces non amorphisées, qui ne peuvent donc pas être préparées par bombardement ionique. La technique du microclivage est alors utilisée.

L'élimination de la phase amorphe nous semble délicate, dans la mesure où le carbone amorphe ne peut être dissout que dans des conditions sévères auxquelles ne résisterait pas la colle d'assemblage des grilles de cuivre. Il est toutefois possible d'éliminer la couche amorphe pendant le bombardement ionique par introduction d'oxygène aux abords de l'échantillon [WURZINGER et al 1994].

Dans le cadre d'une caractérisation plus fondamentale, la nature de la phase amorphisée par bombardement ionique pourrait être précisée par ExELFS (Extended Electron Energy Loss Fine Structure).

CHAPITRE III

Effet des défauts plans sur les clichés de diffraction électronique

et

Présentation d'un programme de simulation

CHAPITRE III

EFFET DES DEFAUTS PLANS SUR LES CLICHES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE ET PRESENTATION D'UN PROGRAMME DE SIMULATION

La description théorique des phénomènes de diffraction, et en particulier la définition de réseaux réciproques associés aux différentes structures cristallines, reposent sur l'hypothèse de structures cristallines parfaites, caractérisées par une maille élémentaire.

En toute rigueur, cette hypothèse ne peut être vérifiée puisqu'un cristal réel n'est nécessairement pas parfait, ne seraît-ce que par l'existence de surfaces le limitant. Le cristal rigoureusement parfait est en effet décrit comme résultant de la juxtaposition tridimensionnelle et infinie de mailles élémentaires. L'existence de ces surfaces transforme le réseau réciproque en un espace réciproque, où les noeuds mathématiques du réseau deviennent des volumes dont les dimensions se déduisent de la géométrie du cristal. Ces volumes seront appelés volumes diffractants.

Toutefois, un cristal peut être considéré comme parfait, au moins vis-à-vis de la diffraction, si les défauts qu'il contient ne modifient pas de façon sensible l'ordre cristallin moyen à longue distance, proche de l'ordre parfait, puisque dans ces conditions, le réseau réciproque reste inchangé. Les défauts ponctuels et les dislocations en concentration limitée induisent des perturbations locales auxquelles le réseau réciproque est peu sensible. En revanche, les défauts bi- et tridimensionnels perturbent beaucoup plus sensiblement l'ordre cristallin puisqu'ils opposent deux volumes de matière situés respectivement de part et d'autre, ou dans et hors du défaut. Un cristal contenant l'un au moins de ces types de défauts ne peut donc plus être raisonnablement approximé par le cristal parfait correspondant, le réseau et l'espace réciproques étant modifiés. Les défauts plans en particulier sont bien connus pour engendrer des effets caractéristiques sur les clichés de diffraction électronique [PASHLEY et STOWELL 1963, MORNIROLI 1969].

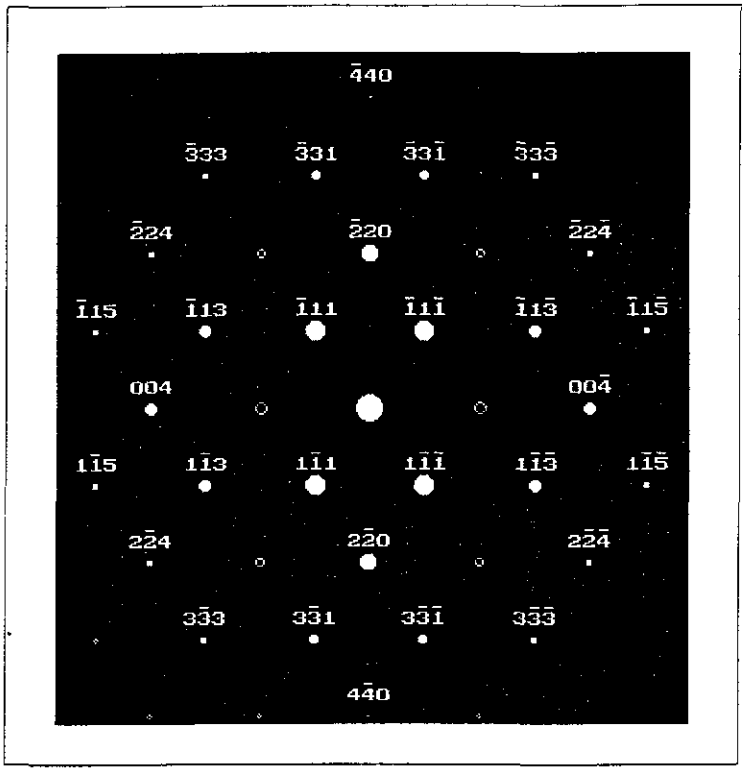


Figure III.1 : Cliché de diffraction théorique en axe de zone [110]

(Les taches non indexées, représentées en gris,
sont issues de phénomènes de double diffraction)

L'objet de ce chapitre est d'expliciter les effets liés à la présence de défauts plans dans les cristaux de diamant, qui sont observés sur les clichés de diffraction électronique. Dans ce cadre, nous avons été amenés à construire un programme de simulation dont le principe est exposé ici. Les conclusions tirées des simulations concernant les micromacles confortent les mécanismes de croissance des faces {111} proposés dans la littérature.

Remarque : Nous avons choisi d'appeler coupes simples, les clichés relatifs au diamant parfait, par opposition aux coupes comportant des effets liés à la présence de défauts.

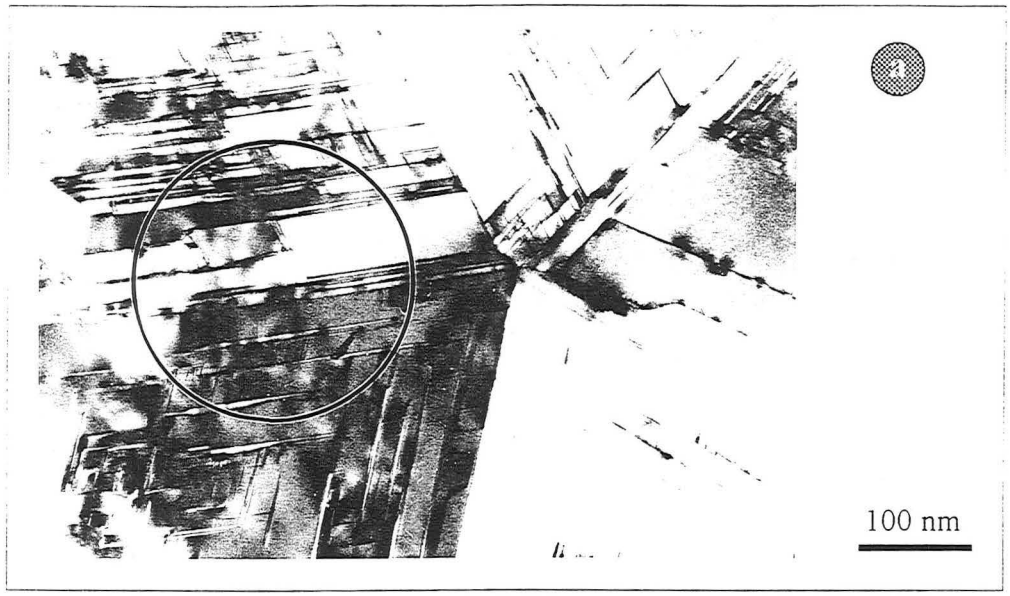
III.1 - EFFETS DES DÉFAUTS PLANS SUR LES CLICHÉS DE DIFFRACTION EXPÉRIMENTAUX

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre I, les défauts plans sont très courants dans le diamant. Les cristaux de diamant CVD sont soit des monocristaux, soit des particules multimaclées suivant {111}. Chaque domaine monocristallin est susceptible de contenir des micromacles et des fautes d'empilement, également suivant {111}. En imagerie comme en diffraction électronique, ces défauts sont facilement identifiés en axe de zone <110>, mais l'interprétation des résultats est moins triviale pour les autres orientations.

III.1.1 - AXE DE ZONE <110>

En axe de zone <110>, deux des quatre plans {111} sont parallèles au faisceau d'électrons, les défauts plans apparaissent sous la forme de lignes correspondant à la trace des plans contenant les défauts. Les défauts contenus dans les plans {111} qui ne sont pas parallèles au faisceau sont plus difficiles à visualiser.

Des micromacles et fautes d'empilement suivant deux directions sont ainsi visibles sur la figure I.13a correspondant à un cristal en axe de zone <110>. Pour la même orientation, les joints de macles sont facilement détectés dans les particules multimaclées (Figure I.20a). Dans les deux cas, les clichés de diffraction sont particuliers et très différents de la coupe théorique en axe de zone <110>, qui est représentée sur la figure III.1. Sur ce cliché idéal sont représentées, en plus des taches prévues, des taches cinématiquement interdites mais



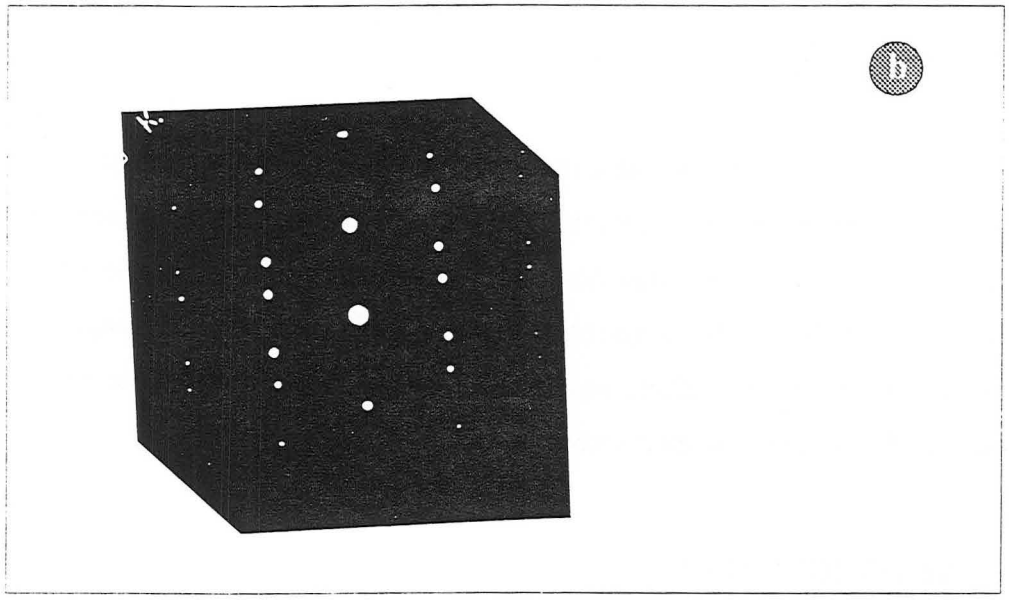


Figure III.2 : a) Particule multimaclée en axe de zone <110>
b) Cliché de diffraction en axe de zone <110>, obtenu en sélectionnant uniquement la zone représentée en a).
Ce cliché correspond à un bicristal maclé suivant {111}.

(Les effets diffus liés à la présence de micromacles sont éliminés en choisissant un temps réduit de pose du cliché sur le négatif photographique, afin de mettre uniquement en évidence l'effet d'une macle)

expérimentalement toujours observées, résultant de phénomènes de double diffraction. La double diffraction intervient lorsqu'un faisceau diffracté a une intensité suffisamment importante pour se comporter comme un nouveau faisceau incident. Les taches de double diffraction se déduisent des taches principales par translation du cliché simple suivant les vecteurs du réseau réciproque associés aux plans diffractants.

Le cliché de diffraction correspondant à un bicristal maclé (défini sur la figure I.5) peut être obtenu par exemple, comme le montre la figure III.2, en sélectionnant uniquement deux domaines voisins dans une particule multimaclée (Figure III.2a). Là encore, le cliché de diffraction présente une distribution de taches spécifique (Figure III.2b).

Les effets observés dans ces clichés en axe de zone <110> sont bien connus :
[MATSUMOTO et MATSUI 1983, CLAUSING et al.1989, WILLIAMS et GLASS 1989, ZHU et al. 1989, KAAE et al. 1990, MORIYOSHI et al. 1991, WANG et al. 1991, MARCINIAK et al. 1992, SHECHTMAN et al. 1993, JOKSCH et al. 1994]
et s'interprètent comme suit :

♦ Un joint de macle, assimilable à un miroir dans le réseau direct, se traduit dans le réseau réciproque par l'apparition d'un axe de symétrie d'ordre deux suivant la direction perpendiculaire au miroir du réseau direct, donc suivant une direction <111> du réseau réciproque. Un bicristal maclé correspond ainsi à la juxtaposition de deux domaines monocristallins d'orientations cristallographiques symétriques l'une de l'autre par rapport au joint de macle {111}. Le réseau réciproque résulte alors de la superposition de deux réseaux fondamentaux, se déduisant l'un de l'autre par une rotation de 180° autour de l'axe <111> réciproque, associé au défaut.
Si le joint de macle est parallèle au faisceau, comme c'est le cas sur la figure III.2, l'axe de symétrie induit dans le réseau réciproque se trouve dans le plan de coupe. Le cliché se compose donc des taches de la coupe simple et de taches dites de macle qui se déduisent des premières par rotation de 180° autour de la direction <111> réciproque, portant l'axe.

Dans le cas des particules multimaclées décaédriques ou icosaédriques, constituées de respectivement cinq ou vingt domaines cristallins en relation de macle deux à deux, les effets de chaque joint de macle se superposent. Les réseaux réciproques associés se construisent par superposition d'autant de réseaux fondamentaux que d'orientations cristallographiques différentes dans la particule (cinq ou vingt), ces réseaux se déduisant deux à deux par rotation

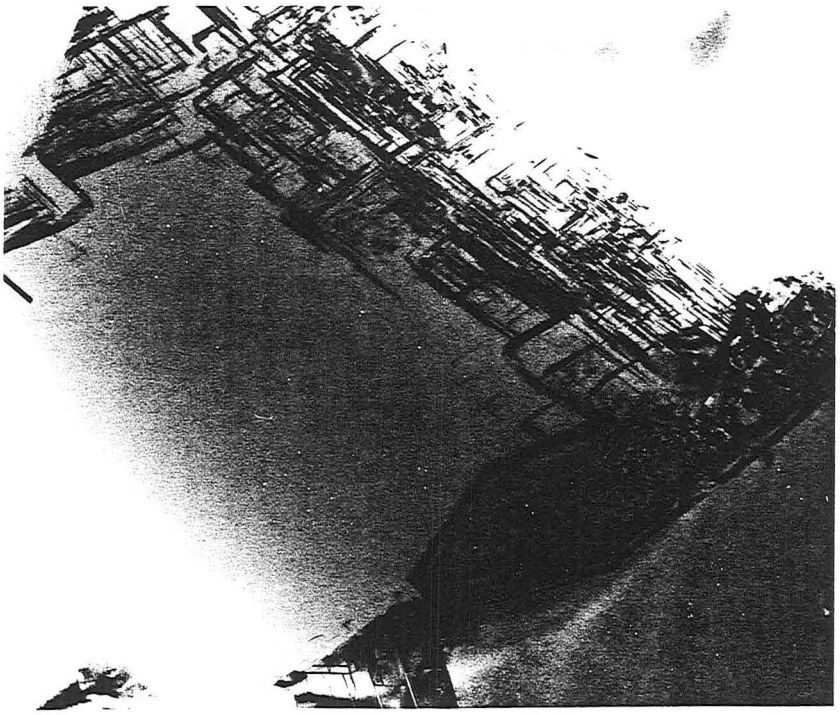
de 180° autour des directions réciproques perpendiculaires aux joints de macle. Le cliché de la figure I.20b correspond à une particule décaédrique en axe de zone <110>, avec le faisceau d'électron parallèle à l'axe pseudo-quinaire de la particule. Cinq joints de macles sont simultanément parallèles au faisceau et induisent cinq axes de rotation dans le réseau réciproque. Le cliché peut se reconstruire comme la superposition de cinq coupes simples se déduisant par rotations successives autour des directions <111> du réseau réciproque, perpendiculaires aux joints de macles.

♦ Une micromacle est un défaut analogue à une macle mais présente la particularité d'être très peu étendue, limitée de part et d'autre par une interface plane, suivant {111}, de symétrie miroir.

La faute d'empilement intrinsèque est elle-même assez voisine de la micromacle, puisque la formation d'une micromacle commence comme celle d'une faute d'empilement (Figure I.12). La faute d'empilement peut ainsi être considérée comme une micromacle d'étendue minimum, ne concernant qu'un seul plan atomique.

Les cristaux de diamant synthétiques présentent en général une concentration assez importante de ces défauts plans. Un cristal micromaclé peut alors être décrit comme une succession de sous-domaines très fins suivant la direction <111> de micromaclage. Ces sous-domaines ont deux orientations possibles, symétriques l'une de l'autre par rapport aux plans {111} dans lesquels résident les défauts. La coexistence de ces deux orientations est tout à fait analogue à ce qui est décrit dans le cas d'une macle, et se traduit de la même façon dans le réseau réciproque, un axe de symétrie d'ordre deux apparaissant au sein de celui-ci. En revanche, les micromacles, de largeur limitée, induisent en plus une déformation des volumes diffractants. Les dimensions de ces volumes varient de façon inversement proportionnelle à celles du cristal. Un allongement se produit donc suivant la direction <111> réciproque perpendiculaire aux défauts plans. Cette déformation directionnelle équivaut à l'apparition de lignes de diffusion dans l'espace réciproque, matérialisant les axes de symétrie induits.

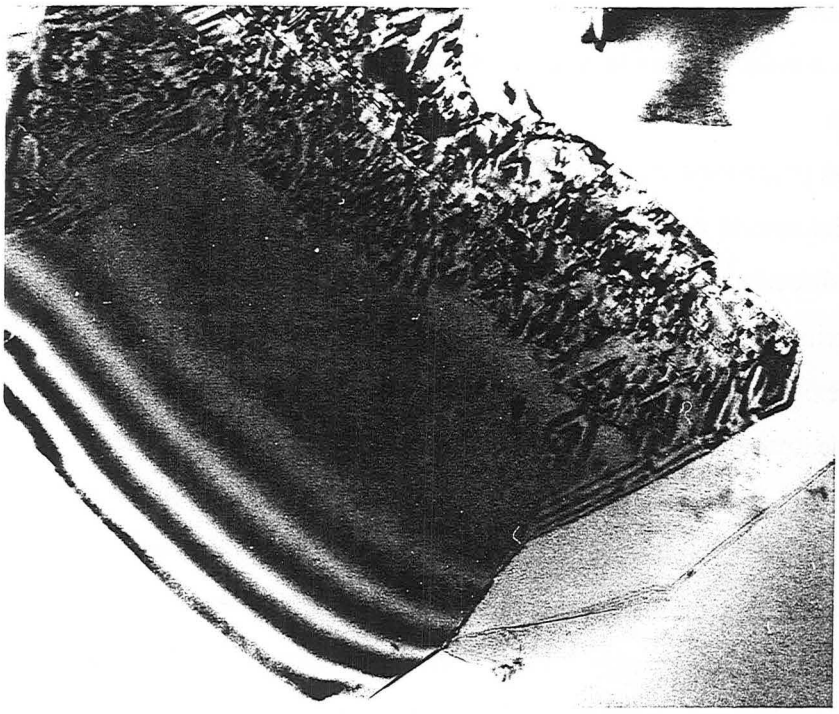
Dans le cas de la figure I.13, deux directions de micromaclage sont observées sur la micrographie. Le cliché de diffraction présente des lignes de diffusion suivant les deux directions <111> réciproques correspondantes, où il apparaît des renforcements d'intensité. Une partie de ces renforcements se déduit des taches de la coupe simple par rotation autour des axes de symétrie induits et constitue le réseau de tache de micromacles. Les autres renforcements d'intensité résultent de phénomènes de double diffraction.



a Axe de zone <110>
- Image en fond clair -

Deux types de plans {111} sont parallèles au faisceau d'électrons

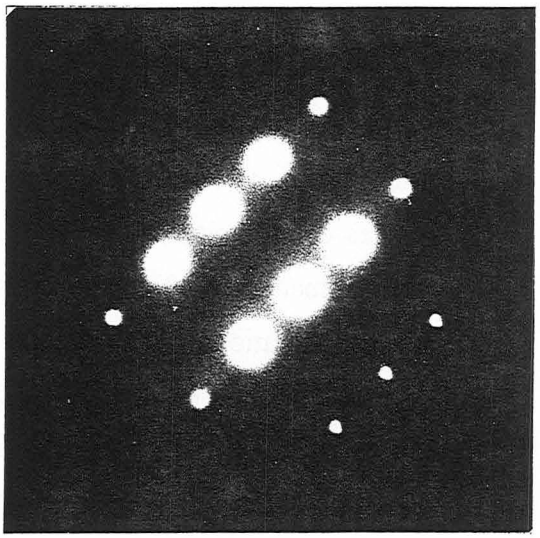
200 nm



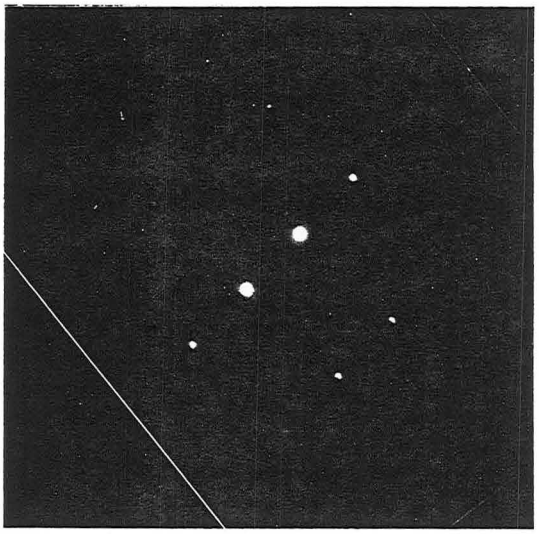
200 nm

b Axe de zone <112>
- Image en fond clair et clichés de diffraction électronique -

Un seul type de plan {111} est parallèle au faisceau d'électrons



Zone comportant des défauts plans



Zone sans défaut plan

Figure III.3 : Contraste induit par la présence de défauts plans

III.1.2 - AXES DE ZONE DIFFERENTS DE <110>

Sur les images de MET, seuls les défauts plans parallèles au faisceau d'électrons peuvent aisément être identifiés. La figure III.3 montre les contrastes relatifs à la présence de défauts plans pour deux orientations d'une même particule. En axe de zone <110> (Figure III.3a), on reconnaît le contraste précédemment décrit, où des lignes apparaissent suivant deux directions à 70,53° l'une de l'autre, qui correspondent à la trace des plans {111} parallèles au faisceau. Pour une orientation, <112> sur la figure III.3b, telle qu'un seul type de plan {111} soit parallèle au faisceau, des lignes peuvent être discernées suivant une seule direction. Enfin, si aucun plan {111} n'est parallèle au faisceau, comme c'est le cas en axe de zone <100> ou <111> (Figure IV.2a et b), le contraste observé ne permet pas de discerner les défauts.
La théorie du contraste prévoit qu'un défaut plan isolé, incliné par rapport au faisceau, donne lieu à un contraste de franges, il reste alors facilement identifiable. Dans notre cas, la concentration de défauts est importante et les contrastes de franges ne peuvent plus être observés individuellement.

La présence de défauts plans de type micromacles et fautes d'empilement induit des effets sur les clichés de diffraction, qui sont spécifiques de l'axe de zone comme on peut le constater sur les figures suivantes :

- Figure IV.2a en axe de zone <100>
- Figure IV.2b en axe de zone <111>
- Figure III.3b en axe de zone <112>
- Figure III.4a en axe de zone <233>

A la différence des effets observés sur les clichés en axe de zone <110>, l'interprétation de ces différentes coupes de l'espace réciproque n'est pas simple. D'ailleurs la bibliographie n'offre que de rares exemples de clichés en axe de zone autre que <110> : nous n'avons connaissance que d'un seul cliché, en axe de zone <100> [WANG et al. 1991], similaire à celui de la figure IV.2a.
L'interprétation d'un cliché de diffraction électronique consiste à relier les signaux observés dans le plan du cliché, à l'espace réciproque, et plus précisément à l'intersection de celui-ci avec la sphère d'Ewald. Dans la plupart des cas présentés ci-dessus, les axes de symétrie et les lignes de diffusion induits par les défauts plans ne se situent pas directement dans le plan du cliché.

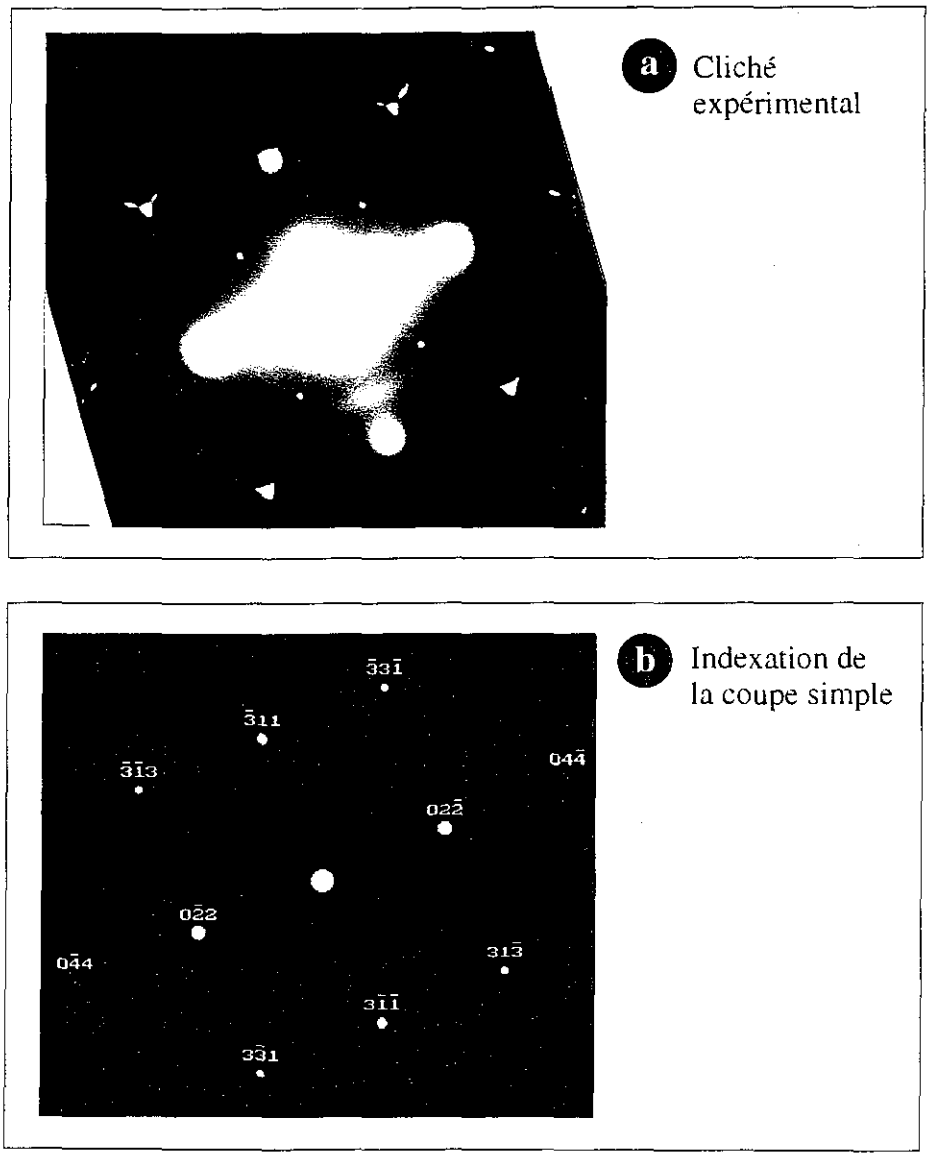


Figure III.4 : Effet des défauts plans sur un cliché en axe de zone [233]

Il est alors nécessaire de traiter le problème en trois dimensions dans l'espace réciproque. C'est pourquoi un programme de simulation des clichés de diffraction a été mis au point (*).

III.2 - PRÉSENTATION DU PROGRAMME DE SIMULATION

Notre programme est spécifiquement conçu pour la simulation des clichés de diffraction en faisceau parallèle obtenus sur des cristaux de diamant fautés. Les défauts considérés sont exclusivement de type macle et/ou micromacle. Dans un monocristal, les quatre plans {111} sont susceptibles de présenter macles et/ou micromacles. Le cas particulier des polycristaux décaédriques est également traité, avec la possibilité d'introduire des défauts plans dans chacun des cinq domaines.
Dans certains cas, interviennent des phénomènes supplémentaires, tels que la double diffraction ou l'allongement des volumes diffractants résultant de la faible épaisseur de la lame, qu'il est également important de prendre en compte pour une interprétation correcte des clichés expérimentaux. Le programme permet de tenir compte de ces phénomènes, mais son atout principal reste la possibilité d'introduire macles et micromacles à volonté dans le cristal virtuel dont le cliché de diffraction est calculé.

Nous nous sommes limités, dans la mesure du possible, à une description géométrique des phénomènes physiques mis en jeu. Les différentes notions issues de la théorie des interactions électron-matière, auxquelles nous avons fait appel ont été extraites d'ouvrages, en particulier HIRSCH et al. 1967.

Le programme mis au point dessine un cliché de diffraction qui correspond à l'intersection de la sphère d'Ewald avec l'espace réciproque correspondant à la configuration de défauts choisie, en tenant compte si nécessaire des phénomènes de double diffraction et de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon. La construction de l'espace réciproque passe par la définition du réseau réciproque, aux noeuds duquel s'associent ensuite des volumes diffractant.

(*) Nous tenons à remercier O. Hinsinger et S. Barrat pour avoir pris en charge la partie programmation de ce travail. Sans leur concours, ce projet n'aurait vraisemblablement pas aboutit.

III.2.1 - CONSTRUCTION DU RESEAU RECIPROQUE DE LA STRUCTURE DIAMANT

La construction du réseau réciproque associé à un cristal fauté passe au préalable par la définition du réseau réciproque d'un cristal sans défaut, considéré comme référence, à partir des données décrivant la structure diamant.

III.2.1.1 - RESEAU RECIPROQUE D'UN CRISTAL NON FAUTE

♣ La structure diamant peut se définir dans un repère orthonormé, par son paramètre de maille a (=b=c) = 0,35667 nm (selon les données du fichier JCPDS), et par les coordonnées réduites des huit atomes de la maille cubique :

(0 0 0)	(0 1/2 1/2)	(1/2 1/2 0)	(1/2 0 1/2)
(1/4 1/4 1/4)	(1/4 3/4 3/4)	(3/4 3/4 1/4)	(3/4 1/4 3/4)

♣ Le réseau réciproque associé est un réseau orthonormé, de paramètre $a^* = \frac{1}{a}$, dont ne sont conservés que les noeuds d'indices hkl entiers pour lesquels le facteur de structure F_g ne s'annule pas (l'indice g correspond au vecteur $\vec{g}$ de coordonnées hkl dans le réseau réciproque). En effet, l'intensité diffractée par une famille de plans cristallins d'indices de Miller (hkl), est proportionnelle à $(F_g . F_g^*)$ - où F_g^* est le complexe conjugué du facteur de structure - et donc à $|F_g|^2$. Si le facteur de structure s'annule, l'intensité diffractée est également nulle, et il n'existe alors pas de volume diffractant sur le noeud hkl.

♣ Le facteur de structure s'exprime sous la forme :

$$F_g = \sum_j f_{j,hkl} . \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \qquad (1)$$

où $x_j\, y_j\, z_j$ sont les coordonnées atomiques réduites

et $f_{j,hkl}$, le facteur de diffusion atomique

(La norme du facteur de structure est utilisée dans les différents calculs ultérieurs)

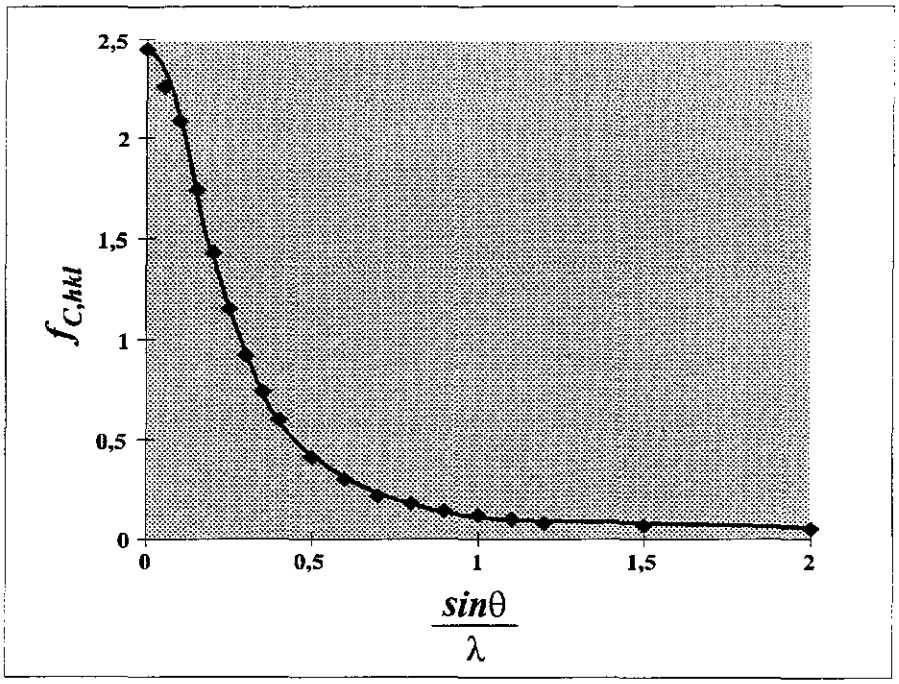


Figure III.5: Facteur de diffusion atomique du carbone
[d'après HIRSCH et al. 1967]

♣ Le facteur de diffusion atomique $f_{j,hkl}$ dépend non seulement de la nature de l'atome j (ici, les $j = 8$ atomes de la maille sont des atomes de carbone), mais également des indices (hkl), puisqu'il dépend de l'angle de diffusion et plus particulièrement de la valeur de $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a}$.

♣ λ est la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV\left(1+\frac{eV}{2m_0c^2}\right)}} \qquad (2)$$

Les valeurs de $f_{C,hkl}$ en fonction de $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$ compris entre 0 et 1,20 fournies par la littérature [HIRSCH et al. 1967] doivent être multipliées par le facteur de correction relativiste :

$$\gamma = \frac{m}{m_0} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{eV}{m_0c^2}+1 \qquad (3)$$

où m est la masse de l'électron à la vitesse v

Par commodité, nous avons interpolé ces valeurs discrètes par un polynôme de degré 9 (Figure III.5), et étendu le domaine jusqu'à $\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = 2$ compte-tenu des indices limites que nous avons fixé (-8 < h, k, l < 8). Expérimentalement, les faisceaux diffractés par les plans d'indices supérieurs sont trop peu intenses pour être observés.

A partir de ces données, le programme construit le réseau réciproque du diamant, qui doit ensuite subir les modifications liées à l'introduction de défauts dans le cristal.

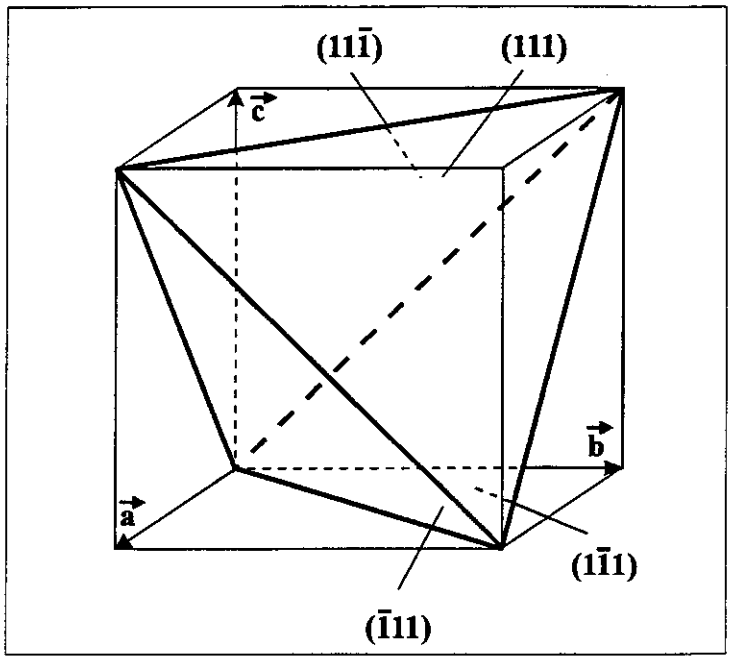


Figure III.6 : Représentation du tétraèdre défini par les plans {111} dans une maille cubique

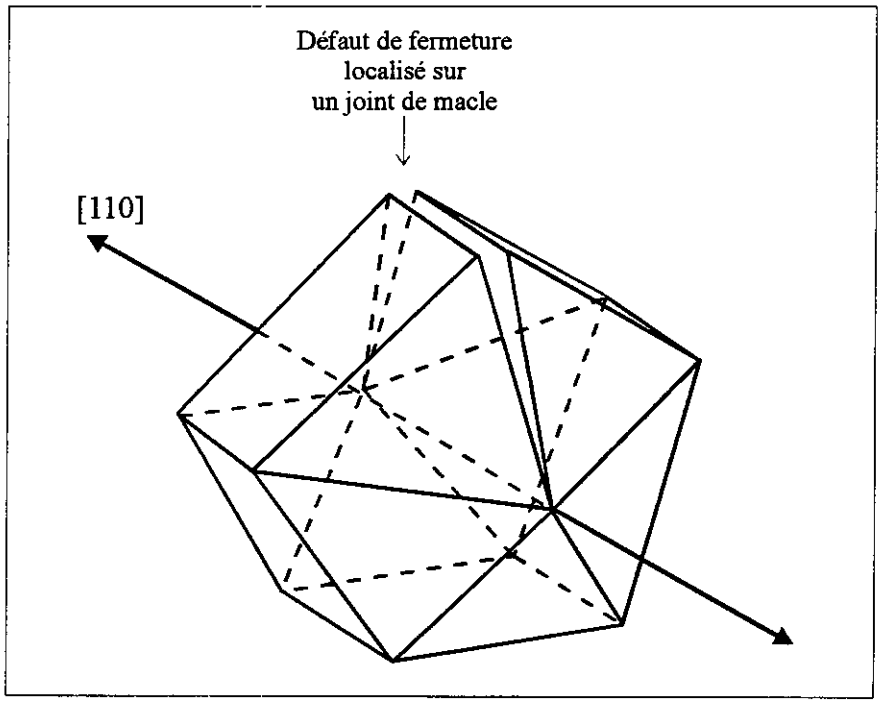


Figure III.7 : Définition du décaèdre considéré dans le programme

III.2.1.2 - RESEAU RECIPROQUE D'UN CRISTAL FAUTE

♣ Cas d'un bicristal maclé :

Le réseau réciproque d'un cristal comportant une macle se différencie du réseau réciproque parfait par l'existence d'un axe de symétrie d'ordre deux perpendiculaire au joint de macle. Mathématiquement, celui-ci se construit en superposant au réseau de référence, sa transformée par la rotation de 180° autour de la direction réciproque d'indices h, k, et l identiques à ceux du joint de macle choisi.

♣ Cas d'un cristal multimaclé :

Dans le cas d'un cristal présentant plusieurs macles, le réseau de référence subit autant de rotations, indépendantes les unes des autres, que de joints de macles définis et le réseau réciproque est alors construit par superposition du réseau initial et de ses différentes transformées.

Dans la structure diamant comme dans toutes les structures cubiques, les plans {111} sont au nombre de quatre, constituant dans la maille élémentaire un tétraèdre, représenté sur la figure III.6. Quatre macles peuvent ainsi être introduites dans un cristal. Les joints de macles se définissent alors dans un repère unique correspondant au domaine cristallin considéré comme référence.

Le cas des particules multimaclées à symétrie pseudo-quinaire (décrites dans le chapitre I) ne peut être simplement traité par cette procédure car la totalité des joints de macles ne peut être directement définie dans un repère cristallin unique. Nous avons donc mis en place une procédure particulière, que nous avons limitée au cas de particules décaédriques. Les icosaèdres quant à eux sont plus complexes à décrire et difficiles, voire impossibles, à observer en MET compte-tenu du nombre de domaines cristallins les composant. Pour construire le réseau réciproque d'une particule décaédrique, nous avons fixé la direction [110] comme direction cristallographique commune aux cinq domaines, et nous avons considéré un défaut de fermeture localisé sur un seul joint de macle (Figure III.7). Les réseaux réciproques simples associés aux cinq domaines cristallins sont calculés par rotations successives autour des directions <111> de l'espace réciproque perpendiculaires à [110], et sont ensuite superposés pour constituer le réseau réciproque global.

♣ Cas d'un cristal micromaclé :

Le réseau réciproque d'un cristal, ou d'un domaine cristallin, contenant des micromacles comporte les mêmes effets (mais moins intenses) que ceux induits par un joint de macle, auxquels s'ajoute l'apparition de lignes de diffusion, considérées comme des droites suivant les directions <111> réciproques concernées, passant par tous les noeuds, et issues de la déformation des volumes diffractants. Le programme est construit de façon à permettre l'introduction de micromacles suivant quatre directions au maximum par domaine cristallin, de façon indépendante dans chacun des domaines.

III.2.2 - CONSTRUCTION DE L'ESPACE RECIPROQUE

Le passage du réseau à l'espace réciproque consiste à associer à chaque noeud un volume diffractant. Les dimensions de ces volumes sont inversement proportionnelles à celles du domaine cristallin qui diffracte. Les échantillons de microscopie électronique sont des lames minces. Cette géométrie particulière impose aux volumes diffractants la forme de bâtonnets centrés sur les noeuds et allongés suivant la direction perpendiculaire au plan de la lame (que nous avons assimilée dans le programme, de façon quelque peu abusive, à la direction du faisceau incident).

L'existence de volumes diffractants associés aux noeuds du réseau réciproque traduisent une possibilité de diffraction avec écart aux conditions de Bragg, cet écart étant caractérisé par le vecteur $\vec{s}$. La longueur des bâtonnets L^* est définie par rapport à l'épaisseur de la lame t si le processus de diffraction peut être considéré comme cinématique, où par rapport à la distance d'extinction ξ_g, si au contraire il doit être traité par la théorie dynamique. L^* vaut $\frac{2}{t}$ dans le premier cas et $\frac{2}{\xi_g}$ dans le deuxième.

♣ La limite de validité de la théorie cinématique peut être évaluée comme suit. Selon la théorie cinématique appliquée aux systèmes à deux ondes, l'intensité diffractée par un cristal parfait pour une amplitude incidente unitaire vaut :

$$I_g = \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2 \pi t s}{(\pi s)^2} \qquad (4)$$

Dans les conditions de Bragg, $s = 0$ et $$\left(I_g\right)_{s\to 0} = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \qquad (5)$$

L'intensité diffractée ne peut en aucun cas être supérieure à l'intensité incidente, ici unitaire, la théorie cinématique n'est donc valable que dans la mesure où $\frac{\pi t}{\xi_g} < 1$. En conséquence, la diffraction est considérée cinématique si $t < \frac{\xi_g}{\pi}$ ou dynamique si $t > \frac{\xi_g}{\pi}$.

En résumé : $$L^* = \frac{2}{t} \quad \text{si} \quad t < \frac{\xi_g}{\pi} \qquad (6)$$

et $$L^* = \frac{2}{\xi_g} \quad \text{si} \quad t > \frac{\xi_g}{\pi} \qquad (7)$$

♣ La distance d'extinction ξ_g est calculée pour chaque noeud réciproque, à $s = 0$, par la relation :

$$\xi_g = \frac{\pi\Omega\cos\theta}{\lambda F_g} \cong \frac{\pi\Omega}{\lambda F_g} \qquad (8)$$

,où Ω est le volume de la maille

($\cos\theta \cong 1$ car les angles de Bragg sont très faibles en diffraction des électrons)

♣ L'intensité d'un faisceau diffracté par une famille de plans dépend non seulement de la valeur du facteur de structure, mais également du niveau auquel la sphère d'Ewald intersecte le bâtonnet de l'espace réciproque, donc de la norme du vecteur $\vec{s}$. La distribution de l'intensité le long des bâtonnets, telle qu'elle est décrite par la théorie des systèmes à deux ondes, est présentée ci-dessous. (Nous avons fait appel à la théorie des systèmes à deux ondes plutôt qu'à celle des systèmes multifaisceaux, plus rigoureuse dans le cadre des clichés que nous traitons, par soucis de simplification. Pour une description qualitative, cette simplification ne porte pas à conséquence.)

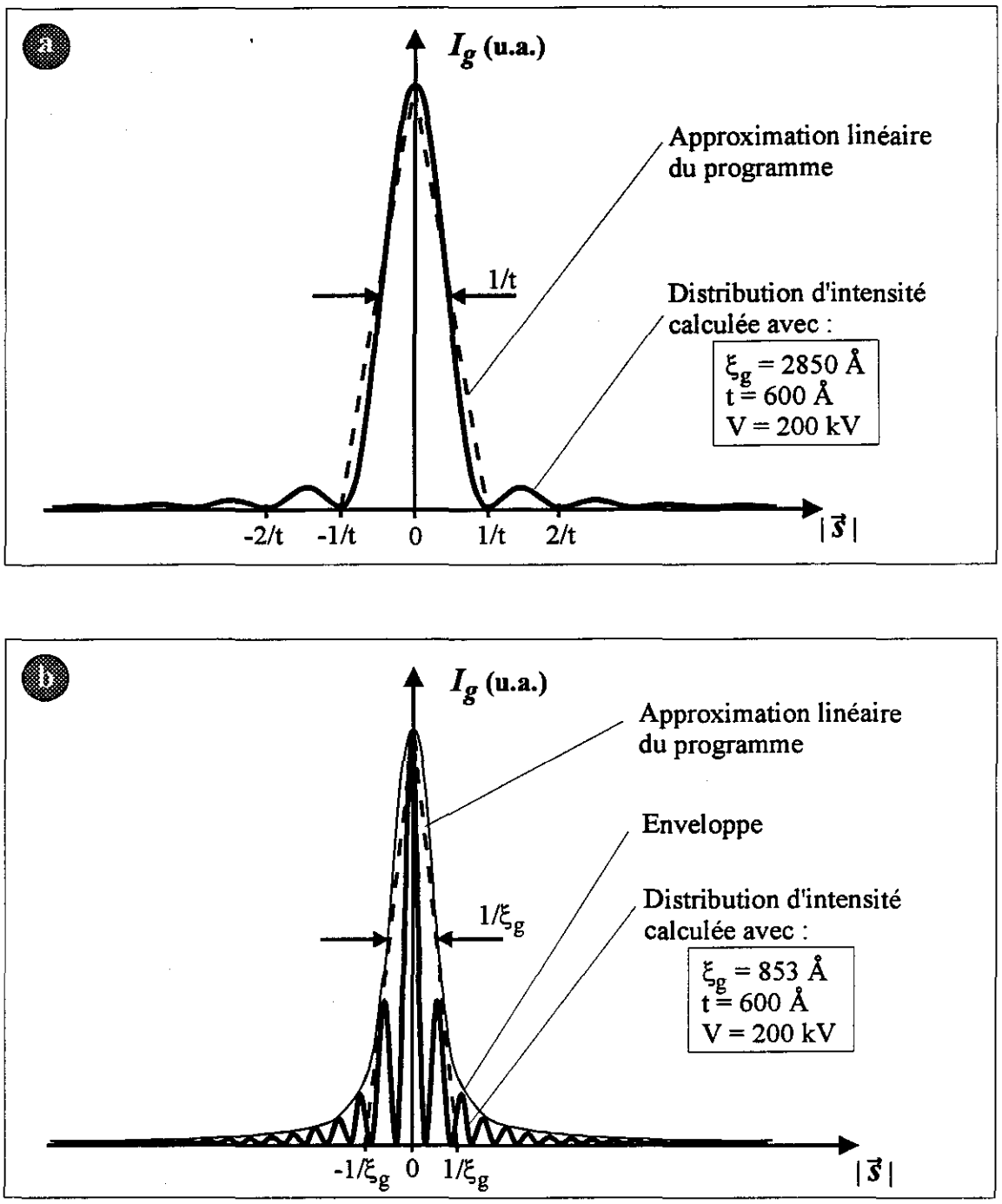


Figure III.8 : Distribution de l'intensité le long de bâtonnets de type
a - 440 : Comportement cinématique
b - 220 : Comportement dynamique

Dans le cas d'un processus cinématique, l'intensité diffractée par un cristal parfait, pour une amplitude incidente unitaire est donnée par la relation (4).

Pour une interaction dynamique, s est remplacé par la grandeur $s' = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}$ (9)

et l'expression de l'intensité devient :

$$I_g = \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2 \pi t s'}{(\pi s')^2} \tag{10}$$

Les allures de la distribution de l'intensité le long d'un bâtonnet dans les cas cinématique et dynamique sont représentées sur la figure III.8.
La distribution de l'intensité cinématique définit une courbe sinusoïdale amortie présentant un maximum, en forme de cloche, centré sur $s = 0$.
L'intensité dynamique quant à elle présente des oscillations de période beaucoup plus courte que dans le cas précédent. Le maximum de la fonction peut ou non correspondre à $s = 0$, mais dans tous les cas les oscillations s'inscrivent dans une enveloppe en cloche centrée sur cette valeur.

Nous avons choisi de décrire ces deux types de distributions de façon identique et très simplifiée en considérant une décroissance linéaire de l'intensité en fonction de l'écart à la position de Bragg (droites en pointillés sur les figures III.8a et b). Graphiquement, l'intensité d'une diffraction est représentée par le diamètre de la tache correspondante sur le cliché. La valeur maximum de l'intensité (en $s = 0$) n'est par conséquent pas calculée mais choisie arbitrairement, de manière à être compatible avec la représentation graphique du cliché.

III.2.3 - CONSTRUCTION D'UN CLICHE DE DIFFRACTION

Les conditions de diffraction peuvent être définies géométriquement en faisant intervenir la sphère d'Ewald : seuls les éléments de l'espace réciproque qui intersectent cette sphère donnent lieu à la diffraction. Ainsi, les différents points d'intersection sont calculés et projetés sur le plan perpendiculaire à l'axe de zone et tangentant la sphère d'Ewald, comme le montre la figure III.9.

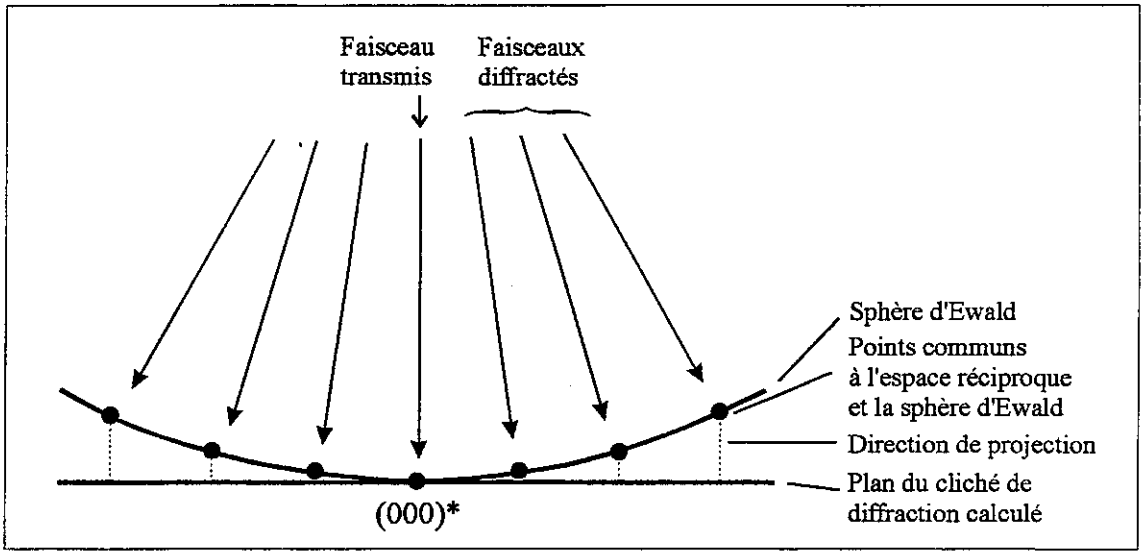


Figure III.9 : Schéma de principe de la construction d'un cliché de diffraction à partir de l'intersection de l'espace réciproque avec la sphère d'Ewald

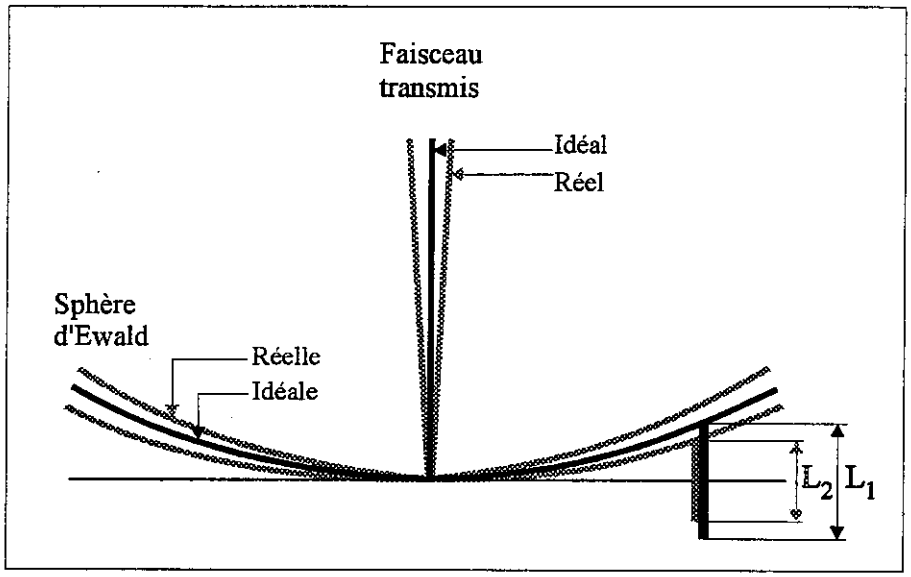


Figure III.10 : Epaississement de la sphère d'Ewald sous l'effet de la convergence du faisceau et influence sur la longueur de bâtonnet requise pour la diffraction d'une famille de plans (hkl)

Les distances obtenues dans ce plan doivent être multipliées par la constante de microscope $2L\lambda$, où L est la longueur de chambre (en mm) et λ (en Å) la longueur d'onde associée aux électrons.

Seules les lignes de diffusion observées sur certains clichés (notamment en axe de zone <110>) posent problème. En effet ces lignes sont définies comme des droites dans l'espace réciproque. L'intersection mathématique d'une sphère et d'une droite donne zéro, un ou deux points, mais en aucun cas un segment comme il en est observé sur les clichés expérimentaux. Plusieurs phénomènes expliquent ce décalage entre le modèle et l'expérience. Les lignes de diffusion ont en réalité une certaine épaisseur que n'ont pas les droites définies ci-dessus. Par ailleurs, la sphère d'Ewald n'est pas une sphère mathématique sans épaisseur, à cause de la convergence inévitable du faisceau d'électrons incident (Figure III.10).

Pour pallier à ce défaut du programme et obtenir une représentation graphique des lignes de diffusion sur le cliché le cas échéant, nous avons créé une procédure particulière, qui intervient spécifiquement dans la situation où les lignes de diffusion sont perpendiculaires à l'axe de zone choisi. Ces lignes sont alors représentées par des segments centrés sur chaque tache du cliché, dont la longueur décroît linéairement avec la valeur de $|s|$. L'effet obtenu est comparable à une ligne en pointillés dont la longueur décroît lorsque l'on s'éloigne du centre du cliché, traduisant visuellement la diminution d'intensité des lignes expérimentales.

Les phénomènes de double diffraction correspondent physiquement à des faisceaux diffractés, qui, suffisamment intenses, se comportent comme des faisceaux incidents et sont de nouveau diffractés par le cristal. Ce phénomène se traduit par la superposition de plusieurs clichés, le premier centré sur le faisceau transmis, et l'autre (ou les autres) centré(s) sur le(s) faisceau(x) diffracté(s) se trouvant à l'origine de la diffraction multiple. Ce type d'interaction est traduit par le programme comme une translation des taches suivant un vecteur $\vec{g}$ du cliché. Le cliché translaté est superposé au cliché initial. Tout point apparaissant ainsi est interprété comme résultant d'une double diffraction à partir du faisceau correspondant au vecteur $\vec{g}$ sélectionné.

Cette procédure ne peut s'appliquer qu'à une tache de type hkl à la fois. En réalité, la double diffraction peut avoir lieu à partir de tous les faisceaux de même type diffractés simultanément. D'autre part, la procédure définie ne translate que les taches fondamentales ou de macle, à l'exclusion de tout phénomène issu de micromaclage. Le programme simplifie donc ce problème de façon importante, mais permet cependant d'en rendre compte pour une bonne part.

III.3 - SIMULATION DES CLICHÉS EXPÉRIMENTAUX

Le programme de simulation permet de construire et d'indexer les clichés du diamant parfait, quel que soit l'axe de zone. Deux exemples de telles simulations ont précédemment été utilisées dans les figures III.1 et III.4.

Ici, nous nous attachons à simuler les effets des défauts qui sont observés sur les clichés expérimentaux présentés dans le manuscrit. Les principaux paramètres de simulation choisis sont les suivants :

- Tension d'accélération du faisceau d'électron : V = 200 kV
- Epaisseur de la lame : t = 3 nm

L'épaisseur de lame qu'il est nécessaire de considérer dans le programme pour obtenir une simulation en bon accord avec le cliché expérimental est anormalement faible. L'épaisseur réelle de nos lames, estimée par EELS, est typiquement de 1 à 2 Λ(*), soit 150 à 300 nm, alors que la valeur à considérer dans le programme n'excède pas 5 nm.

Nous pensons que ce décalage peut résulter, en partie au moins, de la convergence expérimentalement inévitable du faisceau d'électrons, qui confère à la sphère d'Ewald une certaine épaisseur, comme le montre la figure III.10.

Le bâtonnet associé à un noeud (hkl) doit avoir une longueur L_1 minimale pour intersecter la sphère d'Ewald idéale telle qu'elle est définie par le programme de simulation. Expérimentalement, une longueur L_2 inférieure à L_1 suffit à ce bâtonnet pour intersecter la sphère épaissie par la convergence du faisceau. Inversement, l'épaisseur de lame à introduire dans le programme est inférieure à l'épaisseur réelle.

- Longueur de chambre : La longueur de chambre est adaptée dans chaque cas afin de respecter le format du cliché expérimental correspondant.

III.3.1 - EFFET DU MACLAGE

Sur les simulations, les taches de macles ont une couleur différente de celles de la coupe simple représentées en blanc. Si plusieurs macles sont introduites, une couleur différente est attribuée à chaque domaine monocristallin. Les taches grises sont issues du phénomène de double diffraction.

(*) Λ est le libre parcours moyen de diffusion inélastique défini dans le chapitre V. Pour des électrons accélérés sous 200 kV, Λ dans le diamant vaut 134 nm.

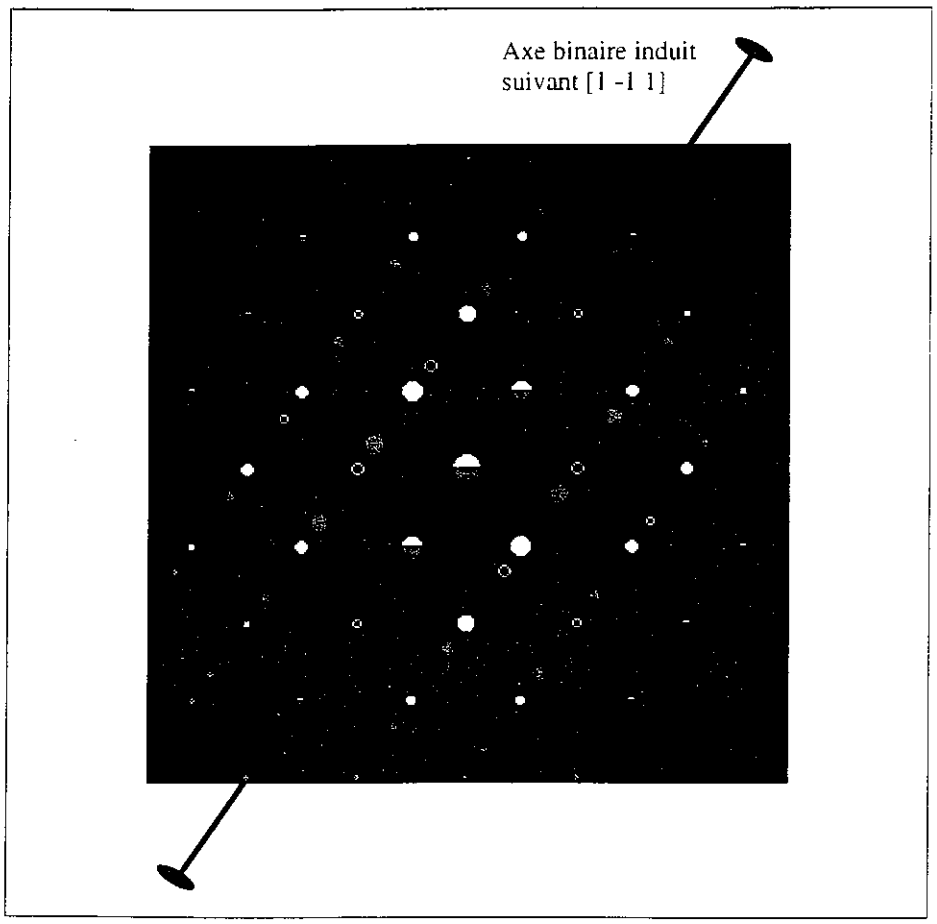


Figure III.11 : Simulation d'un cliché de diffraction en axe de zone [110] avec une macle suivant (1 -1 1) : taches bleues et double diffraction : taches grises

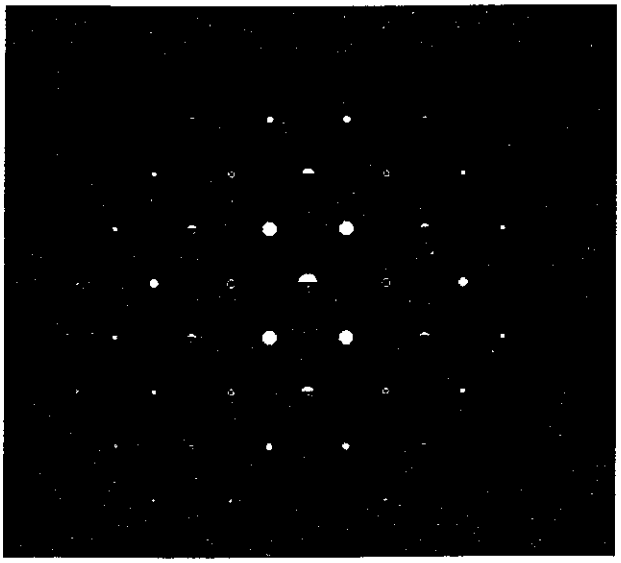
Cliché expérimental correspondant : Figure III.2

Le cliché de la figure III.2, correspondant à un bicristal maclé est simulé (Figure III.11) comme une coupe en axe de zone [110], avec une macle suivant l'un des deux plans {111} parallèle au faisceau : (1 -1 1).

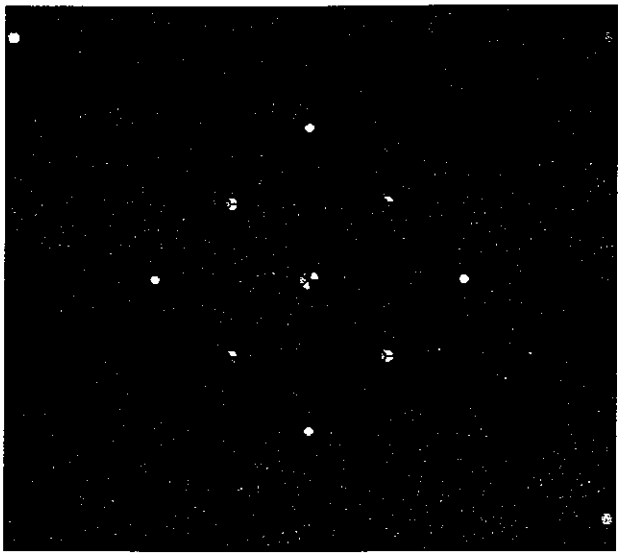
Grâce à ce programme, l'effet d'une macle qui ne serait pas parallèle au faisceau d'électrons, et qui serait par conséquent plus difficile à visualiser en imagerie, a été simulé. La figure III.12 montre que les effets induits dans ce cas sont beaucoup moins significatifs que dans le cas précédent. En axe de zone [110], une macle suivant (1 1 -1) provoque des taches de macles confondues avec celle de la coupe simple (Figure III.12a). En axe de zone [100], les effets d'une macle suivant un plan {111} n'apparaissent qu'en périphérie du cliché (Figure III.12b), mais peuvent être exacerbés si l'on considère une lame plus mince (t = 1,5 nm), comme le montre la figure III.12c.

Dans le cas d'une particule multimaclée, le cliché obtenu avec le faisceau d'électrons parallèle à l'axe pseudo-quinaire est simulé sur la figure III.13. La simulation de la figure III.13a rendant uniquement compte des effets liés aux cinq joints de macle, comporte nettement moins de taches que le cliché expérimental (Figure I.20b).
Chaque domaine monocristallin donne lieu à un réseau de taches similaire à un cliché simple, une couleur différente est attribuée à chacun de ces réseaux. Dans la configuration choisie, les joints de macles sont parallèles au faisceau d'électrons, les axes de symétrie binaires résultants sont dans le plan du cliché. Les cinq réseaux simples se déduisent deux à deux par rotation autour de ces axes, ainsi, le réseau bleu se déduit du réseau blanc, le vert du bleu, le turquoise du vert, et enfin le rouge du turquoise. Les taches 111 concordent deux à deux, sauf les rouge et blanche voisines, traduisant la présence d'un défaut de fermeture entre les deux domaines monocristallins correspondants.
Certaines des taches manquantes par rapport au cliché expérimental sont issues de double diffraction. D'autres correspondent à des effets de micromaclage dans les cinq domaines de la particule multimaclée, ces effets, qui sont explicités en III.3.2, apparaissent sur la simulation de la figure III.13b.

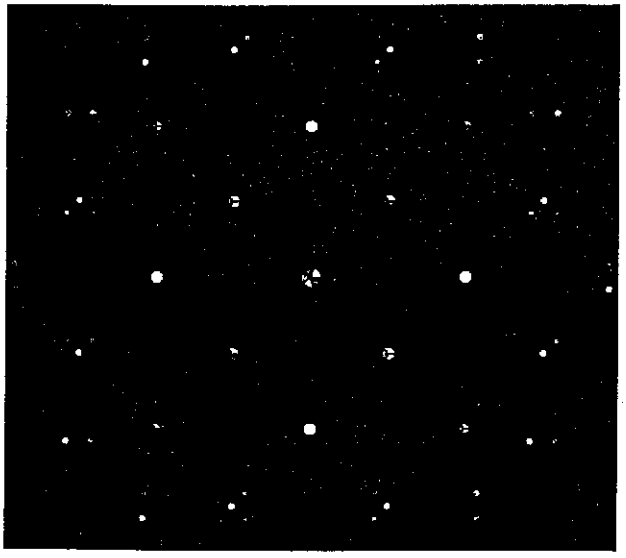
Les effets du maclage ne sont généralement visibles que pour des joints de macles parallèles au faisceau d'électrons. Dans ce cas, l'axe binaire induit se situe dans le plan du cliché et y transforme les taches de la coupe simple en taches supplémentaires de macle. Si l'axe binaire ne se situe pas dans le plan, il est rare que des taches de macles soient observées sur le cliché.



a Axe de zone [110]
Macle suivant (1 1 -1)

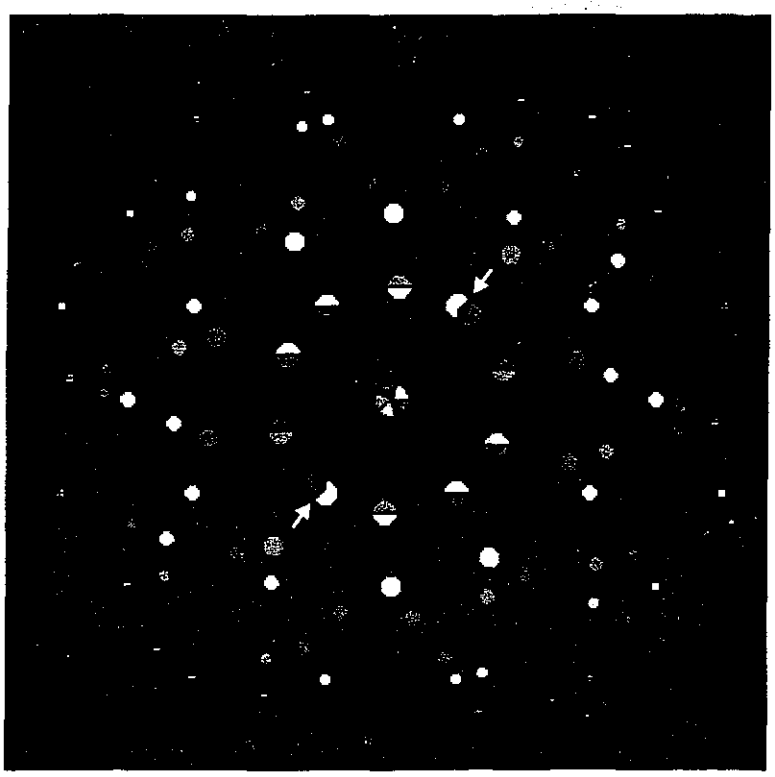


b Axe de zone [100]
Macles suivant les quatre plans {111}



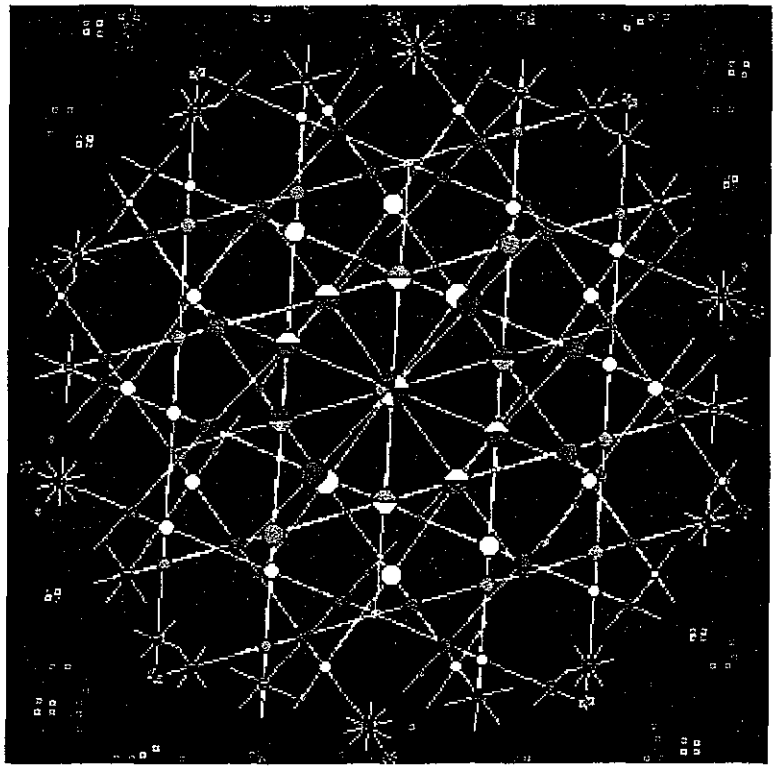
c Configuration identique à (b), en considérant une lame deux fois plus mince

Figure III.12 : Simulation de l'effet d'une macle qui ne serait pas parallèle au faisceau d'électrons
(Le format des simulations a été réduit pour les besoins de la figure)



a Effet du maclage

(Les flèches indiquent le défaut de fermeture)



b Effet de l'introduction de micromacles dans les cinq domaines constitutifs de la particule multimaclée

Figure III.13 : Simulation du cliché de diffraction d'une particule multimaclée décaédrique dont l'axe pseudo-quinaire est parallèle au faisceau d'électrons

Cliché expérimental correspondant : Figure I.20

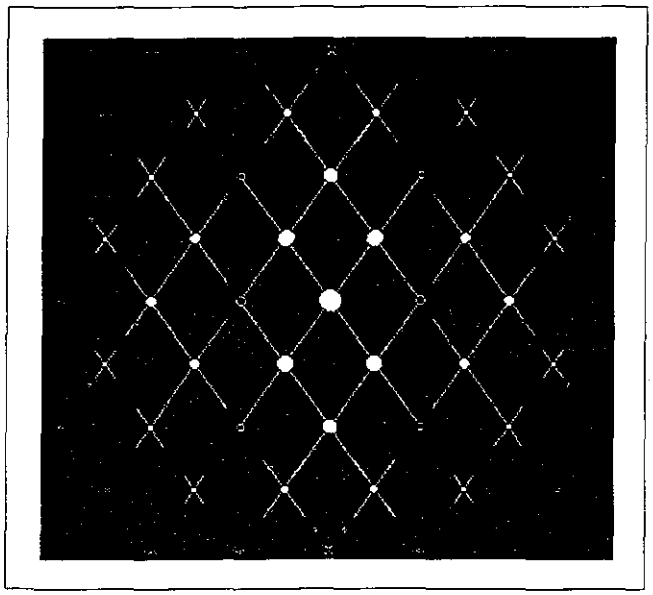


Figure III.14 : Simulation du cliché de diffraction d'un domaine cristallin comportant une importante densité de défauts plans, en axe de zone [110]

Cliché expérimental correspondant : Figure I.13b

III.3.2 - EFFET DU MICROMACLAGE

La présence de micromacles introduit dans l'espace réciproque, des taches de micromacles et des lignes de diffusion.
Si ces lignes sont dans le plan du cliché, elles sont représentées par des droites blanches, en pointillés de longueur décroissante. Dans le cas contraire, leur intersection avec le plan du cliché est matérialisée par un petit carré. Ces carrés sont roses si les micromacles appartiennent au cristal de référence, qui sert à construire la coupe simple représentée en blanc. Si les micromacles appartiennent à un domaine en relation de macle avec le cristal de référence, les intersections ont la même couleur que les taches de macle.
La couleur des taches de micromacle obéit aux mêmes règles que les intersections de lignes de diffusion avec le plan du cliché. Ces taches sont représentées avec un diamètre très petit, traduisant leur faible intensité sur les clichés expérimentaux.

Expérimentalement, l'effet du micromaclage a été observé pour différents axes de zone. Les simulations correspondantes sont présentées sur les figures III.14 à III.18 :

Axe de zone	Clichés expérimentaux	Simulations	Indexation de la coupe simple
<110>	Figure I.13b	Figure III.14	Figure III.1
<100>	Figure IV.2a	Figure III.15b	Figure III.15a
<111>	Figure IV.2b	Figure III.16b	Figure III.16a
<112>	Figure III.3b	Figure III.17b	Figure III.17a
<233>	Figure III.4	Figure III.18	Figure III.4b

A la différence des macles, la présence de micromacles induit des effets sur les clichés de diffraction quel qu'en soit l'axe de zone. Les micromacles introduisent dans l'espace réciproque des lignes de diffusion.

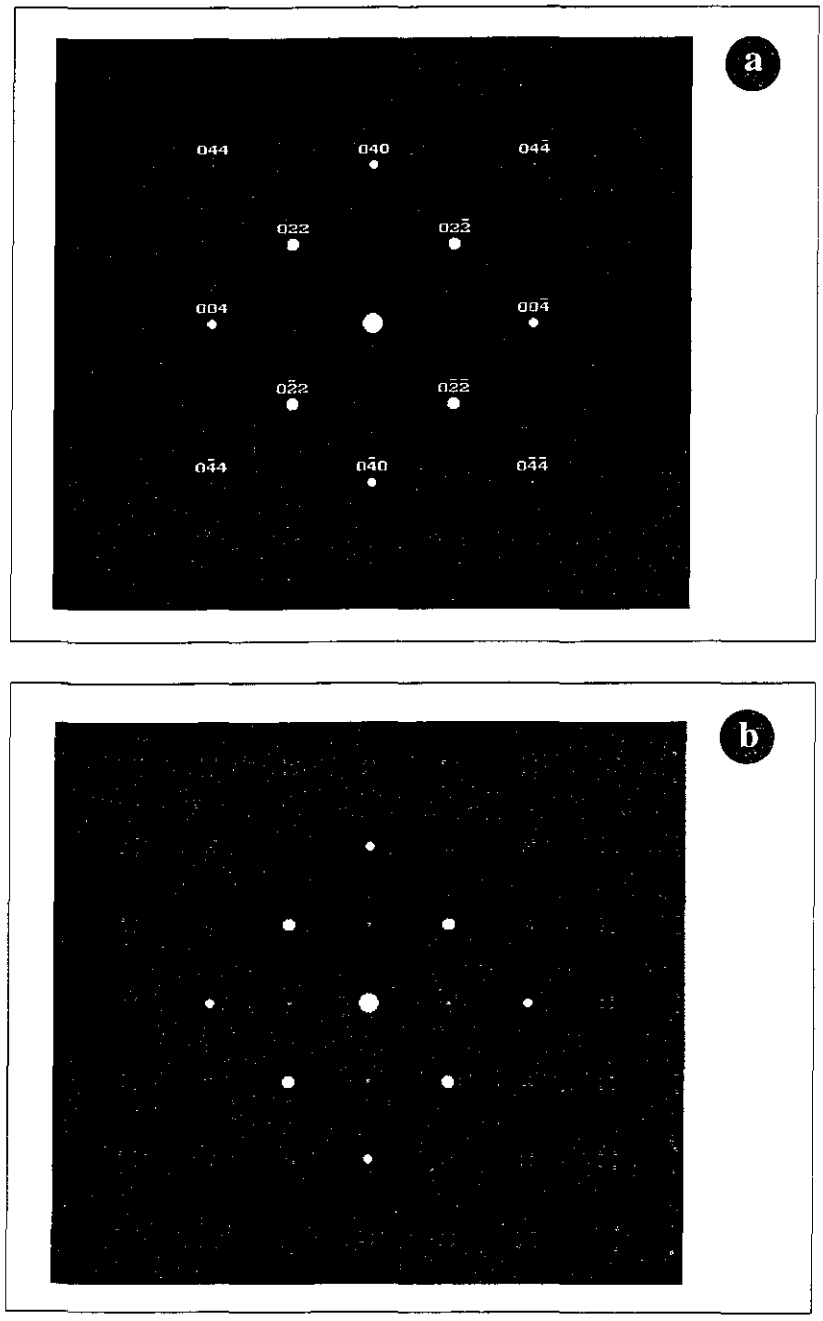


Figure III.15 : Axe de zone [100]
a - Indexation de la coupe simple
b - Simulation du cliché de diffraction d'un domaine cristallin comportant une importante densité de défauts plans

Cliché expérimental correspondant : Figure IV.2a

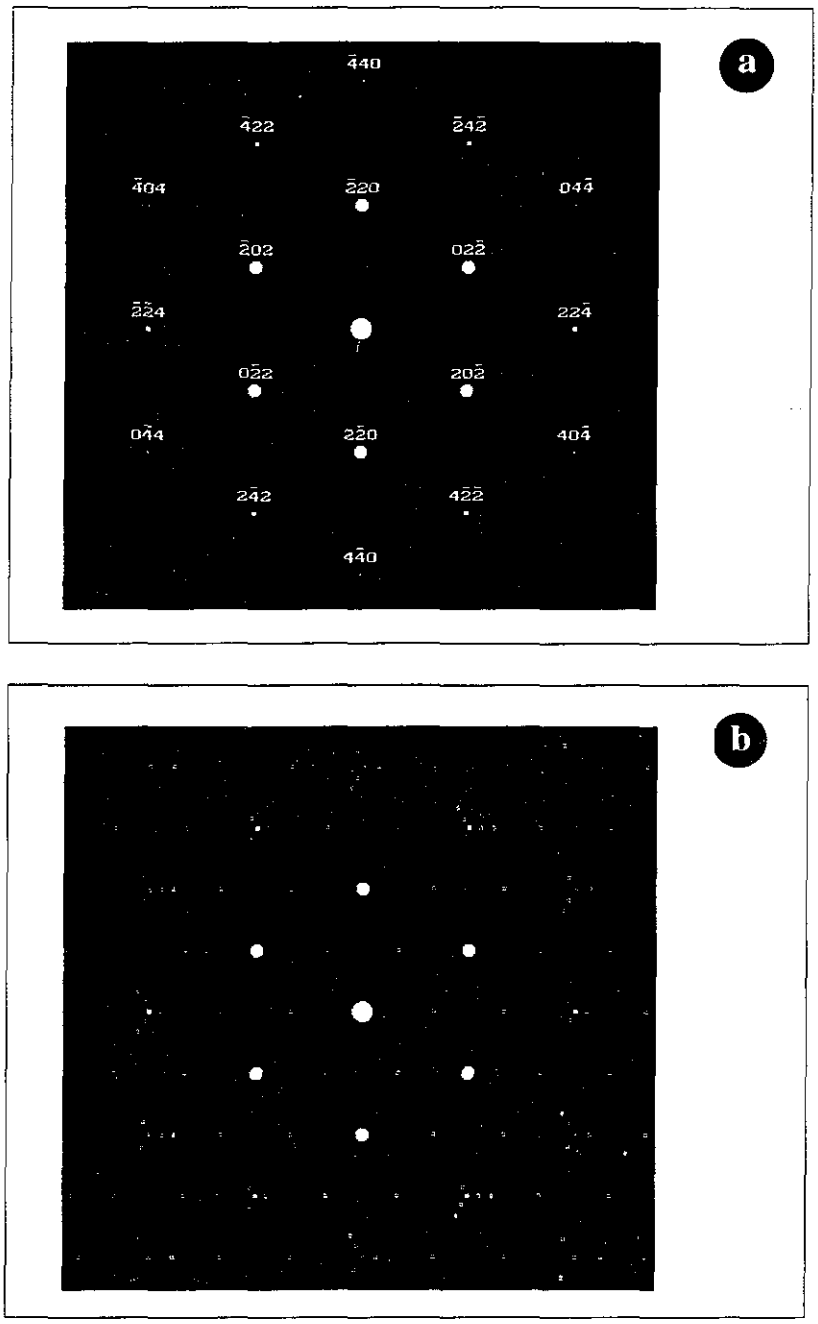


Figure III.16 : Axe de zone [111]
a - Indexation de la coupe simple
b - Simulation du cliché de diffraction d'un domaine cristallin comportant une importante densité de défauts plans

Cliché expérimental correspondant : Figure IV.2b

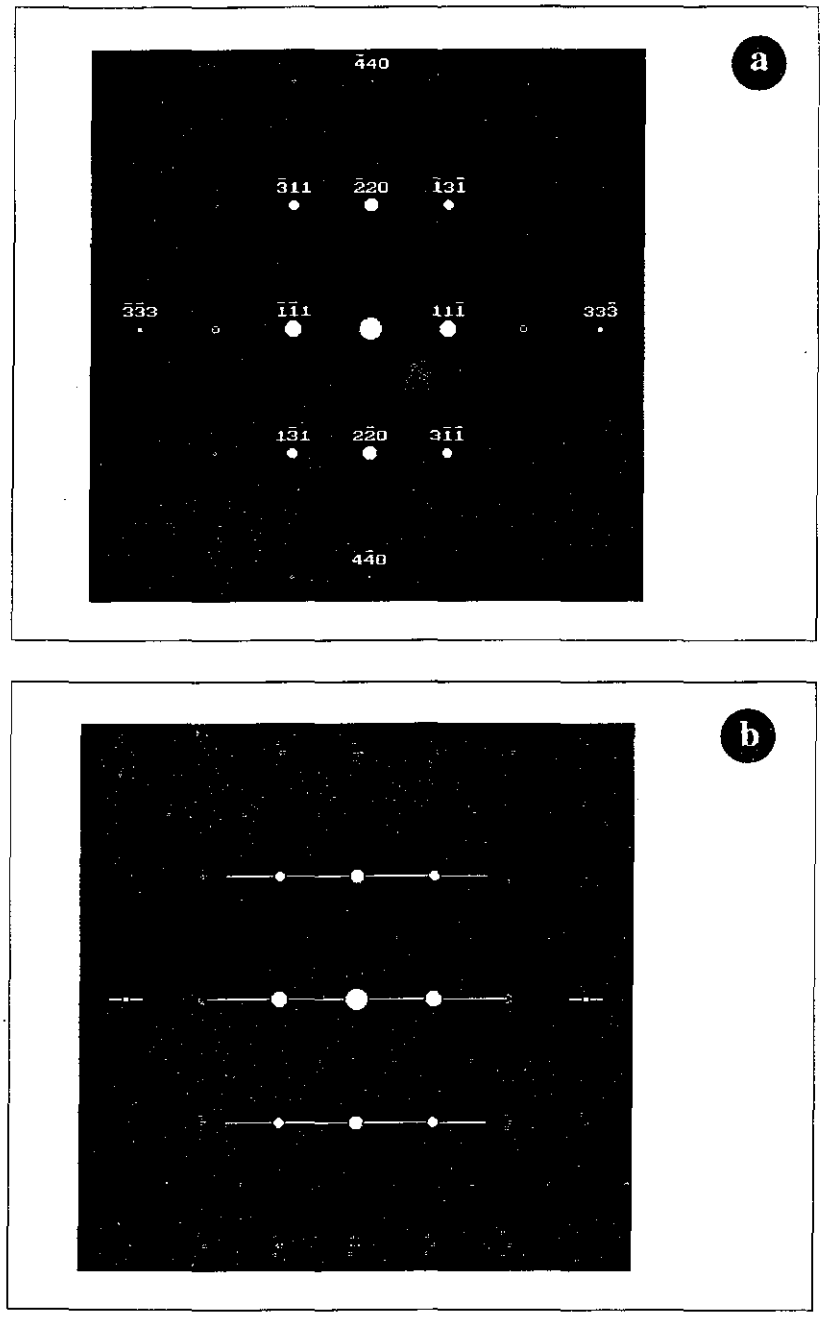


Figure III.17 : Axe de zone [112]
a - Indexation de la coupe simple
b - Simulation du cliché de diffraction d'un domaine cristallin comportant une importante densité de défauts plans

Cliché expérimental correspondant : Figure III.3b

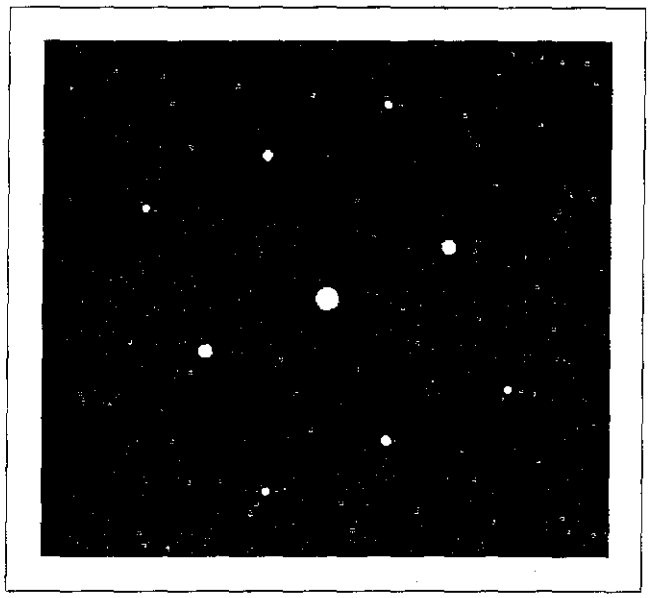


Figure III.18 : Simulation du cliché de diffraction d'un domaine cristallin comportant une importante densité de défauts plans, en axe de zone [233]

Cliché expérimental correspondant : Figure III.4

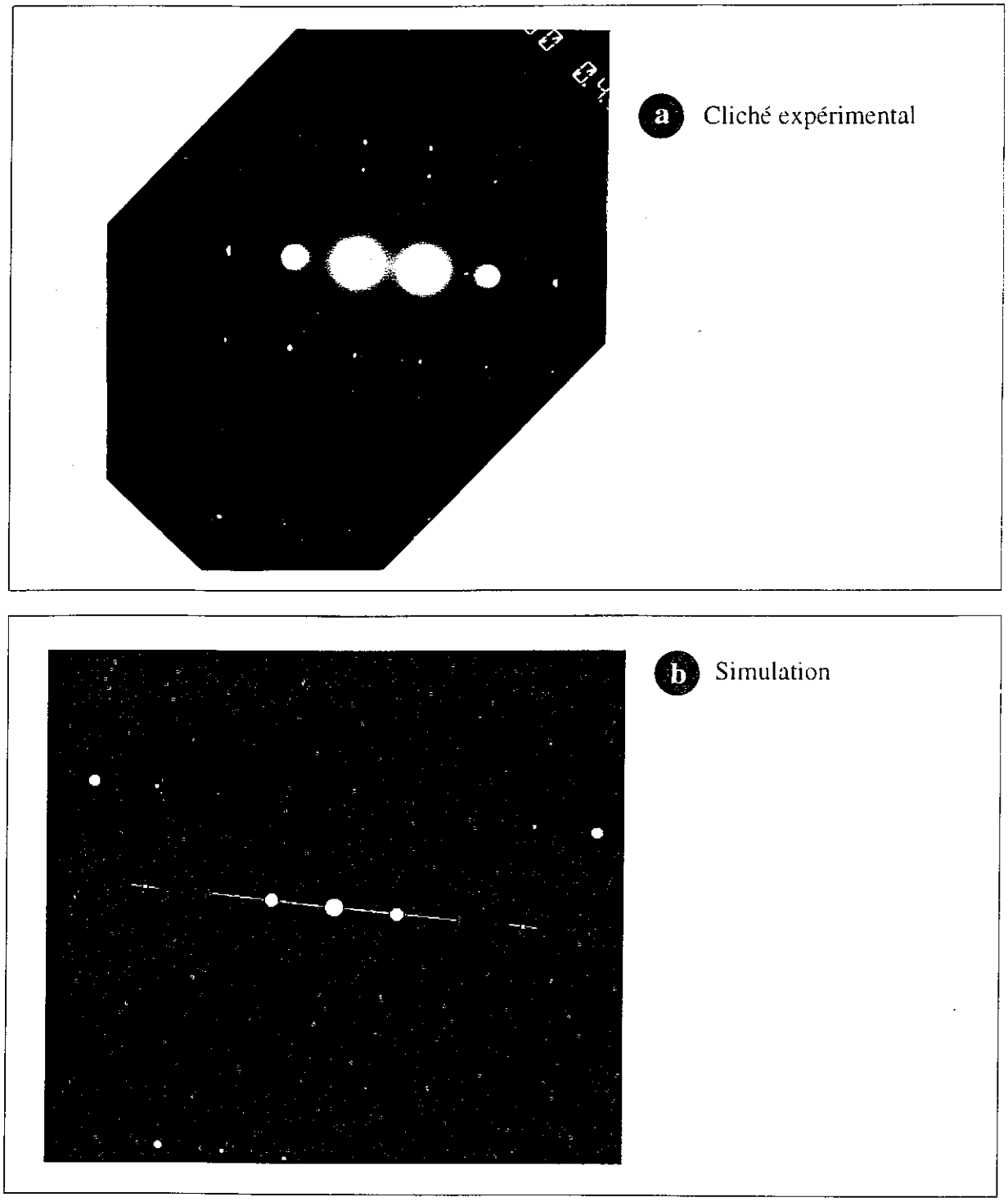


Figure III.19 : Effet des micromacles dans un plan quelconque de l'espace réciproque : axe de zone [10 13 23]

Tout plan de coupe dans l'espace réciproque comporte la trace de l'intersection des lignes de diffusion caractéristiques des micromacles. Ceci peut même être vérifié sur un cliché en axe de zone quelconque. Le cliché de la figure III.19a est obtenu à partir d'une coupe [112] en basculant la lame de 4° autour de la rangée [1 1 -1]. Ce cliché correspond à une coupe en orientation <10 13 23>.

La simulation correspondante (Figure III.19b) montre que, en dehors de la rangée [1 1 -1], la plupart des taches constituant ce cliché correspondent à des effets liés à la présence de micromacles.

Dans tous les cas, la simulation des effets observés sur les clichés de diffraction de domaines comportant des micromacles nécessite l'introduction de micromacles dans les quatre plans {111}.

Par ailleurs, les taches dues aux micromacles observées sur les clichés de diffraction sont toujours de faible intensité. Ceci traduit que le volume total des micromacles est faible devant celui du cristal matrice.

Ces résultats sont en parfait accord avec les données bibliographiques [WURZINGER et al. 1993, JOKSCH et al. 1994].

III.4 - CONCLUSION

Le programme de simulation conçu pour traiter le cas de défauts plans dans la structure diamant permet d'interpréter les effets des défauts sur les clichés de diffraction.
Les joints de macles des particules multimaclées, induisent des effets visibles sur les clichés de diffraction surtout si ils sont parallèles au faisceau. Ces effets sont des taches de macle se déduisant des taches principales par rotation de 180° autour de la direction <111> de l'espace réciproque, perpendiculaire à l'interface.
L'effet du micromaclage est visible quelque soit l'axe de zone. Les micromacles induisent des taches similaires à celles des macles, mais d'intensité moindre, et des lignes de diffusion. Même dans les plans de coupe où il n'existe pas de tache de micromacle, l'intersection des lignes de diffusion fait apparaître des taches de faible intensité significatives.

Une série de clichés de diffraction expérimentaux où apparaissent des effets liés soit à la présence de joints de macles, soit à la présence de défauts plans (micromacles et fautes d'empilement) et correspondant à différents axes de zone ont été interprétés en utilisant le programme de simulation. L'accord obtenu entre les clichés expérimentaux et leurs simulations s'est en général avéré très satisfaisant.

La simulation des effets observés sur les clichés issus de domaines cristallins comportant des défauts plans a confirmé que les micromacles et fautes d'empilement se présentent simultanément dans les quatre plans {111} et que leur volume total est faible. Ces résultats corroborent les mécanismes de croissance proposés dans la littérature (Voir chapitre I).

Remarque : L'effet de défauts plans sur les clichés de diffraction de tout autre matériau de structure cubique pourrait également être simulé, sous réserve de modifications mineures du programme.

CHAPITRE IV

Agencement des défauts plans dans les cristaux et les films de diamant CVD

CHAPITRE IV

AGENCEMENT DES DEFAUTS PLANS DANS LES CRISTAUX ET LES FILMS DE DIAMANT CVD

Dans le cadre de l'optimisation de la qualité cristalline des films de diamant, différentes microstructures sont élaborées. Ces microstructures, plus précisément décrites dans le chapitre I, se distinguent principalement par la morphologie et l'orientation des cristaux, qui conduisent soit à des textures d'axes de fibre variant de <100> à <111>, soit à des films hautement orientés, correspondant à une texture <100> avec orientation azimutale des cristaux. Nous proposons ici de compléter la description microstructurale de ces films et de contribuer ainsi à l'estimation de leur qualité cristalline, par l'étude de la distribution spatiale des défauts plans au sein des cristaux les constituant.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux films dont la surface présente majoritairement des faces {100} : textures <100> et films hautement orientés sur Si <100>. Les défauts plans apparaissant uniquement lors de la croissance suivant les faces {111}, ces films doivent en contenir une quantité moindre, et présenter par conséquent une meilleure qualité cristalline.

Dans ce chapitre, le terme de défauts plans signifie fautes d'empilement et micromacles, et exclut les joints de macles, principalement observés dans les particules multimaclées. Ces polycristaux, dont la direction de plus grande vitesse de croissance est nécessairement proche de <110>, sont éliminés lors de la croissance des films d'axe de fibre voisin de <100> et ne subsistent donc pas dans la couche supérieure texturée.

La présence de défauts plans est mise en évidence par l'intermédiaire des effets observés sur les clichés de diffraction électronique, qui sont interprétés grâce au programme de simulation présenté dans le chapitre III.

Cette étude, menée en parallèle par MET et par MEB, permet de proposer une corrélation entre la répartition des défauts plans et la topographie de surface des films quelle qu'en soit la microstructure, ainsi qu'un modèle de croissance pour les films épais hautement orientés.

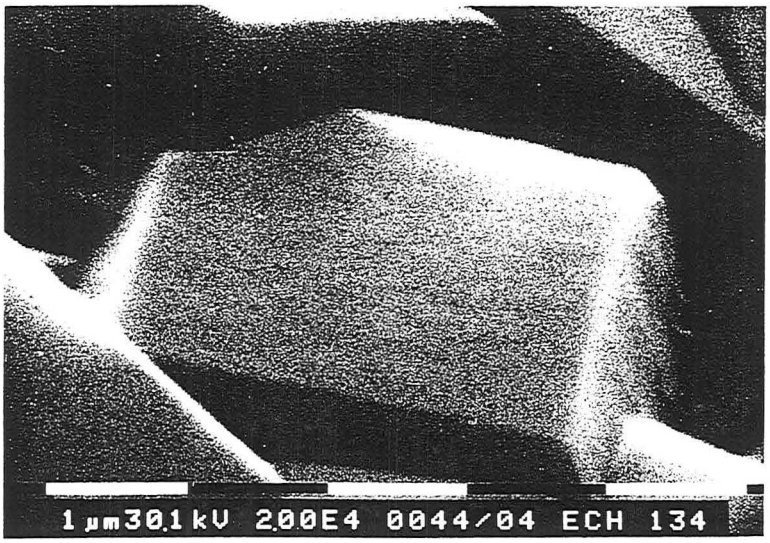
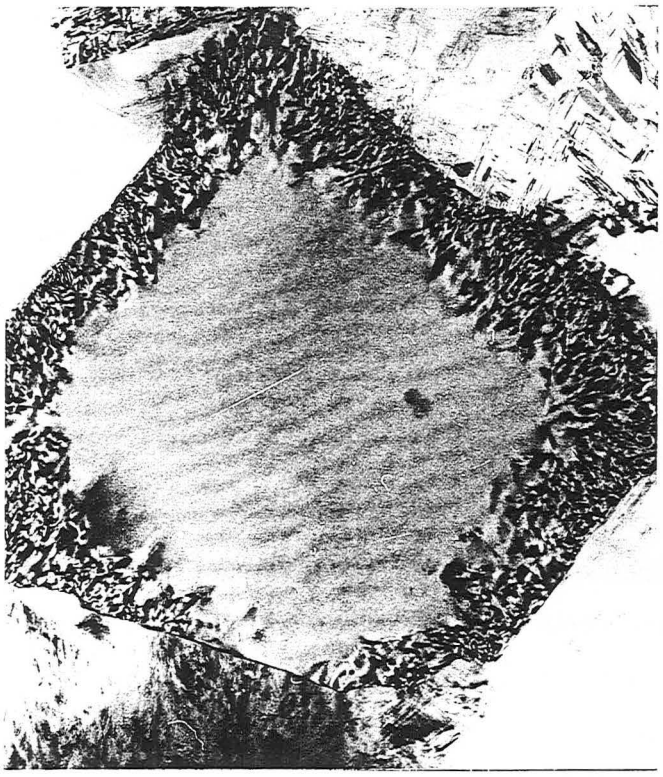


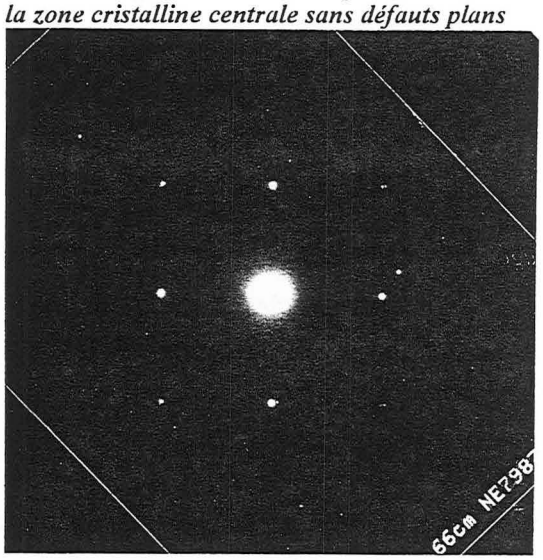
Figure IV.1a : Morphologie cristalline observée par MEB en surface d'un film texturé <100>

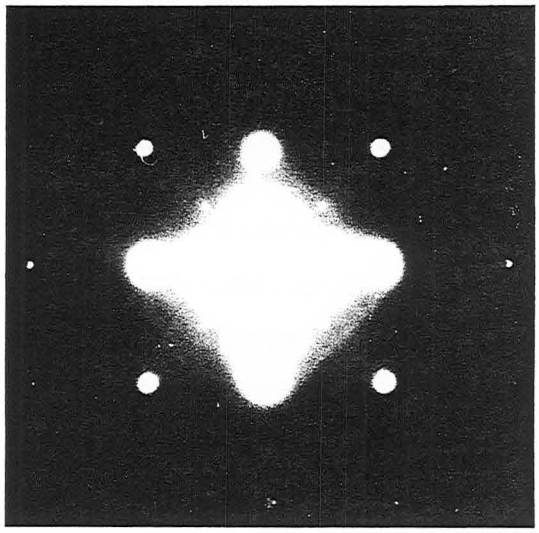
(Epaisseur du film : environ 15 µm)

Image en fond clair



Cliché de diffraction électronique associé à la zone cristalline centrale sans défauts plans





Cliché de diffraction électronique associé à la zone cristalline périphérique comportant des défauts plans

Figure IV.2a : Micrographie MET d'une particule prélevée aux abords de la surface d'un film texturé <100> et clichés de diffraction électronique associés.

Figure IV.1b : Morphologie cristalline observée par MEB en surface d'un film texturé <111>

(Epaisseur du film : environ 10 µm)

Cliché de diffraction électronique associé à la zone cristalline périphérique sans défauts plans

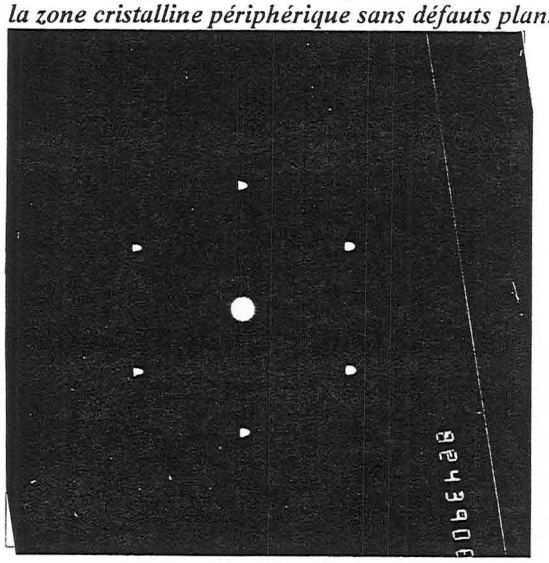
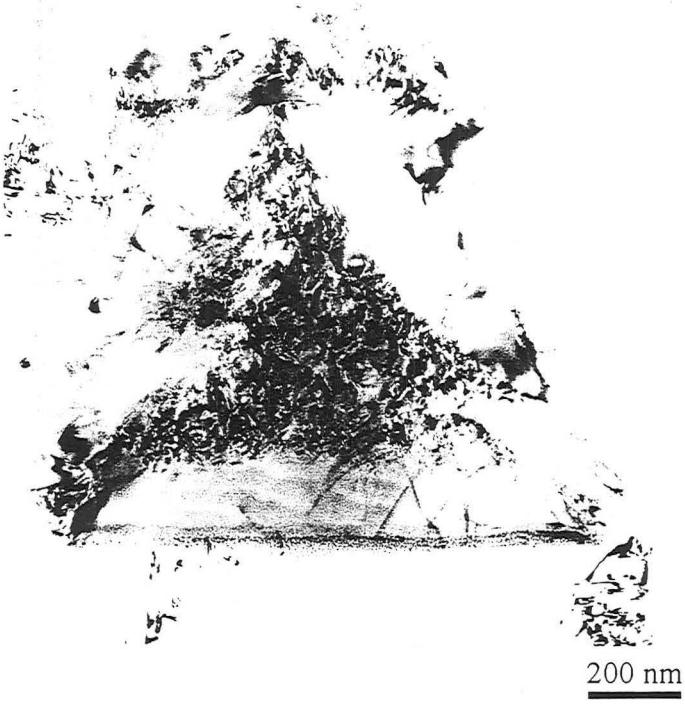
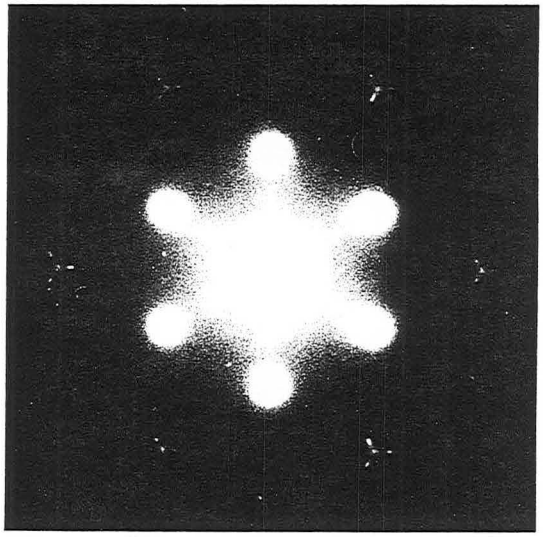


Image en fond clair





Cliché de diffraction électronique associé à la zone cristalline centrale comportant des défauts plans

Figure IV.2b : Micrographie MET d'une particule prélevée aux abords de la surface d'un film texturé <111> et clichés de diffraction électronique associés.

IV.1 - CORRELATION ENTRE LA PRESENCE DE DEFAUTS PLANS ET LE TYPE DE FACE DELIMITANT UN CRISTAL

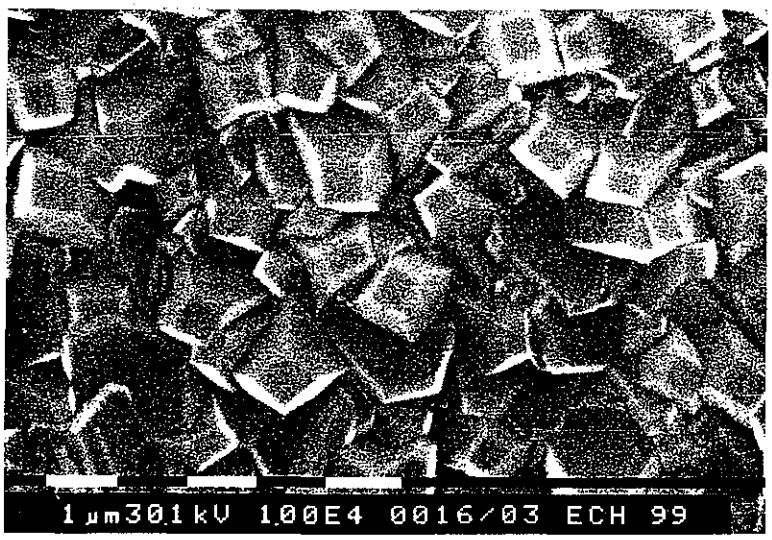
Deux morphologies cristallines observées par MEB en surface de films texturés sont présentées sur la figure IV.1. Des vues d'ensemble correspondant à ces deux types de films sont visibles sur la figure I.8 (a et b). La surface des films texturés <100> est majoritairement constituée de faces {100}, correspondant aux sommets d'octaèdres tronqués. Ces faces carrées majoritaires sont bordées de faces {111} émergeant peu du film (Figure IV.1a). Inversement, les faces majoritaires {111} constituant la surface des films texturés <111> correspondent à des sommets de cubes tronqués, et sont bordées par des facettes {100} (Figure IV.1b).

L'observation par MET de lames minces prélevées aux abords de la surface libre de tels films (Figure IV.2) révèle une corrélation très nette entre la présence de défauts plans dans le cristal et le type de faces le délimitant. La particule issue du film texturé <100>, présentée sur la figure IV.2a, montre en effet une zone centrale carrée sans défaut, résultant de la croissance d'une face {100}. Les défauts plans sont concentrés en périphérie, où le cristal s'est construit par la croissance de faces {111}. Dans le film texturé <111> (Figure IV.2b), la distribution des défauts est inverse, avec une zone centrale triangulaire issue de la croissance d'une face {111}, comportant les défauts et une zone périphérique issue de la croissance de faces {100}, libre de défauts plans. Dans les deux cas, les défauts plans engendrent des effets spécifiques sur les clichés de diffraction présentés parallèlement aux images de la figure IV.2. Ces clichés sont interprétés dans le chapitre III.

Ces observations confirment que les défauts plans n'apparaissent que lors de la croissance suivant les faces {111} (voir chapitre I). La distribution des défauts plans dans les cristaux constituant les films texturés <100> a déjà été observée [CLAUSING et al. 1989, HETHERINGTON et al. 1990, KAAE et al. 1990, WANG et al. 1991, CLAUSING et al. 1992, SHIH et al. 1993,], mais il n'existait pas, à notre connaissance, de travaux similaires concernant les cristaux des films texturés <111>.

Les films comportent d'autant moins de défauts plans aux abords de la surface libre que les faces externes {111} sont limitées. Les films texturés <100>, dont la surface est constituée majoritairement de faces {100}, semblent donc de meilleure qualité que toute autre texture, mais cette qualité doit être estimée non seulement en surface, mais également sur l'épaisseur du film. Dans ce but, nous examinons dans le paragraphe suivant, l'évolution des faces constituant la surface d'un film texturé <100> en cours de croissance.

b 24 heures de synthèse (épaisseur d'environ 8 µm)



a 12 heures de synthèse (épaisseur d'environ 4 µm)

Figure IV.3 : Topographies de surface, observées par MEB, de deux films texturés <100> élaborés dans des conditions identiques, hormis la durée de la synthèse

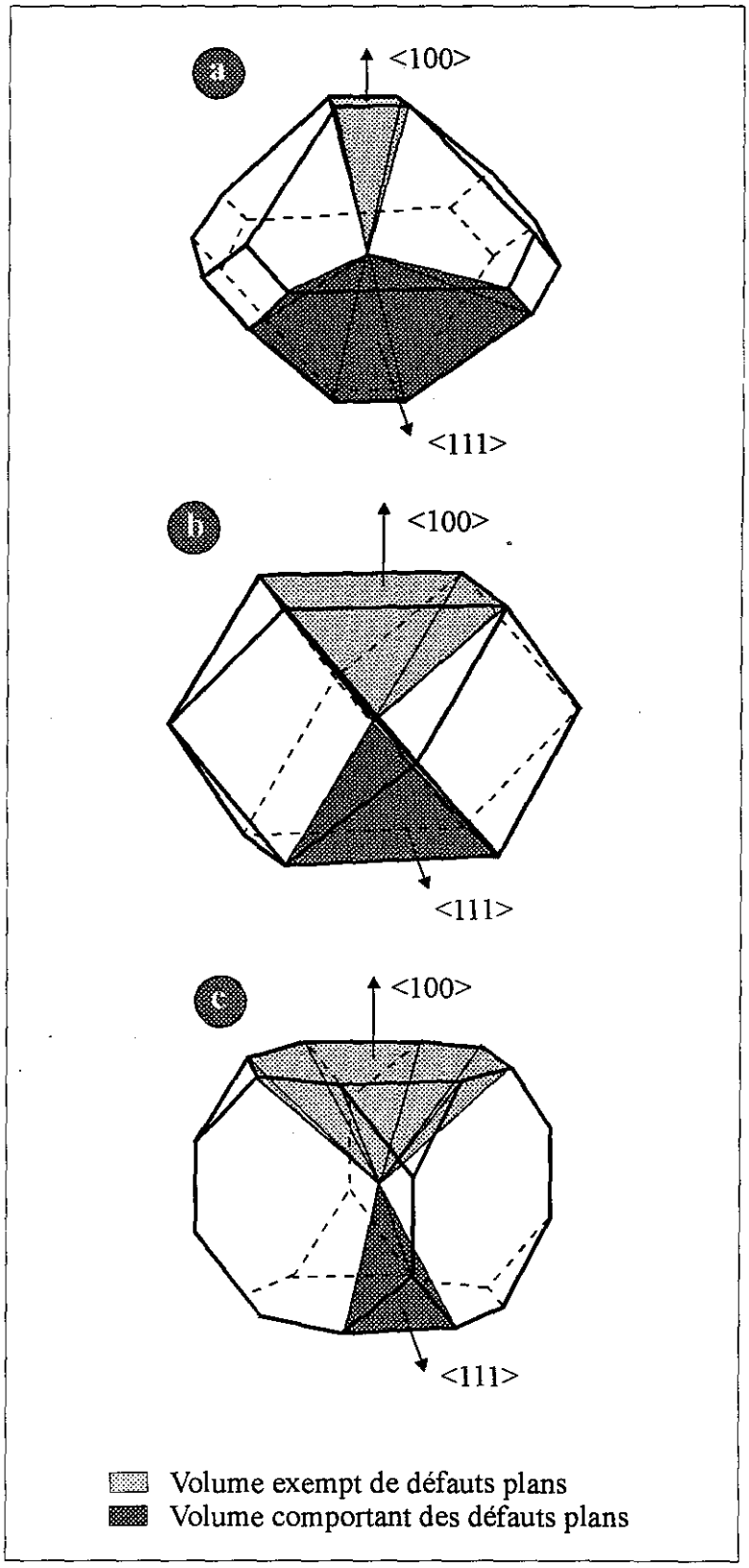


Figure IV.4 : Volumes pyramidaux définis par la croissance homothétique de cristaux de diamant pour trois morphologies typiques :
- a - proche de l'octaèdre
- b - cuboctaèdre parfait
- c - proche du cube

Ces volumes ne sont représentés que pour une face {100} et une face {111} dans chaque cristal, pour la clarté de la figure.

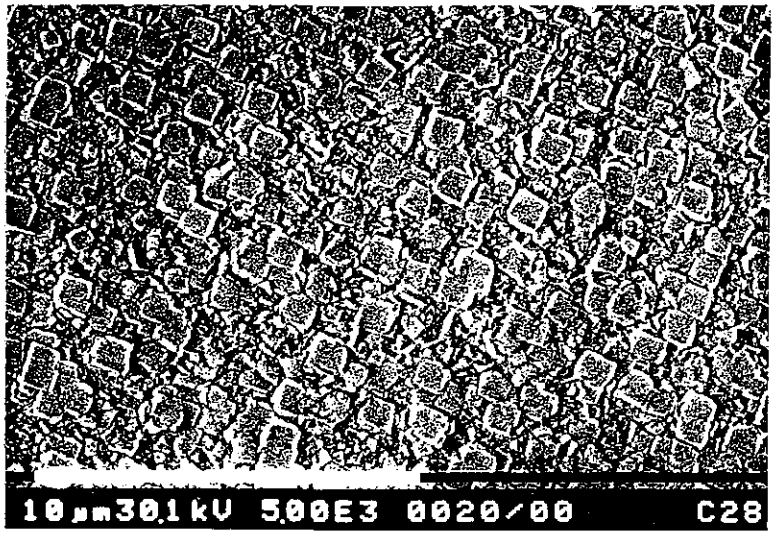
IV.2 - DISTRIBUTION SPATIALE DES DEFAUTS DANS LES CRISTAUX ET LES FILMS TEXTURES

Deux films texturés <100>, présentés sur la figure IV.3, ont été synthétisés dans des conditions identiques, seule la durée de la synthèse les différencie. Le film de la figure IV.3a, correspondant à une croissance de 12 heures, présente des faces {100} d'environ 0,5 μm de coté. Les faces carrées du film de la figure IV.3b, dont la durée de synthèse est double, sont deux fois plus larges (environ 1μm). Dans la gamme d'épaisseur considérée (0-20 μm), le développement des faces libres {100} peut être considéré homothétique. Dans ce cas, le volume cristallin balayé par ce type de faces au cours de leur croissance est pyramidal. La base de la pyramide correspond à la face carrée émergente, et son sommet se situe sur le site de germination du cristal.

Si l'on extrapole l'hypothèse d'une croissance cristalline homothétique aux autres morphologies cristallines du diamant CVD, des volumes pyramidaux peuvent être associés à chacune des faces délimitant un cristal isolé. Les pyramides n'ont plus nécessairement une base carrée mais de géométrie identique à celle de la face associée. Ces volumes sont représentés pour trois morphologies typiques sur la figure IV.4. Ils comportent des défauts plans s'ils sont associés à une face {111}, ou au contraire en sont exempts s'ils résultent de la croissance d'une face {100}. Les cristaux de morphologie proche du cube comportent donc très peu de défauts plans.

Paradoxalement, ce sont les films texturés <111>, obtenus par croissance de ce type de cristaux, qui contiennent la plus importante quantité de défauts plans. Dans un film texturé, la morphologie des cristaux isolés n'est pas entièrement conservée, le mode de croissance aboutissant à une microstructure colonnaire. Les colonnes monocristallines émergeant à la surface des films texturés <111> résultent en grande partie de la croissance des faces {111} émergentes, et comportent ainsi une importante densité de défauts plans. Pour de faibles épaisseurs, les faces {111} sont encore peu étendues, et les faces {100} les bordant sont plus larges. La qualité individuelle des cristaux est alors meilleure, mais pour de telles épaisseurs, les cristaux sont de faible taille et la texture n'est encore que peu prononcée, la qualité globale du film est donc moindre.

a 72 heures de synthèse (épaisseur d'environ 25 µm)



b 4,5 heures de synthèse (épaisseur d'environ 2 µm)

Figure IV.5 : Topographies de surface, observées par MEB, de deux films hautement orientés d'épaisseurs différentes

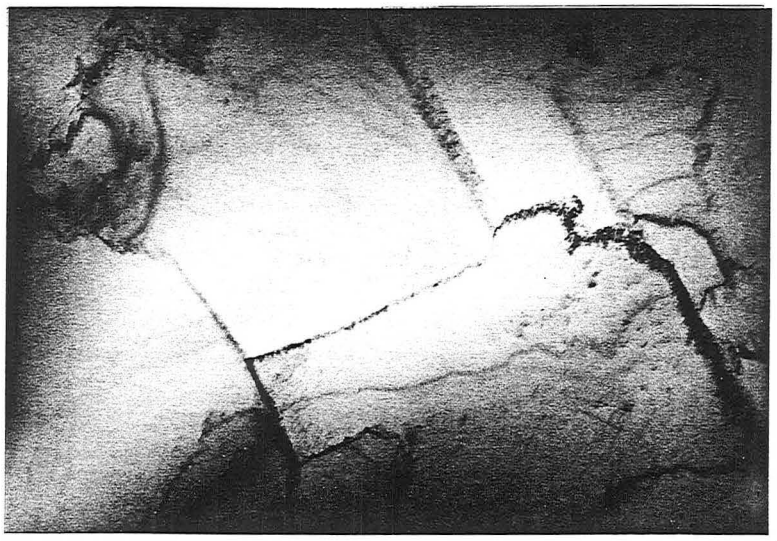
A l'inverse, les cristaux des films texturés <100> présentent, en début de synthèse, des faces {100} peu étendues et de larges faces {111}. Par conséquent la fraction de volume cristallin comportant les défauts plans est importante. Dans les premiers stades de la croissance, ces films constitués de cristaux très fautés, et encore désorientés présentent donc une qualité cristalline médiocre. En revanche, deux effets contribuent à l'amélioration de cette qualité au cours de la croissance : l'apparition progressive de la texture et l'augmentation de la taille des faces {100}.

Les films texturés <100> présentent ainsi une qualité cristalline d'autant plus élevée que leur épaisseur est importante et que l'on s'éloigne de l'interface diamant - silicium. L'orientation azimutale des cristaux est un moyen d'améliorer encore cette qualité. Ceci est réalisé dans les films hautement orientés, qui font l'objet du paragraphe suivant.

IV.3 - DISTRIBUTION SPATIALE DES DEFAUTS DANS LES FILMS HAUTEMENT ORIENTES

IV.3.1 - TOPOGRAPHIE DE SURFACE OBSERVEE PAR MEB

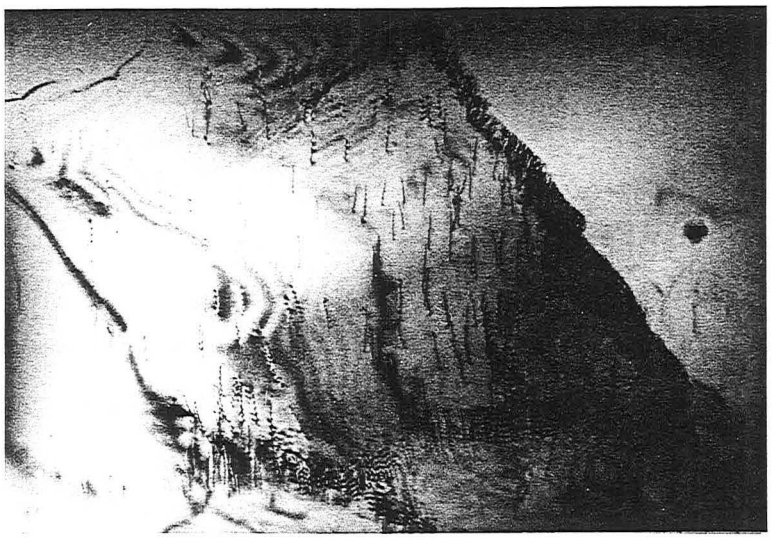
La différence essentielle entre les textures <100> et les films hautement orientés réside dans l'orientation d'une partie des cristaux initiaux par rapport au substrat. En conséquence, la sélection de Van der Drift est plus rapide. Elle est déjà visible très nettement en surface de films relativement minces tels que celui présenté sur la figure IV.5b et aboutit à des faces {100} jointives pour des temps de synthèse abordables (Figure IV.5a). Dans les deux cas, la surface est constituée de faces {100} carrées alignées entre elles et parallèles à la surface du substrat, traduisant une haute orientation des cristaux. La principale différence entre ces deux films, réside dans la taille des faces et dans leur espacement. Celles du film épais ont une taille d'environ 10 μm et sont jointives, alors que celles du films plus mince sont beaucoup plus petites (environ 1 μm) et sont espacées. La morphologie des cristaux initiaux et la même que pour les textures <100>, l'espace entre les faces {100} est également comblé par des faces {111}.



600 nm

a

A l'intérieur des cristaux apparaissent des points légèrement plus sombres qui signalent la présence de dislocations

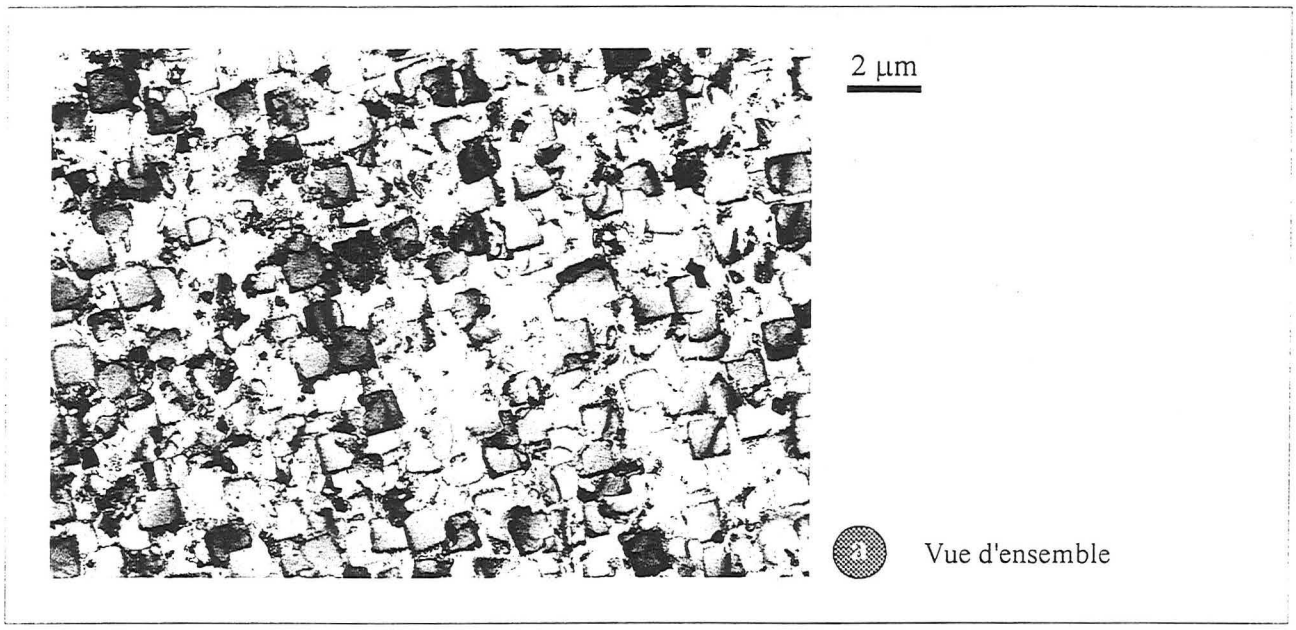


500 nm

b

Lame inclinée par rapport au faisceau d'électrons afin de mieux révéler la présence de dislocations

Figure IV.6 : Microstructure observée par MET aux abords de la surface du film épais de la figure IV.5a



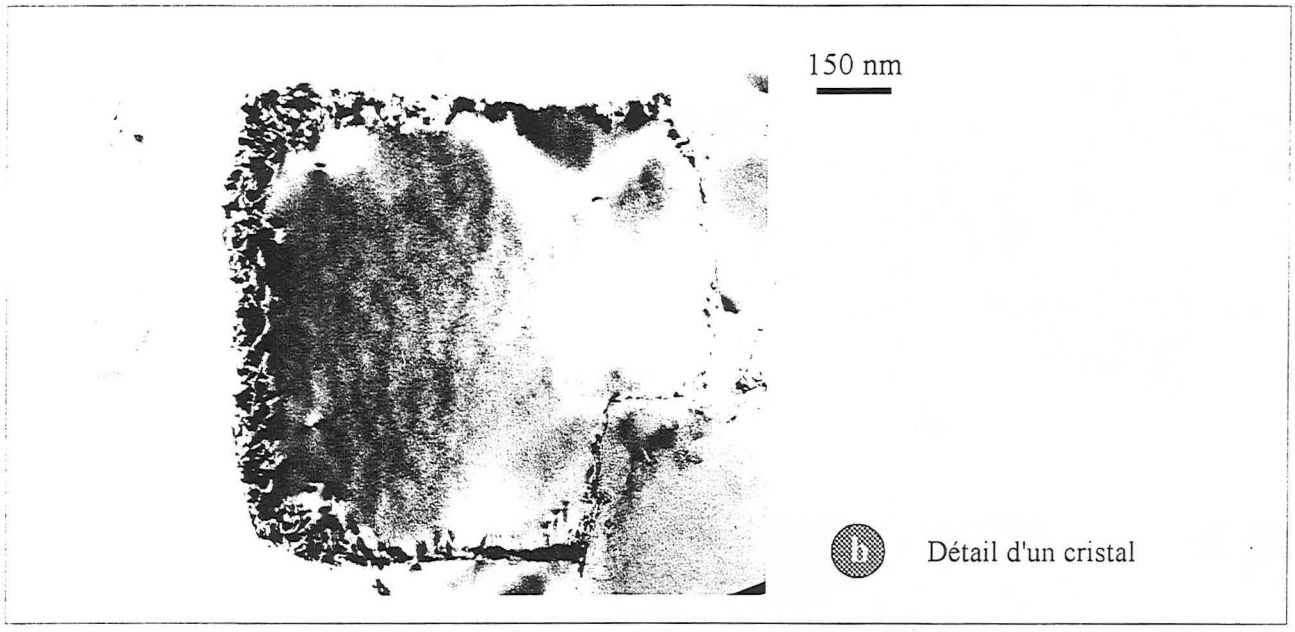


Figure IV.7 : Microstructure observée par MET aux abords de la surface du film mince de la figure IV.5b

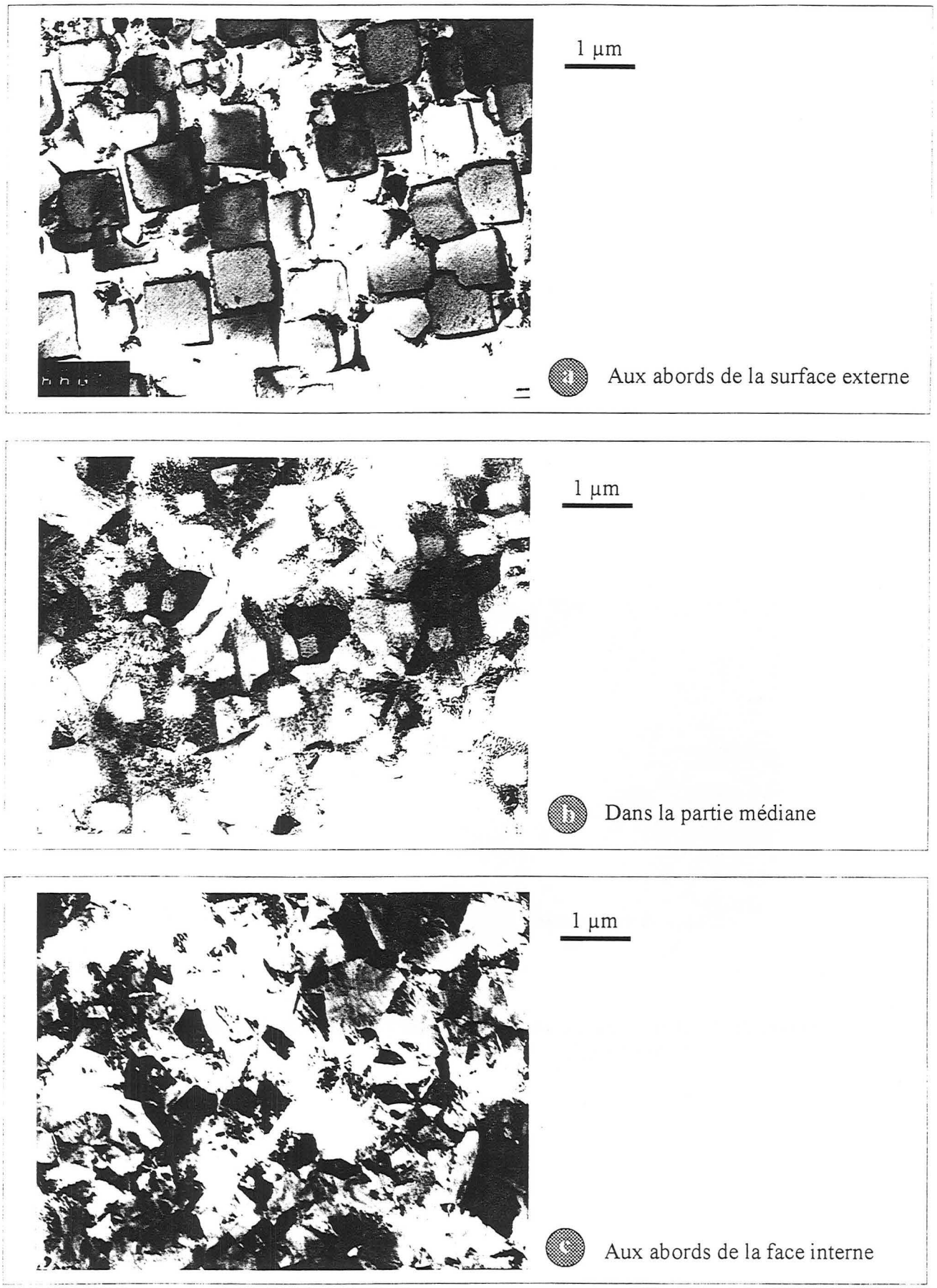


Figure IV.8 : Microstructures observées par MET à différentes altitudes dans le film mince de la figure IV.5

Les deux films de la figure IV.5 ont été élaborés dans des conditions identiques, hormis la durée de synthèse. Le film le plus mince peut donc être considéré comme une étape intermédiaire de la croissance du plus épais. Afin d'étudier l'évolution de la microstructure en fonction de l'épaisseur, des lames minces ont été préparées par bombardement ionique aux abords de la surface externe de chacun de ces deux films, ainsi que dans la partie médiane et aux abords de la surface interne du film le plus mince.

IV.3.2 - MICROSTRUCTURES OBSERVEES PAR MET A DIFFERENTES ALTITUDES

Aux abords de la surface libre du film le plus épais (Figure IV.6a et b), les cristaux ne comportent pas de défauts plans mais des dislocations apparaissant comme des points sur la micrographie de la figure IV.6a. Ces défauts linéaires apparaissent de façon plus claire si la lame est inclinée par rapport au faisceau d'électrons (Figure IV.6b). Il semble que les lignes de dislocation soient parallèles entre elles et perpendiculaires à la surface de la lame, donc à la face {100} correspondante. Une telle configuration de dislocations a précédemment été observée dans un film texturé <100> épais [WANG et al. 1991]. Ces dislocations sont probablement de vecteur de Burgers ½ <110>, les dislocations partielles étant généralement associées à des fautes d'empilement non observées ici.

Les particules carrées prélevées aux abords de la surface libre du film mince ne comportent des défauts plans qu'en périphérie (Figure IV.7a et b). La largeur du ruban fauté est relativement faible. La zone centrale exempte de défauts bidimensionnels présente quelques dislocations mais moins nombreuses qu'à la surface du film épais.

Les micrographies de la figure IV.8 correspondent aux lames prélevées dans le film mince aux abords de la surface libre (Figure IV.8a), dans la partie médiane (Figure IV.8b), et aux abords de la face interne (Figure IV.8c).

La figure IV.8a, analogue à la figure IV.7a, n'apporte pas d'information supplémentaire mais le grandissement choisi permet une comparaison plus confortable avec les autres micrographies de la figure.

Dans la partie médiane du film mince (Figure IV.8b), les cristaux présentent une zone centrale sans défauts plans, où aucune dislocation n'a pu être détectée dans nos conditions d'observation. Ces zones sont environ deux fois moins étendues que celles observées en surface. Il semble donc que la croissance homothétique des faces {100} externes observées dans le cas des textures <100> soit également vérifiée pour les films hautement orientés

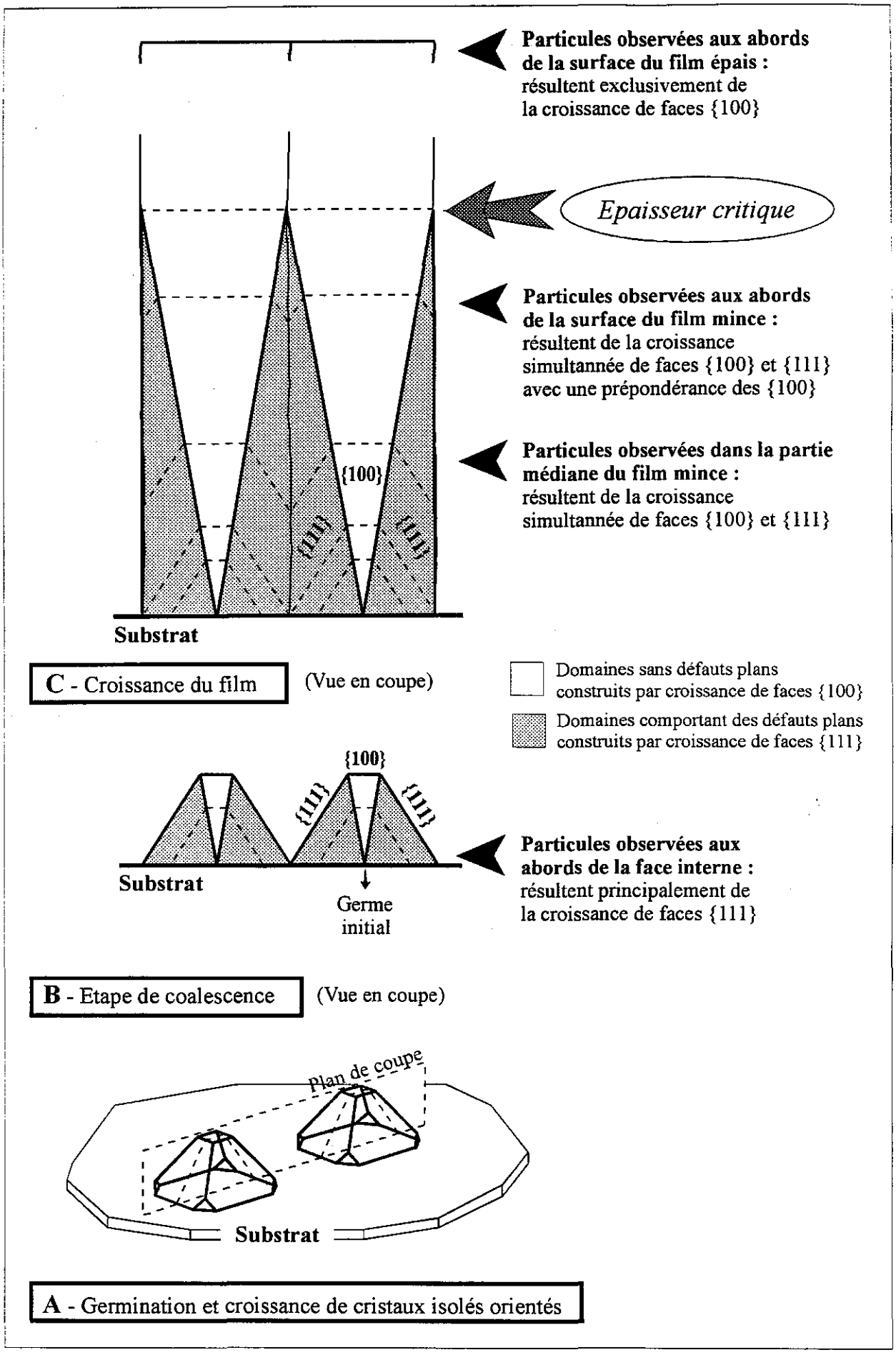


Figure IV.9 : Modèle simplifié de croissance de films de diamant hautement orientés sur Si (100)

minces. De façon complémentaire, les zones périphériques fautées sont beaucoup plus larges dans la partie médiane qu'en surface. La surface totale occupée par un cristal est sensiblement identique à ces deux altitudes.

Les cristaux observés aux abords de la surface interne du film (Figure IV.8c) sont très différentes des précédentes. Il est beaucoup plus difficile de les délimiter individuellement, et ne semble pas présenter de zone non fautée. Ces cristaux paraissent constitués de secteurs très fautés convergeant en un point.

A partir de ces observations, et en particulier à partir de l'évolution des zones non fautées en fonction de l'épaisseur, qui traduit celle des faces libres {100} au cours de la croissance, un modèle de croissance cristalline peut être construit.

IV.3.3 - MODELE DE CROISSANCE

Le modèle que nous proposons (Figure IV.9) définit trois étapes (A, B et C) dans la croissance d'un film de diamant hautement orienté sur silicium <100>.

Des cristaux isolés germent de façon orientée par rapport au substrat et croissent homothétiquement (A). En accord avec les conditions de synthèse mises en oeuvre, la morphologie cristalline est proche de l'octaèdre, avec une légère troncature des sommets suivant {100}.

Par soucis de simplification, quelques hypothèses ont été faites concernant l'étape de germination. Les cristaux non orientés ne sont pas considérés ici, car ils sont rapidement éliminés par la croissance sélective. L'orientation des germes est supposée parfaite, en réalité les cristaux présentent une légère désorientation à la fois polaire et azimutale (voir I.2.2.2).

La croissance des cristaux isolés aboutit à l'étape dite de coalescence (B) correspondant à la formation d'un film continu, qui ensuite s'épaissit (C).

L'évolution des faces {100} et {111} schématisée sur la figure IV.9 permet une corrélation avec les résultats de MET.

La situation observée sur la lame prélevée aux abords de la surface interne (Figure IV.8c) s'est établie dès les premiers instants de la synthèse. Les particules observées se construisent de façon concentrique essentiellement par croissance de faces {111} à partir du germe initial et sont par conséquent très fautées. Les cristaux non orientés et les particules

multimaclées négligés dans le modèle subsistent à cette altitude et contribuent à la microstructure de la lame mince. Cette microstructure est celle existant aux abords du substrat au moment de la coalescence.

Les lames minces prélevées en surface et dans la partie médiane du film mince (Figures IV.8a et b) sont constituées de particules présentant une zone centrale sans défauts plans, qui est d'autant plus étendue que l'altitude à laquelle est prélevée la lame est importante. De façon complémentaire, les défauts plans apparaissent dans des domaines périphériques d'autant plus restreints que l'on s'élève dans le film. Cette évolution traduit l'extension des faces externes {100} au détriment des faces {111} au cours de l'épaississement du film, comme le montre la figure IV.9.

Au moment où les faces {100} se rejoignent, les faces {111} disparaissent de la surface du film et la formation de défauts plans devient impossible. Cette situation intervient pour une épaisseur critique indiquée sur la figure IV.9. La disparition des faces {111} et des défauts plans est vérifiée expérimentalement sur les micrographies IV.5a et IV.6 correspondant à la lame prélevée en surface du film le plus épais. Le volume cristallin défini par la croissance des faces {100} jointives, tel qu'il est prévu par le modèle, est parallélépipédique. La microstructure se décrit alors comme la juxtaposition de parallélépipèdes à base carrée ne comportant pas de défauts plans. Les joints de grains disparaissent théoriquement entre ces cristaux de même orientation, menant à une couche idéale monocristalline. Comme nous le verrons ci-dessous, cette situation n'est pas complètement atteinte expérimentalement.

IV.3.4 - EVOLUTION DE LA QUALITE CRISTALLINE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR

L'évolution microstructurale des films hautement orientés en fonction de leur épaisseur peut être précisée en décrivant l'évolution des faces {100} qui définit des volumes cristallins sans défauts plans.

Depuis le substrat , jusqu'à l'épaisseur critique, chaque colonne monocristalline bien orientée se décompose en un volume pyramidal sans défauts plans et un volume complémentaire issu de la croissance suivant les facettes externes {111}, présentant une importante concentration de ces défauts. Aux très faibles épaisseurs, des cristaux non orientés subsistent, provoquant la présence de joints de grains à forte désorientation.

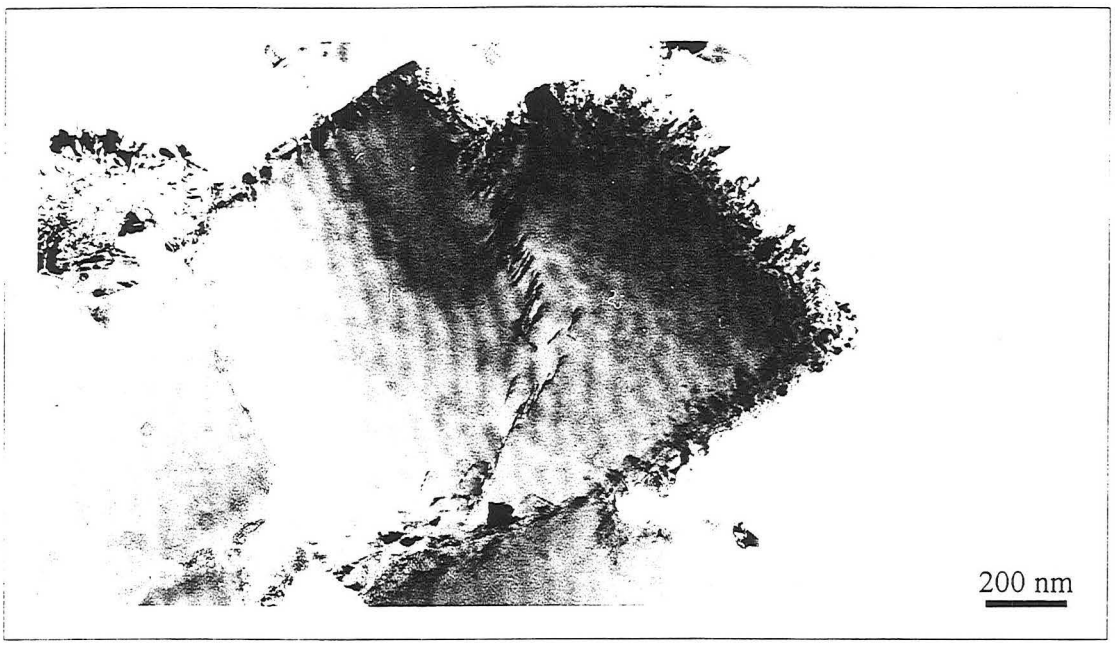


Figure IV.10 : Paroi de dislocations observée entre deux cristaux d'un film hautement orienté

En dessous de l'épaisseur critique, la qualité cristalline est donc compromise par la présence de défauts plans dans les cristaux orientés et la présence aux abords du substrat de cristaux non orientés, dont des particules multimaclées.

Au delà de l'épaisseur critique, il subsiste en surface du film uniquement des cristaux orientés, desquels n'émerge qu'une face {100}. Le modèle de croissance proposé prévoit alors la formation d'une couche monocristalline sans défauts plans. Expérimentalement (Figure IV.6a), les défauts plans ne sont en effet pas observés mais des joints de grains à faible désorientation sont constatés. Ce décalage par rapport au modèle résulte des hypothèses simplificatrices de celui-ci. Les cristaux orientés présentent en réalité une désorientation plus où moins marquée, qui induit deux possibilités :

- Si deux cristaux voisins ont une orientation identique, le joint de grain peut disparaître. Cette coalescence génère en surface une face {100} plus étendue.
- Si deux cristaux voisins sont légèrement désorientés, la sélection de Van der Drift ne s'établit pas aussi rapidement que le modèle ne le suggère et peut ainsi continuer après l'épaisseur critique. Dans ce cas, les cristaux les mieux orientés continuent de s'étendre en surface au détriment des cristaux moins bien orientés et les joints de grains subsistent. Parfois, lorsque la désorientation entre deux cristaux voisins est très faible, le joint de grain peut se présenter sous la forme d'une paroi de dislocations, comme le montre la figure IV.10.

La surface du film épais observée par MEB semble présenter ces deux situations (Figure IV.5a).

Le modèle prévoit une taille de cristaux constante quelle que soit l'épaisseur. Aux abords du substrat, ceci ne peut être vérifié à cause des hypothèses négligeant les cristaux non orientés. En revanche les lames prélevées dans la partie médiane et en surface du film le plus mince sont effectivement constitués de cristaux de taille comparable. En surface du film épais, les cristaux sont beaucoup plus étendus, il semble donc que des joints de grains aient disparu. Cette conclusion est cependant discutable dans la mesure où elle n'est valable que si la densité de germes orientés est identique pour les deux films. Ce paramètre résultant de mécanismes non élucidés, semble assez reproductible expérimentalement mais il est difficile à contrôler sur un film épais. Ainsi, la taille importante des faces {100} du films épais pourrait également traduire une densité de germes orientés plus faible.

Les dislocations observées dans les zones cristallines exemptes de défauts plans semblent se présenter en densité d'autant plus grande que l'on s'élève dans le film. Elles sont en effet relativement nombreuses à la surface du film épais, beaucoup moins à la surface du film mince et n'ont pas été observées dans les cristaux constituant la lame mince prélevée dans sa partie médiane.

Les dislocations semblent donc d'autant plus nombreuses que les zones contenant les défauts plans sont restreintes.

IV.4 - CONCLUSION

La croissance homothétique des facettes limitant les cristaux de diamant définit des volumes cristallins pyramidaux qui contiennent une importante densité de défauts plans si la facette associée est de type {111}, ou au contraire en sont exempts si la facette associée est de type {100}. La définition de ces volumes pyramidaux permet de préciser la description des différentes microstructures, en introduisant un paramètre relatif à la qualité des cristaux constitutifs du film.

Quelque soit l'axe de fibre, les films texturés présentent, aux faibles épaisseurs, une couche constituée de grains de faible taille, et d'orientation aléatoire. Cette couche comprend une certaine proportion de particules multimaclées. Pour des épaisseur plus importantes, la sélection de Van der Drift s'établit, seuls les cristaux correctement orientés subsistent. Dans la partie supérieure, aux abords de la surface libre, la microstructure peut ainsi se décrire comme la juxtaposition de colonnes monocristallines présentant toutes une orientation polaire voisine de l'axe de fibre, et une orientation azimutale aléatoire. La surface de ces films est constituée de particules facettées de morphologie caractéristique de la nature l'axe de fibre.
Les films texturés <100> présentent ainsi des sommets d'octaèdres tronqués suivant {100}, faisant apparaître une prépondérance de facettes carrées. Inversement la surface des films texturés <111> est majoritairement constituée de facettes triangulaires correspondant à des sommets de cubes tronqués suivant {111}. La définition des volumes pyramidaux associés à ces facettes permet de conclure à une qualité cristalline supérieure des textures <100> par rapport aux textures <111>. Cette tendance est d'autant plus marquée que les films considérés sont épais et que l'on s'éloigne du substrat.

Dans le cas des films hautement orientés, les résultats relatifs aux textures <100> restent valables dans une certaine mesure mais leur description microstructurale se complète de caractéristiques spécifiques résultant de l'orientation d'une partie des cristaux initiaux par rapport au substrat. Les colonnes monocristallines présentent ici non seulement une orientation polaire mais également une orientation azimutale communes. De plus, la distribution en orientation non aléatoire des germes aboutit à une sélection de Van der Drift plus rapide, qui se traduit par l'observation de faces {100} jointives en surface de films d'épaisseur raisonnable (de l'ordre de 20 µm). Le moment où ces faces se rejoignent définit une valeur d'épaisseur critique, en dessous laquelle les volumes balayés par la croissance suivant les faces {100} sont pyramidaux, et au dessus de laquelle ces volumes deviennent parallélépipédiques. Les défauts plans disparaissent ainsi des cristaux au delà de l'épaisseur critique. A ces altitudes, certains joints de grains séparant des cristaux voisins d'orientation identique peuvent disparaître, tandis que d'autres, délimitant des cristaux légèrement désorientés, subsistent. La qualité cristalline de ces couches est limitée par ces joints de grains d'une part et par la présence de dislocations dans les cristaux d'autre part. Des dislocations apparaissent en effet dans les volumes cristallins issus de la croissance de faces {100}, particulièrement aux altitudes où les faces {111} ont disparu de la surface du film et les cristaux ne contiennent plus de défauts plans.

CHAPITRE V

Effet des défauts plans sur le comportement diélectrique du matériau et Interprétation du spectre EELS du diamant

CHAPITRE V

EFFET DES DÉFAUTS PLANS SUR LE COMPORTEMENT DIÉLECTRIQUE DU MATÉRIAU ET INTERPRÉTATION DU SPECTRE EELS DU DIAMANT

La fonction diélectrique complexe ε décrit le comportement d'un cristal soumis à un champ électromagnétique. Cette fonction dépend de la structure de bandes du matériau. En dehors de quelques cas idéaux, il est difficile de la calculer exactement mais elle peut être déduite de mesures expérimentales, de spectroscopie de perte d'énergie des électrons ou de réflexion optique, par les relations de Kramers-Kronig (Ces relations relient les parties réelle et imaginaire d'une fonction réponse). Les propriétés électroniques et optiques sont ainsi liées à la fonction diélectrique du matériau.

Les signaux détectés par Spectroscopie de Perte d'Energie des Electrons Transmis (EELS) résultent d'interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons de la matière. La fonction diélectrique intervient sous la forme $Im\{-1/\varepsilon\}$ dans l'expression qui décrit la perte d'énergie d'une particule chargée traversant un solide. $Im\{-1/\varepsilon(\omega)\}$ constitue la fonction perte d'énergie. Nous proposons ici une étude de l'influence des défauts plans sur le comportement diélectrique du diamant par comparaison des spectres EELS du matériau avec et sans défauts.

Un soin particulier est apporté à l'établissement d'un spectre de référence du diamant "parfait" ainsi qu'à son interprétation. Le cas de la lonsdaléite est également envisagé, afin de prévoir l'effet éventuel des défauts plans sur le spectre EELS du diamant.

Le montage expérimental et les traitements opérés sur les spectres présentés sont décrits en annexe.

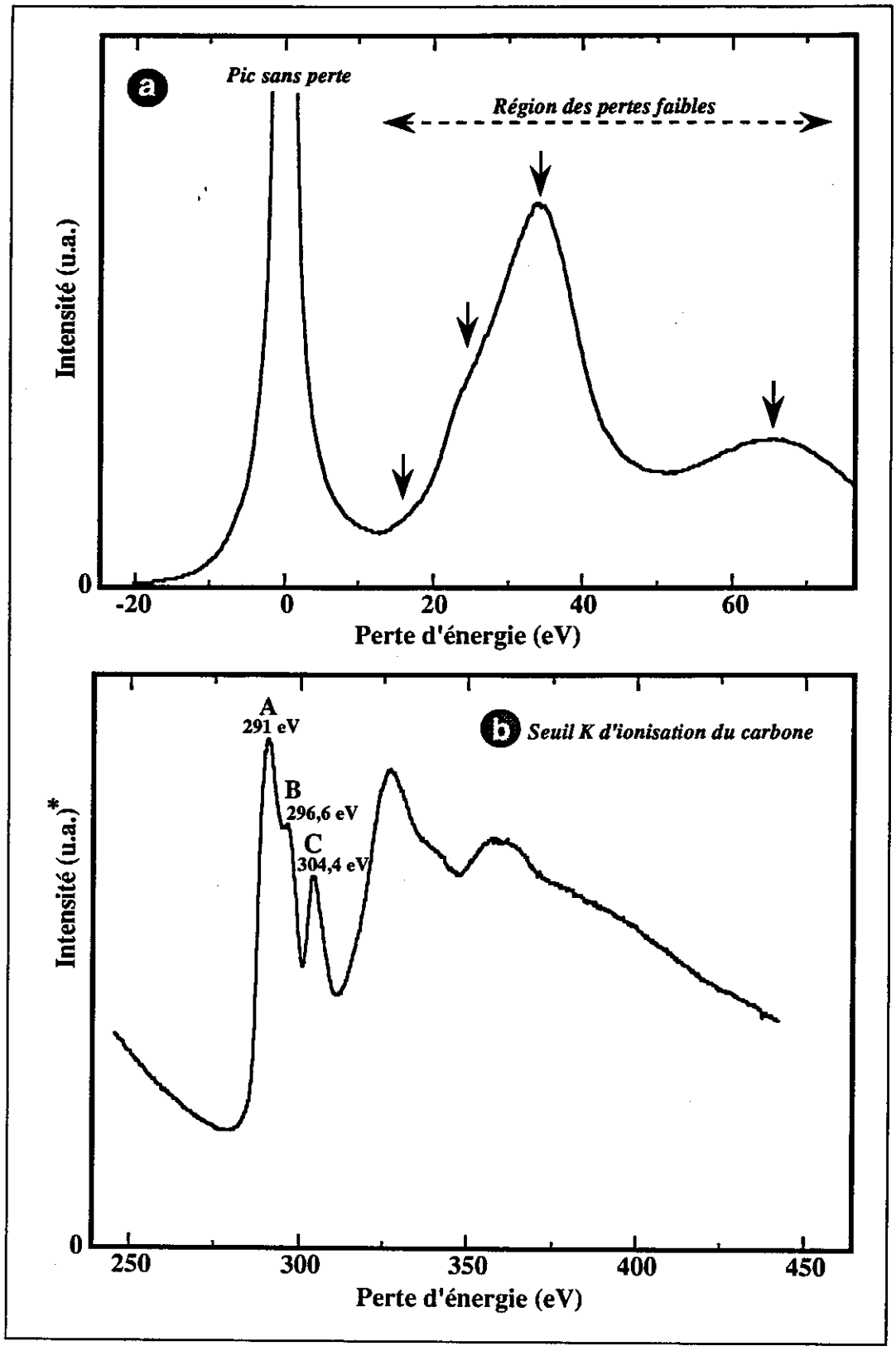


Figure V.1 : Spectre EELS du diamant
a - Région des pertes faibles
b - Seuil K d'ionisation du carbone

(L'intensité du seuil d'ionisation est environ cent fois inférieure à celle des pertes faibles)*

Figure V.2 : Micrographie MEB - Film texturé <110> utilisé pour la préparation de particules minces avec ou sans défauts plans par microclivage
Les défauts plans se forment au cours de la croissance suivant les faces {111} (rugueuses). Les volumes cristallins issus de la croissance suivant {100} (faces lisses) ne comportent pas de défauts plans.

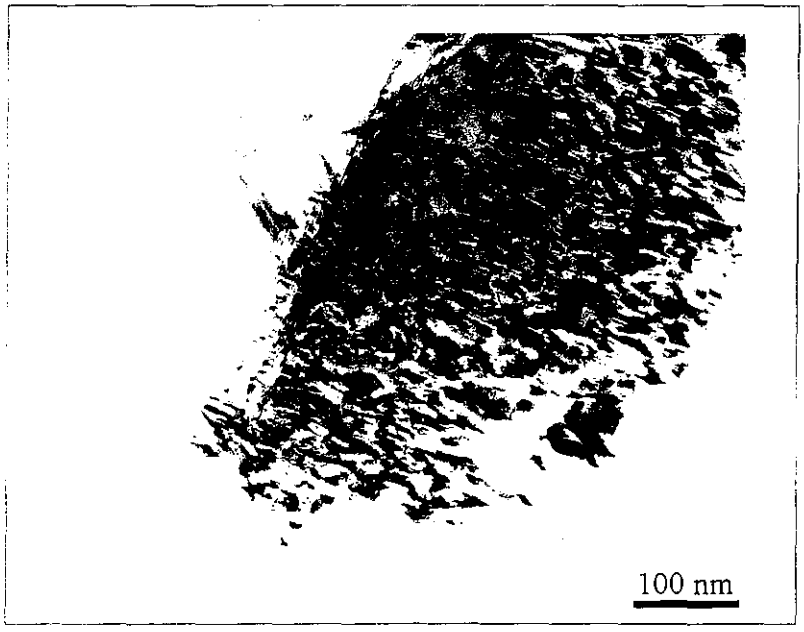


Figure V.3 : Particule microclivée comportant une zone avec et une zone sans défauts plans

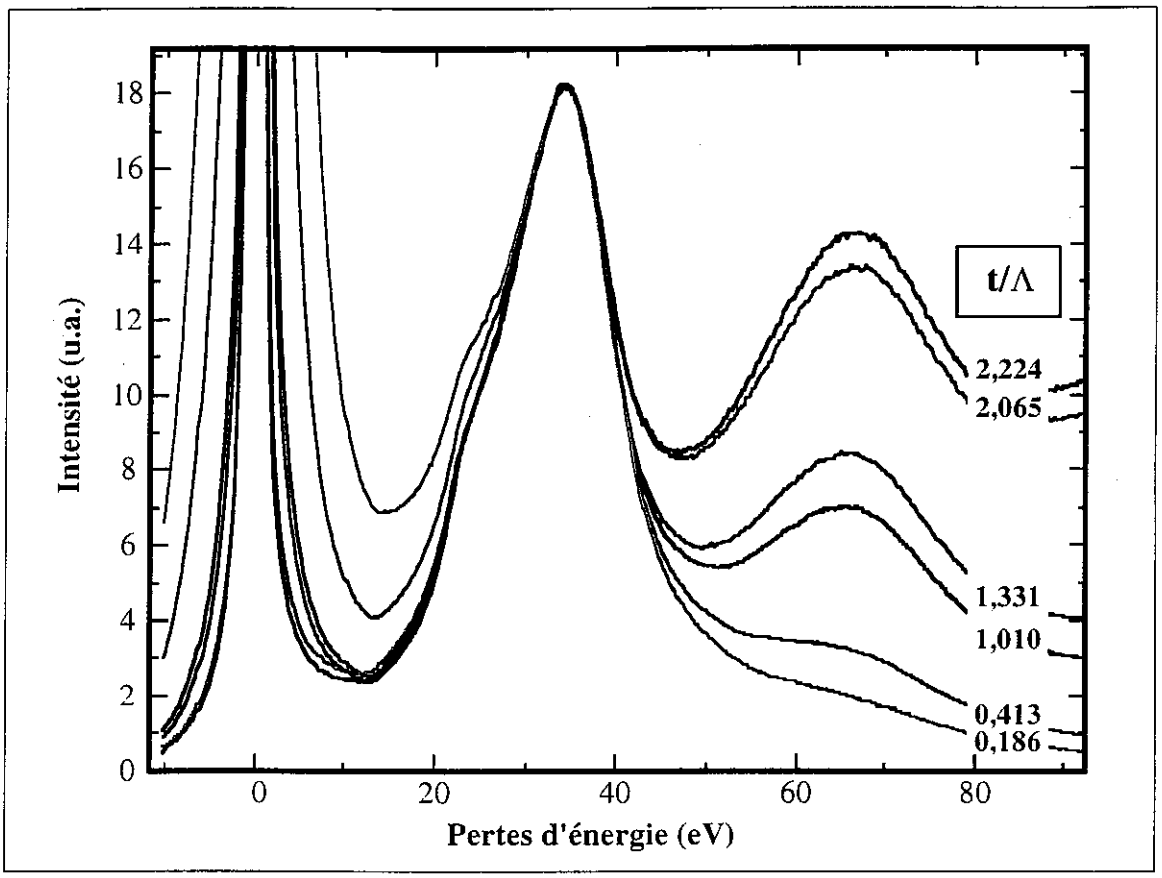


Figure V.4 : Evolution du spectre de pertes faibles du diamant en fonction de l'épaisseur de la zone analysée

V.1 - PRESENTATION DU SPECTRE EELS EXPERIMENTAL DU DIAMANT

Le spectre de perte d'énergie des électrons transmis dans le diamant est présenté sur la figure V.1a et b. Afin d'éviter l'endommagement du matériau lors de son amincissement, l'échantillon dont il est question ici a été préparé par microclivage : Un film de diamant, texturé d'axe de fibre voisin de <110> (Figure V.2), est rayé à l'aide d'une pointe en diamant, et les particules arrachées sont recueillies sur une grille de microscopie recouverte d'un film mince de carbone amorphe (Figure V.3). Le spectre de la figure V.1 est issu d'une telle particule, choisie monocristalline, sans défaut et située en bordure d'un trou du film de carbone amorphe. Dans ces conditions, ce spectre peut être considéré comme une référence correspondant au diamant parfait.

La résolution en énergie de 2 eV, déterminée par la largeur à mi-hauteur du pic sans perte, permet de distinguer les contributions suivantes :

* Le spectre des faibles pertes s'étalant du pic sans perte à quelques dizaines d'eV (Figure V.1.a) comporte un pic majoritaire large et centré sur 34,0 eV, avec un épaulement aux environs de 25 eV, et un pic apparaissant comme une légère inflexion à 15 eV. Un signal relativement intense est observé à une énergie environ double de celle du pic majoritaire (65-70 eV),il s'agit d'un signal de diffusion double.

Dans cette gamme d'énergie, les pertes résultent d'interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons des couches externes des atomes de la matière. Les processus excités sont soit collectifs (excitation de plasmons), soit individuels (transitions monoélectroniques interbandes).

Le spectre de la figure V.1a, choisi pour référence, correspond à une épaisseur d'échantillon égale au libre parcours moyen de diffusion inélastique Λ (voir V.2.1.1). En fonction de l'épaisseur de la zone analysée, le spectre de faibles pertes peut évoluer sensiblement (Figure V.4). La diffusion multiple augmente régulièrement avec l'épaisseur. La probabilité pour un électron incident de subir plusieurs chocs successifs est d'autant plus élevée que celui-ci parcourt une longue distance dans l'échantillon. Cette évolution n'est pas gênante dans la mesure où il est possible de déconvoluer ces effets (Annexe).

En revanche, on observe pour les plus faibles épaisseurs une augmentation d'intensité aux environs de 25 eV, probablement liée à l'excitation du plasmon de surface (voir V.2.1.2), que l'on ne peut pas éliminer pour retrouver un spectre caractéristique du solide. Cet effet disparaît à partir d'épaisseurs de l'ordre de Λ, car les phénomènes de surface deviennent négligeables devant les interactions en volume.

* Les pertes apparaissant à des énergies plus importantes (291 eV et au-delà) sur la figure V.1b, correspondent à l'interaction des électrons incidents avec les électrons de coeur des atomes. Il s'agit de transitions monoélectroniques du niveau 1s vers des niveaux situés au dessus du niveau de Fermi et cette partie du spectre correspond donc au seuil K d'ionisation du carbone. Les pics associés à ces transitions sont notés A, B et C. Les autres signaux, situés à des énergies supérieures, correspondent aux oscillations ExELFS (Extented Energy Loss Fine Structure) et à la convolution des signaux A, B et C avec les phénomènes de faible énergie. Les oscillations ExELFS résultent de la rétrodiffusion des électrons éjectés sur leur atome source. Les signaux de convolution résultent quant à eux du fait que les électrons incidents qui provoquent l'éjection d'un électron de la couche K, peuvent parallèlement entrer en interaction avec les électrons externes. Les effets observés dans le domaines des pertes faibles sont alors convolués avec les transitions ionisatrices et font apparaître des signaux sur le spectre d'ionisation.

V.2 - ELEMENTS THEORIQUES D'INTERPRETATION DES SPECTRES

V.2.1 - EXCITATION DE PLASMONS

Un plasmon peut se décrire comme l'oscillation collective des électrons les moins liés. Dans le diamant, les électrons les moins liés sont les électrons de valence. Les électrons de volume et de surface présentent des caractéristiques différentes, et entrent en résonance à une fréquence différente. Deux types de plasmons peuvent ainsi être excités : plasmon de volume et plasmon de surface.

V.2.1.1 - Plasmon de volume

Le signal majoritaire observé à 34,0 eV sur le spectre EELS du diamant correspond à l'excitation du plasmon de volume.

Le modèle de l'électron libre permet la détermination théorique de la fréquence d'oscillation ω_p et de l'énergie E_p du plasmon de volume par les relations :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_0}} \qquad \text{et} \qquad E_p = \hbar\,\omega_p$$

où n est la densité d'électrons de valence.

(Les grandeurs physiques sont récapitulées en fin de manuscrit)

Si l'on considère que les quatre électrons de valence de chaque atome de carbone participent à l'oscillation, la valeur théorique de l'énergie du plasmon de volume vaut 31,2 eV. L'écart entre la valeur théorique et expérimentale, également observé pour le diamant naturel [BERGER et al. 1988], provient du décalage entre le modèle appliqué et le matériau réel. L'utilisation du modèle de l'électron libre pour la description du comportement d'un matériau tel que le diamant, où les électrons de valence ne sont pas délocalisés mais engagés dans des liaisons covalentes, peut paraître choquante. L'accord cependant obtenu entre la théorie et l'expérience s'explique par deux effets opposés [EGERTON et WHELAN 1974, EGERTON 1986]. Selon ces auteurs, les excitations monoélectroniques survenant à énergie plus faible tendent à augmenter l'énergie du plasmon tandis que la valeur élevée de la masse effective des électrons tend à la diminuer.

Le libre parcours moyen de diffusion inélastique, Λ, est donné par la relation [ROBARTS et WILSON 1993] :

$$\Lambda = \frac{106.F.E_0}{E_m \ln\left(\frac{2\beta E_0}{E_m}\right)} \qquad \text{avec} \qquad F = \frac{1+\frac{E_0}{10^{22}}}{\left(1+\frac{E_0}{511}\right)^2}$$

$E_m = 7{,}6.Z^{0,36}$ (en eV)

Z : numéro atomique moyen de l'échantillon ($Z_C = 6$)

β : angle de collection $\beta = \dfrac{\Phi_{obj}}{2f}$

Φ_{obj} : diamètre du diaphragme objectif (50 µm)

f : distance focale (2,3 mm pour le microscope utilisé : Philips CM20)

E_0 : tension d'accélération électrons incidents (en kV)

Le libre parcours moyen de diffusion inélastique dans un échantillon de carbone est ainsi évalué à 134 nm pour des électrons accélérés sous 200 kV.

Si l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à ce libre parcours moyen, les phénomènes de diffusion multiple interviennent. Un électron incident peut en particulier exciter plusieurs plasmons, faisant apparaître sur le spectre de pertes faibles, des signaux à des valeurs d'énergie multiples de E_p tels qu'il en est observé sur le spectre expérimental de la figure V.1.a.

V.2.1.2 - Plasmon de surface

L'énergie E_{ps} du plasmon d'interface solide/vide est donnée, dans le cadre du modèle de l'électron libre, par la relation :

$$E_{ps} = \frac{\hbar \omega_p}{\sqrt{2}}$$

et vaut pour le diamant 24,0 eV.

Dans la plupart des travaux réalisés par EELS en réflexion, la contribution observée à 23-25 eV est attribuée à l'excitation du plasmon de surface [WANG et al. 1990, CINTI et al. 1992, MORI et al. 1992, KOVARIK et al. 1993, YAMASAKI et UCHIYAMA 1993], car le volume analysé est alors faible, et les phénomènes de surface sont exacerbés.

En transmission, ce phénomène est beaucoup moins fréquent. La probabilité P_S d'excitation d'un plasmon de surface à l'une ou l'autre des surfaces de la lame mince peut être calculée par la relation [EGERTON et WHELAN 1974] :

$$P_S = \frac{e^2}{8\varepsilon_0 \hbar v_0}$$

où v_0 est la vitesse des électrons transmis

Cette probabilité est indépendante de la nature du matériau, et vaut 0,011 si les électrons sont accélérés sous 200 kV.

Expérimentalement cette grandeur peut être déterminée comme le rapport de l'aire sous le pic du plasmon de surface sur l'intégrale du pic sans perte. Le signal que nous observons aux environs de 25 eV est visiblement trop intense pour être exclusivement dû au plasmon de surface. De plus, la figure IV.4 montre que pour une épaisseur de 1 Λ, correspondant à la référence choisie, la contribution des phénomènes de surface est négligeable.

V.2.2 -TRANSITIONS MONOELECTRONIQUES INTERBANDES

V.2.2.1 - Section efficace d'interaction inélastique

Une transition monoélectronique interbande se décrit comme le passage d'un électron atomique d'un état initial $|i\rangle$ à un état final (ou état cible) $|f\rangle$ situé au-delà du niveau de Fermi. La probabilité d'excitation de ce processus se traduit par l'expression de la section efficace inélastique, doublement différentielle en angle Ω et en énergie E [LEAPMAN et al. 1982, EGERTON 1986, COHEN-TANNOUDJI et al. 1986]:

$$\frac{\partial^2 \sigma_{i,f}(\vec{q},E)}{\partial E\, \partial \Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \left|\langle f | e^{(-i\vec{q}.\vec{r})} | i \rangle\right|^2 N(E) \qquad (1)$$

a_0 est le rayon de Bohr $\left(= \dfrac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m_0 c^2}\right)$

$e^{(-i\vec{q}.\vec{r})}$ représente l'Hamiltonien d'interaction

$\vec{r}$ définit la position de l'électron atomique

$\vec{q}$ est le vecteur de diffusion

$N(E)$ est la densité d'états libres d'énergie E

Dans le cadre de l'approximation de Born ($\vec{q}.\vec{r} \langle\langle 1$), l'Hamiltonien d'interaction peut être remplacé par son développement limité. L'expression (1) devient alors :

$$\frac{\partial^2\sigma_{i,f}(\vec{q},E)}{\partial E\partial\Omega} = \frac{4}{a_0^2q^4}\left|\langle f|1+i\vec{q}.\vec{r}-\frac{1}{2}(\vec{q}.\vec{r})^2+...|i\rangle\right|^2 N(E) \tag{2}$$

$$= \frac{4}{a_0^2q^4}\left\{\underbrace{\langle f|i\rangle}_{\substack{=0 \\ |f\rangle\perp|i\rangle}}+\underbrace{\langle f|i\vec{q}.\vec{r}|i\rangle}_{\text{terme dipolaire}}-\underbrace{\frac{1}{2}\langle f|(\vec{q}.\vec{r})^2|i\rangle}_{\text{terme quadripolaire}}+...\right\}^2 N(E)$$

Pour les faibles $\vec{q}$ (*) , le terme dipolaire est prépondérant et l'expression de la section efficace dans l'approximation dipolaire devient :

$$\frac{\partial^2\sigma_{i,f}(\vec{q},E)}{\partial E\partial\Omega} = \frac{4}{a_0^2q^4}\left|\langle f|i\vec{q}.\vec{r}|i\rangle\right|^2 N(E) \tag{3}$$

Soit $\vec{\varepsilon}_q$, vecteur unitaire colinéaire à $\vec{q}$

$$\frac{\partial^2\sigma_{i,f}(\vec{q},E)}{\partial E\partial\Omega} = \frac{4}{a_0^2q^2}\left|\langle f|\vec{\varepsilon}_q.\vec{r}|i\rangle\right|^2 N(E) \tag{4}$$

L'expression (4) montre que la transition d'un état $|i\rangle$ vers un état final $|f\rangle$ peut se produire

*si l'élément de matrice $\langle f|\vec{\varepsilon}_q.\vec{r}|i\rangle$ n'est pas nul

*si la densité d'états au niveau d'énergie correspondant à l'état final n'est pas nulle

Ces deux conditions traduisent les règles de sélection dans l'approximation dipolaire.

(*) Expérimentalement, q est limité par la valeur de l'angle de collection β, qui lui-même dépend directement de la taille du diaphragme de contraste introduit.

V.2.2.2 - Transitions permises dans le diamant

La détermination des transitions monoélectroniques permises est menée en deux étapes. La première consiste à définir la configuration des états électroniques dans le diamant en construisant un diagramme d'orbitales moléculaires par la méthode CLAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) appliquée à un cluster tétraédrique de cinq atomes de carbone. L'application des règles de sélection dipolaires dans ce diagramme permet de déterminer qualitativement les transitions permises. La seconde étape, plus quantitative, fait appel à un calcul de structure de bande réalisé en considérant cette fois le cristal étendu.

V.2.2.2.a - Configuration des états électroniques

La méthode CLOA permet la construction d'orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans une base d'orbitales atomiques donnée, la combinaison linéaire s'opère entre fonctions de même symétrie dans le groupe de symétrie de la molécule. Les orbitales moléculaires résultantes doivent être des bases de représentation irréductible du groupe.

Les atomes de carbone dans le diamant ont un environnement de symétrie tétraédrique, le groupe de symétrie correspondant est le groupe $\mathcal{T}_d$, dont la table de caractères est présentée dans le tableau V.1.

$\mathcal{T}_d$	*Eléments de symétrie*					*Coordonnées de rotation et de translation*
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1, F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2, F_2	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)

Tableau V.1 : Table de caractères du groupe $\mathcal{T}_d$

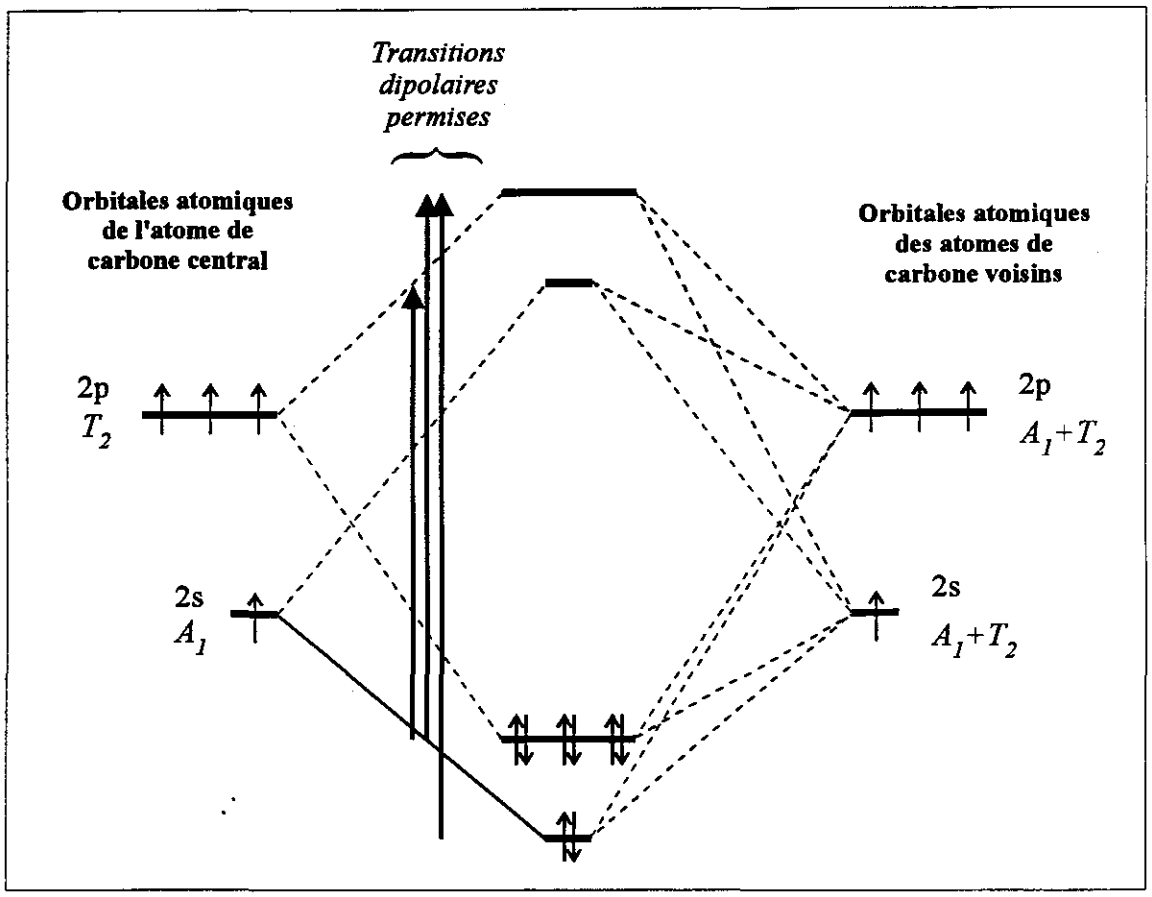


Figure V.5 : Diagramme partiel d'orbitales moléculaires correspondant à la structure diamant construit en considérant un cluster C_5^{12+}

Si l'on considère un atome de carbone et son environnement proche constitué de quatre atomes situés aux sommets d'un tétraèdre (cluster C_5^{12+}), les orbitales atomiques à prendre en compte sont au nombre de huit :

- le carbone central engage ses quatre orbitales de valence (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)
- chacun des quatre atomes premiers voisins engage une de ses quatre orbitales, soit au total pour ces quatre atomes une orbitale 2s, et trois orbitales $2p_{//}$ pointées vers l'atome central.

L'orbitale 2s du carbone central, de symétrie sphérique, a pour représentation A_1 et les orbitales 2p, se comportant comme les coordonnées de translation, ont pour représentation T_2.
La représentation des orbitales des atomes de carbone liés à l'atome central s'obtient en étudiant leur transformation par les éléments de symétrie du groupe :

$\mathcal{T}_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
2s	4	1	0	0	2
$2p_{//}$	4	1	0	0	2

(Toute orbitale qui change de position dans l'opération de symétrie a une contribution nulle au caractère, toute orbitale conservée par l'opérateur de symétrie a une contribution de 1, ou -1 si elle change de signe.)

La représentation des orbitales 2s et celle des orbitales $2p_{//}$ se décomposent en (A_1+T_2).

La combinaison d'orbitales atomiques entre le carbone central et ses voisins est possible entre les orbitales de même symétrie. Le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant est représenté sur la figure V.5.

V.2.2.2.b - Transitions dipolaires permises

D'après les règles de sélection dans l'approximation dipolaire, une transition électronique est possible entre les différents états définis ci-dessus si l'élément de matrice $\langle f|H|i\rangle$ n'est pas nul.

Cette condition est vérifiée si le produit des représentations irréductibles des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ par l'opérateur dipolaire vaut, ou contient, la représentation totalement symétrique (A_1 dans le groupe $\mathcal{T}_d$). L'Hamiltonien de transition, H, possède une symétrie de translation, il est donc représenté par T_2 dans le groupe $\mathcal{T}_d$.

Le détail des calculs est reporté dans le tableau V.2.

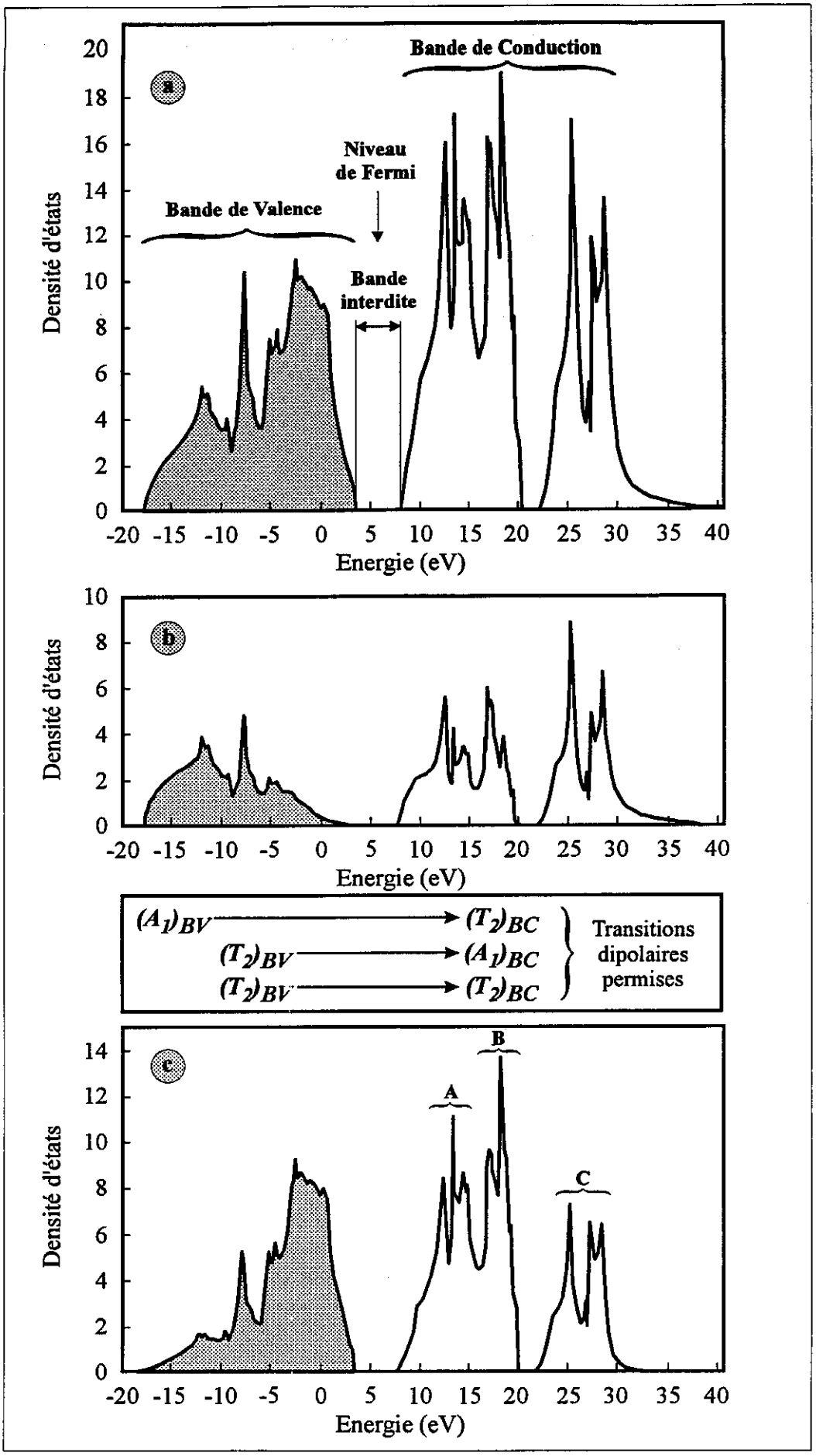


Figure V.6 : Structure de bandes du diamant

Calculs réalisés par E. Sandré
LEPES -Grenoble

a - Densité d'états totale
b - Projection sur les états de symétrie A_1
c - Projection sur les états de symétrie T_2

A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1, F_1	3	0	-1	1	-1	
T_2, F_2	3	0	-1	-1	1	
$<A_1 \mid T_2 \mid A_1>$	3	0	-1	-1	1	$=<T_2>$
$<T_2 \mid T_2 \mid A_1>$	9	0	1	1	1	$=<A_1+T_2+E+T_1>$
$<A_1 \mid T_2 \mid T_2>$	9	0	1	1	1	$=<A_1+T_2+E+T_1>$
$<T_2 \mid T_2 \mid T_2>$	27	0	-1	-1	1	$=<A_1+A_2+2E+3T_1+4T_2>$

Tableau V.2 : Produit des représentations irréductibles (A_1 ou T_2) des états $|i\rangle$ et $|f\rangle$ par l'opérateur dipolaire (T_2)

Trois types de transitions, représentés sur la figure V.5, sont donc permis :

- des états de symétrie A_1 vers les états de symétrie T_2
- des états de symétrie T_2 vers les états de symétrie A_1
- des états de symétrie T_2 vers les états de symétrie T_2

V.2.2.2.c - Energie et intensité des transitions permises

L'énergie des transitions permises peut être précisée à partir de la structure de bandes du matériau, qui définit la distribution des états électroniques dans un solide. Le diagramme de structure de bandes du diamant calculé par la méthode LMTO-ASA(*), est présenté sur la figure V.6 :

La figure V.6.a représente la distribution de densité totale d'états dans les bandes de valence et de conduction, les figures V.6.b et c correspondent respectivement aux projections de cette distribution sur les états 2s (de symétrie A_1) et 2p (de symétrie T_2).

(*) Calculs réalisés par E. Sandré, LEPES, Université J. Fourier, Grenoble

La méthode ab-initio LMTO-ASA est fondée sur l'approximation de la densité locale (LDA) et une linéarisation des fonctions d'ondes par rapport au barycentre de la bande de valence.

Les transitions permises précédemment définies, représentées sur la figure V.6, induisent les pertes d'énergie suivantes :

- $A_1 \rightarrow T_2$: ≈ 25 eV
- $T_2 \rightarrow A_1$: ≈ 15 eV
- $T_2 \rightarrow T_2$: ≈ 15 eV

Les signaux observés expérimentalement à 15 et 25 eV sont probablement liés à l'excitation de telles transitions monoélectroniques, comme nous l'avons considéré pour la reconstruction du spectre de la figure II.8.

L'intensité de ces transitions est fonction de la densité d'états cibles ((4) page 177) mais ne peut être directement déduite de la structure de bande du matériau car elle dépend également de la valeur de l'élément de matrice $\langle f|H|i\rangle$.

La largeur de la bande interdite (ou Gap) mesurée sur le diagramme de la figure V.6, est de 4,2 eV. Cette valeur est sensiblement plus faible que les 5,5 eV habituellement annoncés [SPEAR 1989].

Les transitions monoélectroniques composant le seuil K d'ionisation du carbone sont régies par les mêmes règles que les transitions entre les couches externes et la bande de conduction : la symétrie A_1 de l'orbitale 1s de départ impose la symétrie T_2 aux états finaux. L'allure du seuil d'ionisation est ainsi très étroitement liée à la distribution de ces états dans la bande de conduction (Figure V.4.c). En particulier, cette distribution présente trois massifs notés A, B et C, analogues à la structure fine observée sur le seuil d'ionisation de la figure V.1.b. L'écart entre les pics A, B et C des spectres expérimentaux et celui entre les massifs correspondants sur le diagramme de structure de bande sont en excellent accord.

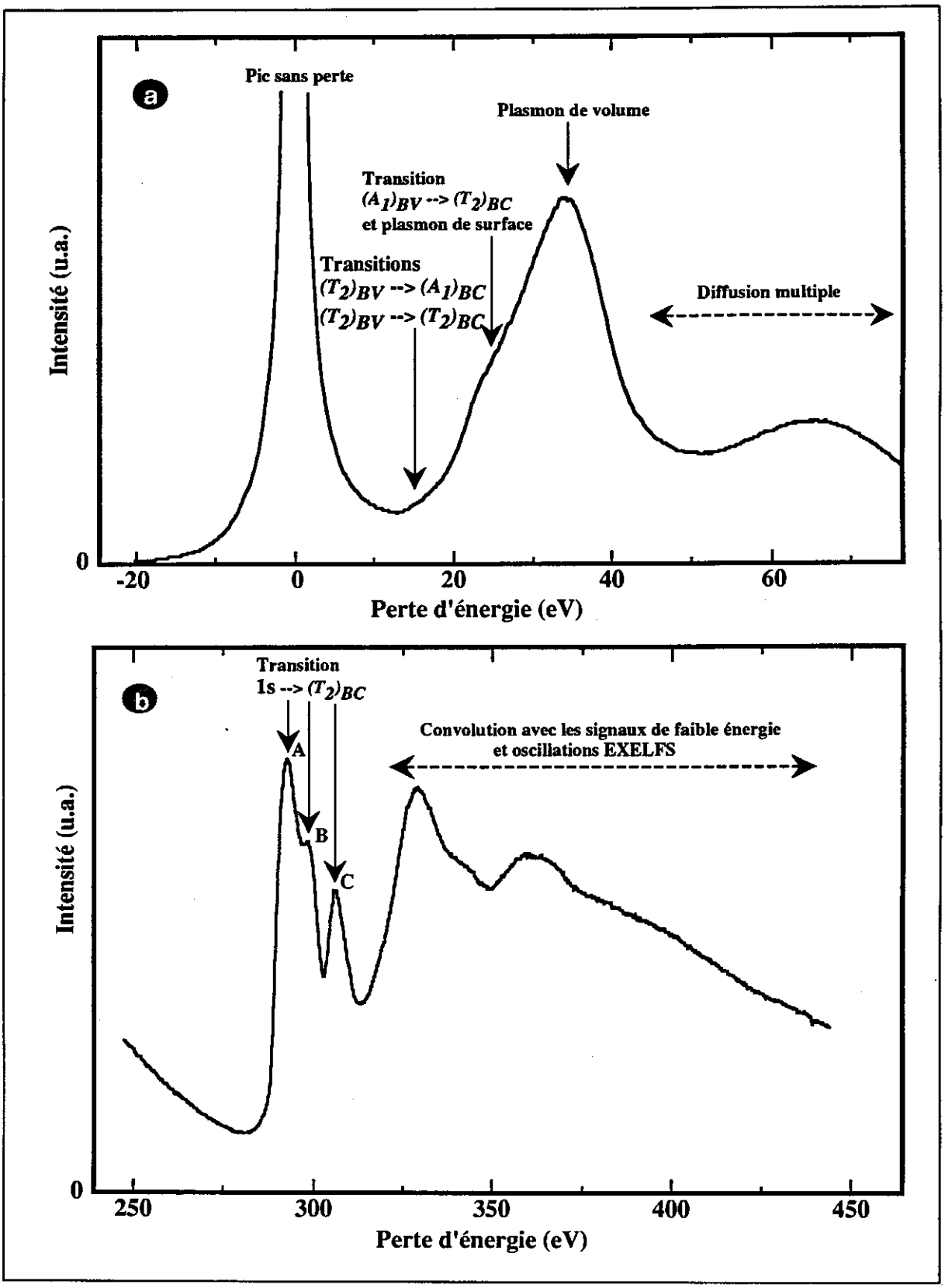


Figure V.7 : Interprétation du spectre EELS du diamant
a - Région des pertes faibles
b - Seuil K d'ionisation du carbone

BV = Bande de Valence
BC = Bande de Conduction

V.3 - INTERPRETATION DU SPECTRE EELS DU DIAMANT

L'interprétation du spectre EELS du diamant que nous proposons ici, correspond à la synthèse des conclusions tirées de la précédente description des différents types d'interaction survenant entre les électrons incidents et les électrons de la matière. Cette interprétation est résumée sur la figure V.7.

V.3.1 - SPECTRE DE PERTES FAIBLES (Figure V.7.a)

* Le signal majoritaire centré sur 34,0 eV est dû à l'excitation du plasmon de volume.

* Le signal détecté à 15 eV traduit l'excitation de transitions monoélectroniques interbandes (des états de symétrie T_2 de la bande de valence vers les états de symétrie A_1 ou T_2 de la bande de conduction)

* Le signal détecté à 25 eV résulte de deux contributions :
  - L'une majoritaire correspondant à l'excitation de transitions monoélectroniques interbandes (des états de symétrie A_1 de la bande de valence vers les états de symétrie T_2 de la bande de conduction)
  - L'autre de très faible intensité correspondant à l'excitation du plasmon de surface

Les interprétations proposées dans la littérature sont généralement moins précises, concernant en particulier le pic apparaissant aux environs de 25 eV, comme un épaulement sur le plasmon de volume.
Ce pic est en effet attribué [EGERTON ET WHELAN 1974, FALLON 1992] :
* soit à l'excitation du plasmon de surface du diamant
* soit à l'excitation du plasmon de volume d'une couche superficielle de carbone non diamant
* soit à une transition monoélectronique interbande non précisée

ou à une combinaison des trois.

Comme nous l'avons montré précédemment, la contribution du plasmon de surface ne peut à elle seule expliquer l'intensité observée.

En revanche, ce signal peut correspondre à la présence d'une couche superficielle de carbone non diamant [WHETTEN 1966], dont plusieurs formes ont des énergies de plasmon de volume voisines de 25 eV. Cette couche est susceptible d'apparaître lors de la préparation de l'échantillon (voir chapitre II), ou par contamination sous le faisceau d'électrons. Ici, des précautions ont été prises pour éviter la présence de phases autres que le diamant : les particules analysées sont préparées par microclivage afin d'éviter l'endommagement structural du matériau, et un piège à azote liquide est utilisé lors des analyses pour capter les résidus d'huile de pompes et éviter la contamination de l'échantillon.

L'évolution du spectre de pertes faibles en fonction de l'épaisseur de la zone analysée, présentée sur la figure V.4, montre que pour des épaisseurs d'au moins 1Λ, la contribution du plasmon de surface n'influe plus sur l'allure du spectre de pertes faibles.

V.3.2 - SEUIL K D'IONISATION DU CARBONE (Figure V.7.b)

Le seuil K d'ionisation du carbone traduit le passage d'électrons de coeur, situés sur les niveaux 1s, à des états de symétrie T_2 situés au-delà du niveau de Fermi.

La structure fine du seuil d'ionisation est principalement définie par la distribution de densité d'états de symétrie T_2 dans la bande de conduction. Les pics à 291 eV, 296,6 eV et 304,4 eV traduisent les trois massifs constituant cette distribution.

Au-delà (327 eV, 358 eV, ...), apparaissent des signaux correspondant aux oscillations ExELFS ou résultant de la convolution de la transition 1s $\rightarrow$ Bande de Conduction avec les différents effets observés sur le spectre de faibles pertes.

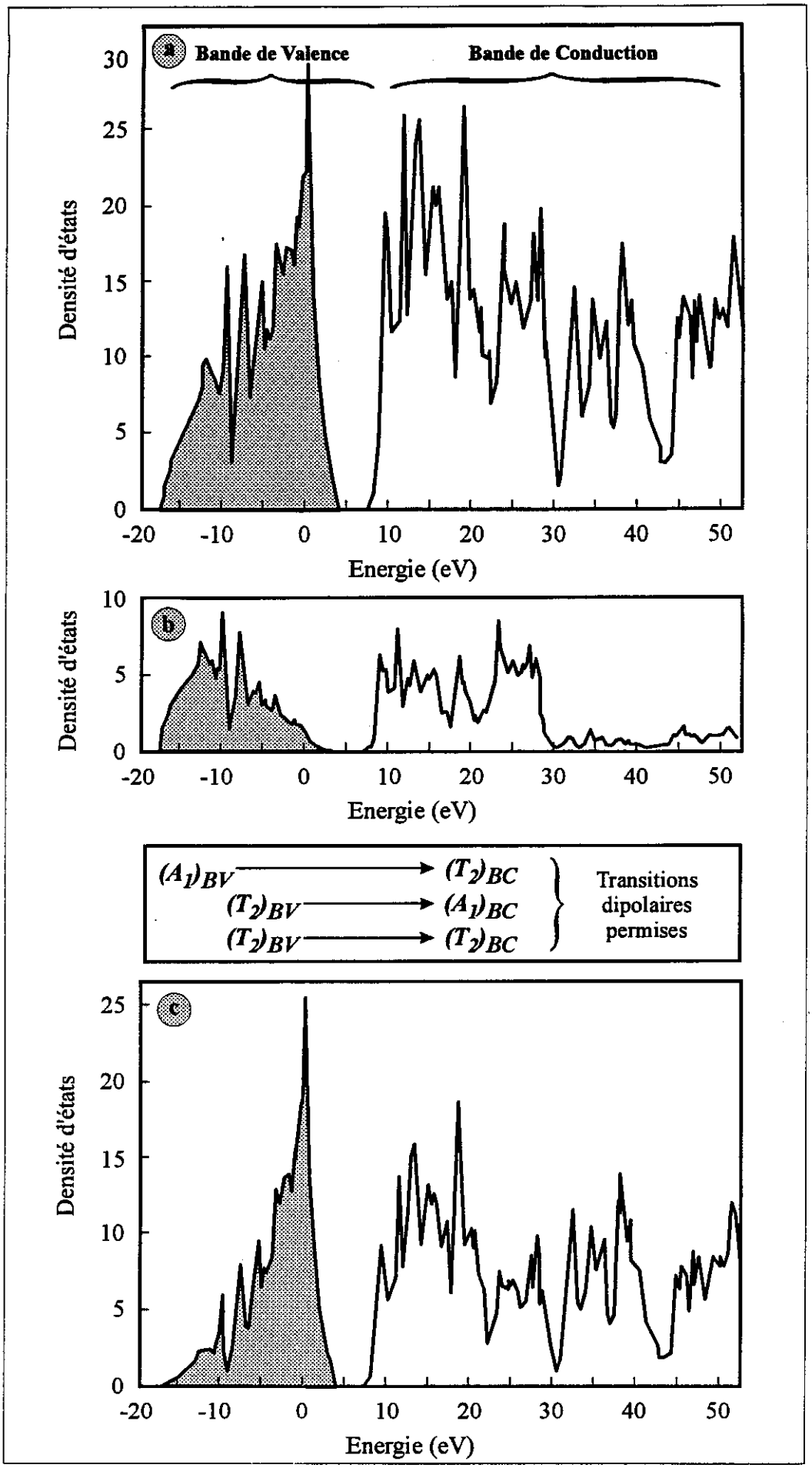


Figure V.8 : Structure de bandes de la lonsdaléite
a - Densité d'états totale
b - Projection sur les états de symétrie A_1
c - Projection sur les états de symétrie T_2

Calculs réalisés par E. Sandré
LEPES -Grenoble

V.4 - INFLUENCE DES DEFAUTS PLANS

V.4.1 - SPECTRE EELS DE LA LONSDALEITE

La lonsdaléite peut être considéré comme la structure vers laquelle tend le diamant lorsque des défauts plans sont introduits suivant {111}. L'étude du comportement de ce matériau permet donc d'envisager l'effet possible des défauts plans sur les propriétés du diamant. Ici, nous cherchons à mettre en évidence d'éventuels effets sur les caractéristiques électroniques.

Par analogie avec le lien que nous avons établi entre la structure de bande et le spectre de perte d'énergie du diamant, nous sommes en mesure de prévoir le spectre EELS de la lonsdaléite à partir de sa structure de bande, calculée comme celle du diamant par la méthode LMTO-ASA, et présentée sur la figure V.8 a, b et c.

L'énergie et l'intensité des transitions $(A_1)_{BV} \rightarrow (T_2)_{BC}$, $(T_2)_{BV} \rightarrow (A_1)_{BC}$ et $(T_2)_{BV} \rightarrow (T_2)_{BC}$ sont très voisines dans le diamant et la lonsdaléite. En revanche, les allures de la distribution des états engagés dans les transitions permises sont sensiblement différentes, en particulier dans la bande de conduction. Cette différence peut affecter la forme des pics correspondants, puisque l'intensité d'une transition est proportionnelle à la densité d'états cibles.

Dans la lonsdaléite, les états T_2 de la bande de conduction ne décrivent plus des massifs distincts comme dans le diamant mais s'étalent de façon continue et presque uniforme vers les hautes énergies. En conséquence, le pic à 25 eV relatif à la transition $(A_1)_{BV} \rightarrow (T_2)_{BC}$ s'élargit et il est possible qu'il en devienne indétectable.

La figure V.9 montre le spectre EELS en transmission du diamant et de la lonsdaléite [SCHMID 1995]. La différence la plus marquée entre ces deux spectres est en effet la disparition de l'épaulement à 25 eV dans la région des pertes faibles de la lonsdaléite. Le seuil K d'ionisation du carbone dans la lonsdaléite ne présente pas de différence notable avec celui du diamant.

Par la suite, nous travaillerons dans le domaine des pertes faibles, où se situe la principale différence entre le diamant et la lonsdaléite.

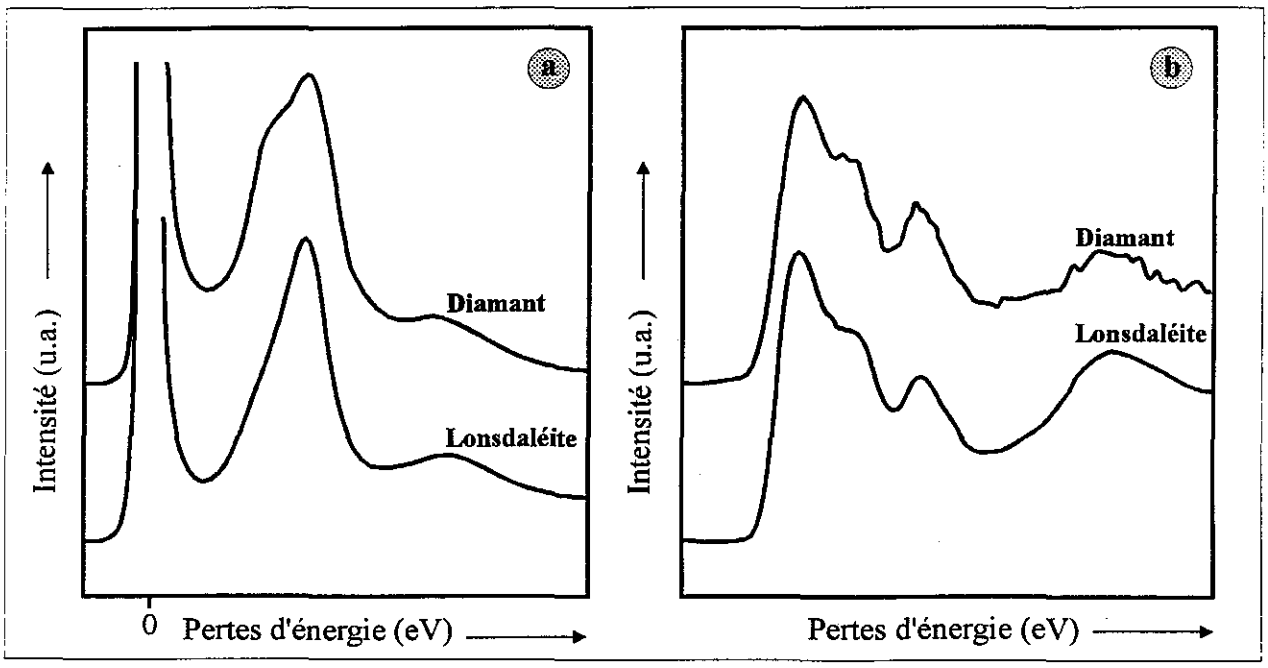


Figure V.9 : Spectres EELS du diamant et de la lonsdaléite [SCHMID 1995]

a - Région des pertes faibles
b - Seuil d'ionisation

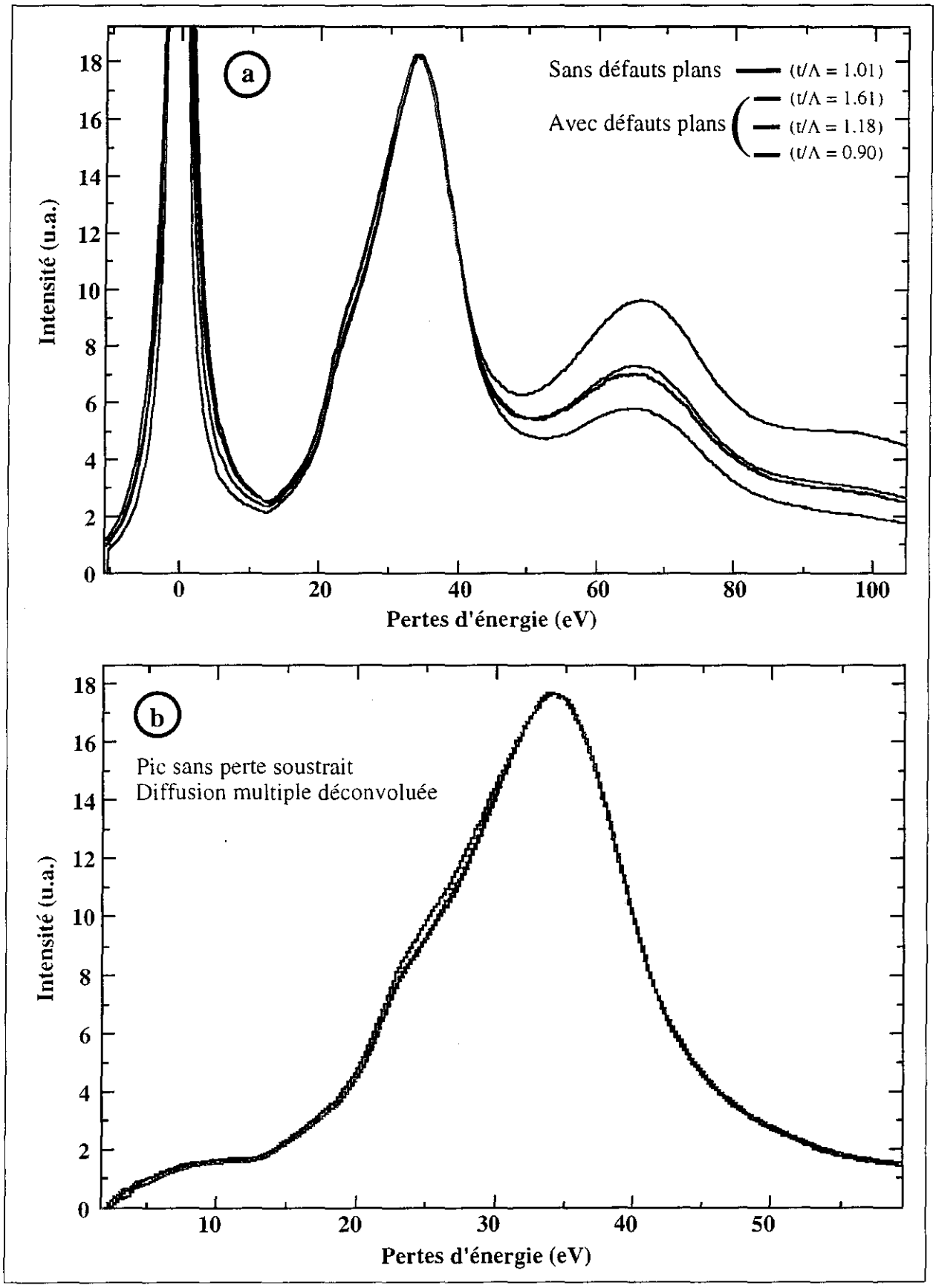


Figure V.10 : Comparaison de spectres de pertes faibles issus de diamant microclivé comportant ou non des défauts plans

Pour le diamant comportant des défauts plans, nous pouvons attendre un spectre intermédiaire entre ces deux matériaux de référence, avec en particulier un épaulement moins important que dans le diamant parfait.

V.4.2 - COMPARAISON DES SPECTRES EXPERIMENTAUX DU DIAMANT AVEC ET SANS DEFAUTS PLANS

Des spectres obtenus sur une particule microclivée présentant des défauts plans sont comparés au spectre de référence du diamant "parfait" sur la figure V.10. L'effet de la présence de défauts plans est sensible dans la région avoisinant 25 eV et se traduit par une légère diminution d'intensité. Ce résultat est en parfait accord avec les prévisions faites à partir de l'examen de la structure de bande de la lonsdaléite.

V.5 - CONCLUSION

Le spectre de référence correspondant au diamant "parfait" que nous proposons a été établi en prenant les précautions nécessaires concernant à la fois la préparation de l'échantillon - afin d'éviter son endommagement - et les conditions d'analyses. En particulier, l'épaisseur de la zone analysée a été choisie suffisamment importante pour s'affranchir des signaux relatifs aux phénomènes de surface. Pour les échantillons très minces l'intensité de ces signaux varie de façon non négligeable en fonction de l'épaisseur. Dans les conditions retenues (échantillon préparé par microclivage, épaisseur de la zone analysée de l'ordre du libre parcours moyen de diffusion inélastique), les différentes composantes de diffusion simple du spectre sont reproductibles et peuvent être associées à des interactions électrons-matière en volume : excitation de plasmon et transitions interbandes dans la région des pertes faibles, et transitions interbandes d'ionisation dans une gamme de pertes plus importantes. Les transitions interbandes sont déterminées précisément en examinant conjointement les règles de transitions dipolaires et la structure de bande du diamant.

La comparaison des spectres de faibles pertes du diamant microclivé avec et sans défauts plans révèle une légère différence que nous avions prévu à partir de la structure de bande de la lonsdaléite. Cet effet observé sur les spectres de faibles pertes montre que les défauts plans modifient la fonction diélectrique, qui est liée à la fois la structure de bande du diamant, à ses propriétés électroniques et à ses propriétés optiques. Pour préciser l'influence des défauts plans sur ces propriétés physiques, il faudrait opérer le traitement de Kramers-Kronig sur les spectres EELS afin de déduire la fonction diélectrique du diamant avec et sans défauts plans.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux relatés dans ce manuscrit se situent dans le contexte de la caractérisation microstructurale des films de diamant élaborés par MPCVD sur des substrats de silicium monocristallin. Dans le but d'optimiser la qualité cristalline, différentes microstructures ont été élaborées dans notre équipe. Nous abordons ici plus particulièrement l'étude des défauts plans présents dans les cristaux constituant ces films en mettant en oeuvre des techniques de MET adaptées à ce type d'investigations.

Les lames minces sont le plus souvent préparées par amincissement ionique. Cette technique permet l'obtention de plages polycristallines minces suffisamment étendues pour observer la microstructure des films. Cet amincissement génère cependant des dégâts d'irradiation qui se traduisent par une amorphisation superficielle perceptible sur les images de MET et particulièrement gênante pour les travaux de spectroscopie de perte d'énergie. L'effet de la couche amorphe sur les spectres de pertes proches a permis l'estimation de son épaisseur à une dizaine de nanomètres.

Nous avons également pu montrer par EELS un effet des défauts plans sur le comportement diélectrique du matériau, lié à une légère modification de sa structure de bandes, en étroite relation avec les propriétés électroniques et optiques du solide. Cet effet est mis en évidence par comparaison de spectres relatifs au diamant avec et sans défauts plans. Pour cela, il est nécessaire d'établir un spectre de référence correspondant au diamant "parfait". Celui que nous proposons a été enregistré en prenant des précautions particulières concernant la préparation de l'échantillon et les conditions d'analyses. Il est notamment nécessaire d'éviter les désagréments liés à l'amincissement ionique, en ayant recours à la technique du microclivage pour l'obtention d'échantillons minces. Le spectre de référence obtenu est interprété de manière détaillée en considérant la structure de bandes du diamant et l'effet des défauts plans observé expérimentalement peut être prévu en examinant la structure de bandes de la lonsdaléite.

La présence de défauts plans (macles, micromacles et fautes d'empilement suivant {111}) dans les cristaux de diamant se traduit par des effets spécifiques dans l'espace réciproque et sur les clichés de diffraction. Nous avons construit un programme de simulation des clichés de diffraction du diamant permettant de considérer différentes configurations de défauts dans le cristal. Grâce à ce programme, la présence de défauts plans peut être mise en évidence, même si ceux-ci n'apparaissent pas clairement sur les images.

A l'échelle du cristal, il existe une relation - précédemment mise en évidence à la surface de films texturés <100> - entre la présence de défauts plans et le type de faces délimitant les cristaux :

> La morphologie des cristaux de diamant CVD est exclusivement définie par des faces {111} et {100}, avec une importance relative variable en fonction des conditions de synthèse. Les défauts plans se forment durant la croissance des cristaux et uniquement si celle ci se fait suivant {111}. Ainsi, les volumes cristallins construits par croissance suivant {100} sont exempts de défauts plans.

Nous avons vérifié cette relation pour deux morphologies cristallines extrêmes, l'une proche du cube et l'autre proche de l'octaèdre et avons cherché à l'appliquer en considérant l'évolution microstructurale en cours de synthèse, afin de déterminer la distribution spatiale des défauts dans l'épaisseur des films.

Le mode de croissance des films de diamant suit le modèle connu d'évolution sélective de Van der Drift :

> Ce modèle consiste en une sélection en orientation des cristaux au cours de l'épaississement des films et conduit à l'apparition de textures. Les microstructures résultantes sont colonnaires. L'orientation sélectionnée est fonction de la morphologie des cristaux initiaux, imposée par leur direction de plus grande vitesse de croissance.

Les films texturés formés par croissance de cristaux de morphologie initiale proche du cube présentent ainsi un axe de fibre proche de <111>, avec une surface constituée majoritairement de faces {111} correspondant à des sommets de cubes tronqués.

Inversement, des cristaux initiaux de morphologie proche de l'octaèdre aboutissent à des films texturés d'axe de fibre voisin de <100>, avec une majorité de faces {100} en surface, correspondant à des sommets d'octaèdres tronqués.

En surface, les films texturés <100> comportent donc nettement moins de défauts plans que les films texturés <111>.

La distribution spatiale des défauts plans est liée à l'évolution des faces {100} et {111} au cours de la synthèse. Nous avons mis en évidence une croissance homothétique des faces majoritaires constituant la surface des films texturés, en comparant des films élaborés dans des conditions identiques, hormis la durée. Ainsi le volume balayé par la croissance de ces faces peut être considéré pyramidal et contient des défauts plans si la face est de type {111} ou au contraire en est exempt si la face est de type {100}.

- Les cristaux initiaux proches du cube, où les défauts plans sont confinés dans des volumes restreints, donnent lieu à des textures <111>. Les cristaux initiaux correctement orientés deviennent des colonnes monocristallines au sein desquelles les volumes pyramidaux fautés, résultant de la croissance de la face {111} externe, prennent une large part.
- La situation est inverse avec les cristaux initiaux de morphologie proche de l'octaèdre, où une grande partie du volume comporte des défauts plans. Les textures <100> résultantes présentent en surface des faces {100} auxquelles sont associés des volumes cristallins pyramidaux sans défauts plans.

La qualité cristalline des textures <100> est donc supérieure à celle de toute autre texture. Cette tendance est d'autant plus marquée que l'épaisseur des films considérés est importante et que l'on s'éloigne du substrat.

La qualité cristalline optimale est atteinte pour les films hautement orientés, qui présentent non seulement une orientation polaire, mais également une orientation azimutale préférentielle des cristaux. Cette microstructure est obtenue sur silicium <100> par un prétraitement *in-situ* du substrat, qui permet la germination orientée d'une partie des cristaux initiaux. Les paramètres de croissance de ces films sont identiques aux textures <100>. La densité de germes élevée et l'orientation favorable d'une partie d'entre eux aboutit à une sélection de Van der Drift plus rapide des cristaux et à la présence en surface de faces {100} jointives pour des épaisseurs raisonnables (de l'ordre de 20 μm).

Toujours dans le but d'étudier la répartition spatiale des défauts, nous avons prélevé des lames minces à différentes altitudes dans des films hautement orientés. Leur observation a

permis de montrer qu'il existe une épaisseur critique à partir de laquelle les micromacles et fautes d'empilement disparaissent des cristaux. Cette épaisseur critique correspond au moment où les faces {100} se rejoignent.

La microstructure se décrit différemment de part et d'autre de cette épaisseur :

- Depuis le substrat jusqu'à l'épaisseur critique, les volumes sans défauts associés à la croissance suivant les faces {100} externes, sont pyramidaux. La situation à l'intérieur des cristaux est alors identique à celle observée dans les textures <100> simples. Le volume complémentaire dans les cristaux orientés contient une importante quantité de défauts plans. Par ailleurs, il subsiste, pour les faibles épaisseurs, des cristaux non orientés, dont vraisemblablement des particules multimaclées, qui sont éliminés en cours de croissance.

- Lorsque l'épaisseur critique est atteinte, les faces {111} disparaissent de la surface des films et les défauts plans n'ont plus la possibilité de se former. Certains joints de grains délimitant des cristaux d'orientation identique peuvent disparaître.

Des dislocations sont observées dans les cristaux, particulièrement aux altitudes supérieures à l'épaisseur critique. Il semblerait que ces défauts apparaissent surtout lorsque les défauts plans sont absents. Peut-être leur présence est-elle liée à l'accommodation de contraintes apparaissant au cours de la croissance des films. Cet aspect nous semble intéressant à développer à l'avenir.

La qualité cristalline des films hautement orientés reste nettement plus élevée que celle des autres microstructures étudiées, ne seraît-ce que du fait de l'orientation azimutale des cristaux. Un moyen d'augmenter encore cette qualité est de réduire les volumes comportant des défauts plans. Pour cela, il faut limiter la valeur de l'épaisseur critique en deçà de laquelle la qualité est moindre. Ceci pourrait être réalisé en augmentant la densité de germes et la proportion de germes orientés. Les mécanismes gérant ces deux facteurs ne sont pas entièrement élucidés mais sont importants à définir pour mieux maîtriser l'étape de germination. Les modifications de surface du silicium permettant la germination du diamant peuvent être physico-chimiques et/ou structurales. La MET analytique nous semble tout à fait adaptée à l'étude de tels mécanismes et nous avons d'ores et déjà mis au point une technique de préparation de lames minces en extrême surface du silicium permettant de conserver les caractéristiques physico-chimiques et structurales des échantillons de départ.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

M. Azzaz
"Etude par microscopie électronique des défauts d'empilement et des macles dans le phosphure d'indium déformé"
Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Spécialité Science et Génie des Matériaux (1991)

B

S. Barrat
"Caractérisation morphologique, chimique et structurale de cristaux et de films de diamant élaborés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde"
Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Spécialité Science et Génie des Matériaux (1994)

S. Barrat, E. Bauer-Grosse
"Prediction of the feasibility of oriented diamond films by microwave plasma-assisted CVD"
Diamond and Related Materials, **4** (1995) 419

S. Barrat, I. Dieguez, H. Michel, E. Bauer-Grosse
"Morphometric analysis of diamond crystals elaborated by microwave plasma assisted chemical vapour deposition : application to textured films"
Diamond and Related Materials, **3** (1994) 520

S.D. Berger, D.R. McKenzie, P.J. Martin
"EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films"
Philosophical Magazine Letters, **57**:6 (1988) 285

B.G. Bovard, T. Zhao, H.A. Macleod
"Smooth diamond films by reactive ion beam polishing"
Diamond Optics IV, SPIE **1534** (1991) 216

C

R.C. Cinti, B.S. Mathis, A.M. Bonnot
"Surface sensitive electron spectroscopy study of diamond films prepared by hot filament-assisted CVD"
Surface Science, **279** (1992) 265

R.E. Clausing, L. Heatherly, K.L. More, G.M. Begun
"Electron microscopy of the growth features and crystal structures of filament assisted CVD diamond"
Surface and Coatings Technology, **39/40** (1989) 199

R.E. Clausing, L. Heatherly, E.D. Specht
"Control of texture and defect structure for hot-filament-assisted CVD diamond films"
Diamond and Diamond-Like Films and Coatings, Plenum Press, New York (1991) 611

R.E. Clausing, L. Heatherly, L.L. Horton, E.D. Specht, G.M. Begun, Z.L. Wang
"Textures and morphologies of chemical vapor deposited (CVD) diamond"
Diamond and Related Materials, **1** (1992) 411

C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë
"Mécanique quantique II"
Herrman, Paris (1986)

G. Compagnini, L. Calcagno
"Structural disorder in ion irradiated carbon materials"
Materials Science and Engineering, **R13**:5-6 (1994) 193

D

I. Dieguez
"Contribution à l'élaboration de films hautement orientés de diamant sur silicium <100>"
Diplome de thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (1996)

I. Dieguez, E. Bauer-Grosse
"Vers la croissance hétéroépitaxique de films de diamant"
Compte-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris,**t.318**, série II (1994) 1607

E

N.N. Efremow, M.W. Geis, D.C. Flanders, G.A. Lincoln, N.P. Economou
"Ion beam etching of diamond"
Journal of Vacuum Science and Technology B, **3**:1 (1985) 416

R.F. Egerton
"Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope"
Plenum press, NewYork and London (1986)

R.F. Egerton, M.J. Whelan
"The electron energy loss spectrum and band structure of diamond"
Philosophical Magazine, **30** (1974) 739

F

P.J. Fallon, L.M. Brown
"Analysis of CVD diamond using TEM and parallel EELS in the STEM"
Micron and Microscopica Acta, **23**:1-2 (1992) 161

P.J. Fallon
"Microscopy and spectroscopy of CVD diamond, diamond-like carbon and similar materials"
Thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Cambridge (1992)

D.V. Fedosayev, B.V. Derjaguin, I.G. Varasavskaya
"The crystallisation of diamond" extrait de *"Diamond growth and films"*
Universities'Carbon Films and Materials Group, Elsevier Applied Science Publishers ltd (1989)

J.E. Field
"The properties of natural and synthetic diamond"
Academic Press (1992)

F. Fontaine
"Aspects microstructuraux et électriques de l'implantation ionique de bore dans des couches de diamant"
Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (1992)

B.A. Fox, B.R. Stoner, D.M. Malta, P.J. Ellis, R.C. Glass, F.R. Sivazlian
"Epitaxial nucleation, growth and characterization of highly oriented (100)-textured diamond films on silicon"
Diamond and Related Materials, **3** (1994) 382

G

H

A.V. Hetherington, C.J.H. Wort, P. Southworth
"Crystalline perfection of chemical vapor deposited diamond films"
Journal of Materials Research, **5** (1990) 1591

A. Hirata, H. Tokura, M. Yoshikawa
"Smoothing of chemically vapour deposited diamond films by ion beam irradiation"
Thin Solid Films, **212** (1992) 43

P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan
Electron Microscopy of Thin Crystals, Krieger Publishing Company, Malabar - Floride (1967) p.504

A. Hoffman, P.J.K. Paterson, S. Prawer
"Comparison of the effect of argon and hydrogen ion bombardment on the diamond (100) surface as studied by AES ans EELS"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **52** (1990) 63

A. Hoffman, S. Prawer, R. Kalish
"Structural transformation of diamond induced by 1keV Ar-ion irradiation as studied by Auger and secondary-electron spectroscopies and total-secondary-electron-yield measurements"
Physical Review B, **45**:22 (1992) 12736

J.D. Hunn, S.P. Withrow, C.W. White, R.E. Clausing, L. Heatherly, C. Paul Christensen, N.R. Parikh
"The separation of thin single crystal films from bulk diamond by MeV implantation"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **99** (1995) 602

I

S. Ilias, G. Sené, P. Möller, V. Stambouli, J. Pascallon, D. Bouchier, A. Gicquel, A. Tardieu, E. Anger
"Planarisation of diamond thin film surface by ion beam etching at grazing incidence angle"
Diamond and Related Materials, **5** (1996) In press

J

M. Joksch, P. Wurzinger, P. Pongratz, R. Haubner, B. Lux
"Characterization of diamond coatings with transmission electron microscopy"
Diamond and Related Materials, **3** (1994) 681

K

J.L. Kaae, P.K. Gantzel, J. Chin, W.P. West
"Microstructures of diamond formed by plasma-assisted chemical vapor deposition"
Journal of Materials Research, **5**:7 (1990) 1480

R. Kalish, C. Uzan-Saguy, A. Samoiloff, R. Locher, P. Koild
"Doping polycrystalline diamond by boron ion implantation"
Applied Physics Letters, **64**:19 (1994) 2532

P. Kovarik, E.B.D. Bourdon, R.H. Prince
"Electron-energy-loss characterization of lazer-deposited a-C, a-C:H, and diamond films"
Physical Review B, **48**:6 (1993) 12123

L

R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes
Physical Review B, **26** (1982) 614

W. Lyuten, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J.L. Collins
"Electron microscopy study of defects in synthetic diamond layers"
Philosophical Magazine A, **66**:6 (1992) 899

M

W. Marciniak, K. Fabisiak, S. Orzezsko, F. Rozploch
"Observation of twinning in diamond CVD films"
Journal of Crystal Growth, **123** (1992) 587

S. Matsumoto, Y. Matsui
"Electron microscopic obseravtion of diamond particles grown from the vapour phase"
Journal of Materials Science, **18** (1983) 1785

Y. Mori, N. Eimori, J.S. Ma, T. Ito, A. Hiraki
"Surface characteristics of synthesized diamond and the effect of surface treatment on surface transformations"
Applied Surface Science, **56-58** (1992) 89

Y. Moriyoshi, S. Komatsu, K. Okada, T. Ishigaki, N. Setaka
"Structural defects of a diamond film"
Solid State Ionics, **49** (1991) 175

J.-P. Morniroli
"Etude par microscopie électronique et diffraction des électrons, de couches minces épitaxiques d'alliages cuivre-aluminium, obtenues par dépôt d'évaporation thermique sur une face de clivage (001) de chlorure de sodium"
Thèse de Doctorat de Spécialité - Faculté des Sciences de Nancy (1969)

N

J. Narayan
"Dislocations, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films : atomic structure and properties"
Journal of Materials Research, **5**:11 (1990) 2414

J. Narayan, A.R. Srivatsa, K.V. Ravi
"Mechanism of formation of <110> oriented fivefold microcrystallites in diamond films"
Applied Physics Letters, **54**:17 (1989) 1659

O

P

D.W. Pashley, M.J. Stowell
"Electron Microscopy and diffraction of twinned structures in evaporated films of gold"
Philosophical Magazine, **8**:23 (1963) p.1605-1632

Q

R

A.W. Robards, A.J. Wilson
"Procedures in Electron Microscopy""
Editeur : John Wiley and Sons, York, UK (1993)

S

[a]D. Schechtman, J.L. Hutchison, L.H. Robins, E.N. Farabaugh, A. Feldman
"Growth defects in diamond films"
Journal of Materials Research, **8**:3 (1993) 473

[b]D. Schechtman, A. Feldman, J. Hutchison
"High-order twin boundaries in CVD diamond films"
Materials Letters, **17** (1993) 211

H.K. Schmid
"Phase identification in carbon and BN systems by EELS"
Microscopy Microanalyse Microstructure, **6** (1995) 99

H.C. Shih, C.P. Sung, W.L. Fan, W.T. Hsu
"Growth and morphological changes of chemically vapour deposited diamond in the presence of argon"
Thin Solid Films, **232** (1993) 41

K.E. Spear
"Diamond - Ceramic coating of the future"
Journal of the American Ceramic Society, **72**:2 (1989) 171

R.A. Spits, J.F. Prins, T.E. Derry
"A determination of the critical damage density required for "amorphisation" of ion-implanted diamond"
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **85** (1994) 347

B.R. Stoner, J.T. Glass
"Textured diamond growth on (100)βSiC via microwave plasma chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, 60 (1992) 698

[a]B.R. Stoner, S.R. Sahaida, J.P. Bade, P. Southworth, P.J. Ellis
"Highly oriented, textured diamond films on silicon via bias-enhanced nucleation and textured growth"
Journal of Materials Research, **8**:6 (1993) 1334

[b]B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, W. Zhu, Y.-C Wang, R.F. Davis, J.T. Glass
"Epitaxial nucleation of diamond on β-SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition"
Diamond and Related Materials, **2** (1993) 142

K. Suzuki, M. Ichihara, S. Takeuchi, N. Ohtake, M. Yoshikawa, K. Hirabayashi, N. Kurihara
"Electron microscopy studies of dislocations in diamond synthesized by a CVD method"
Philosophical Magazine A, **65**:3 (1992) 657

T

Y. Tzeng, J. Wei, J.T. Woo, W. Lanford
"Free-standing single-crystalline chemically vapor deposited diamond films"
Applied Physics Letters, **63** (1993) 2216

U

C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brenner, V. Richter, M. Shaanan, R. Kalish
"Damages thresold for ion-beam induced graphitisation of diamond"
Applied Physics Letters, **67**:9 (1995) 1194

V

A. Van der Drift
"Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers"
Philips Research Reports, 22 (1967) 267

W

Z.L. Wang, J. Bentley, R.E. Clausing, L. Heatherly, L.L. Horton
"Growth mechanisms of CVD diamond films determined by a novel TEM technique"
Applications of Diamond Films and Related Materials, Elsevier Science Publishers B.V. (1991) 489

Y. Wang, H. Chen, R.W. Hoffman, J.C. Angus
"Structural analysis of hydrogenated diamond-like carbon films from electron energy loss spectroscopy"
Journal of Material Research, **5**:11 (1990) 2378

N.R. Whetten
"Characteristic energy losses of electrons in diamond"
Applied Physics Letters, **8**:6 (1966) 135

C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koild
"Oriented CVD diamond films : twin formation, structure and morphology"
Diamond and Related Materials, **3** (1994) 373

B.E. Williams, J.T. Glass
"Characterization of diamond thin films : diamond phase identification, surface morphology, defect structures"
Journal of Materials Research, **4**:2 (1989) 373

B.E. Williams, H.S. Kong, J.T. Glass
"Electron microscopy of vapor phase deposited diamond"
Journal of Materials Research, **5**:4 (1990) 801

S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis, D.S. Buhaenko, C.E. Jenkins, P. Southworth
"Textured growth of diamond on silicon via in-situ carburization and bias enhanced nucleation"
Applied Physics Letters, **62**:11 (1993) 1215

P. Wurzinger, M. Joksch, P. Pongratz
"Defects in polycrystalline CVD diamond layers analyzed with the TEM"
8th Conference on Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford (April 1993)

P. Wurzinger, M. Jorsch, P. Pongratz
"Oxygen assisted ion thinning. A low cost preparation tool for the cross-sectional TEM investigation of the silicon/diamond interface"
Proccedings of the 13th International Congress on Electron Microscopy, Paris (1994) 1015

X

Y

H. Yamazaki, A. Uchimaya
"Graphite formation on natural diamond (111) surfaces by electron irradiation and heat treatment"
Surface Science, **287/288**(1993) 308

Z

W. Zhu, A.R. Badzian, R. Messier
"Structural imperfections in CVD diamond films"
Journal of Materials Research, **4**:3 (1989) 659

ANNEXE

EELS : Montage expérimental et traitement des données

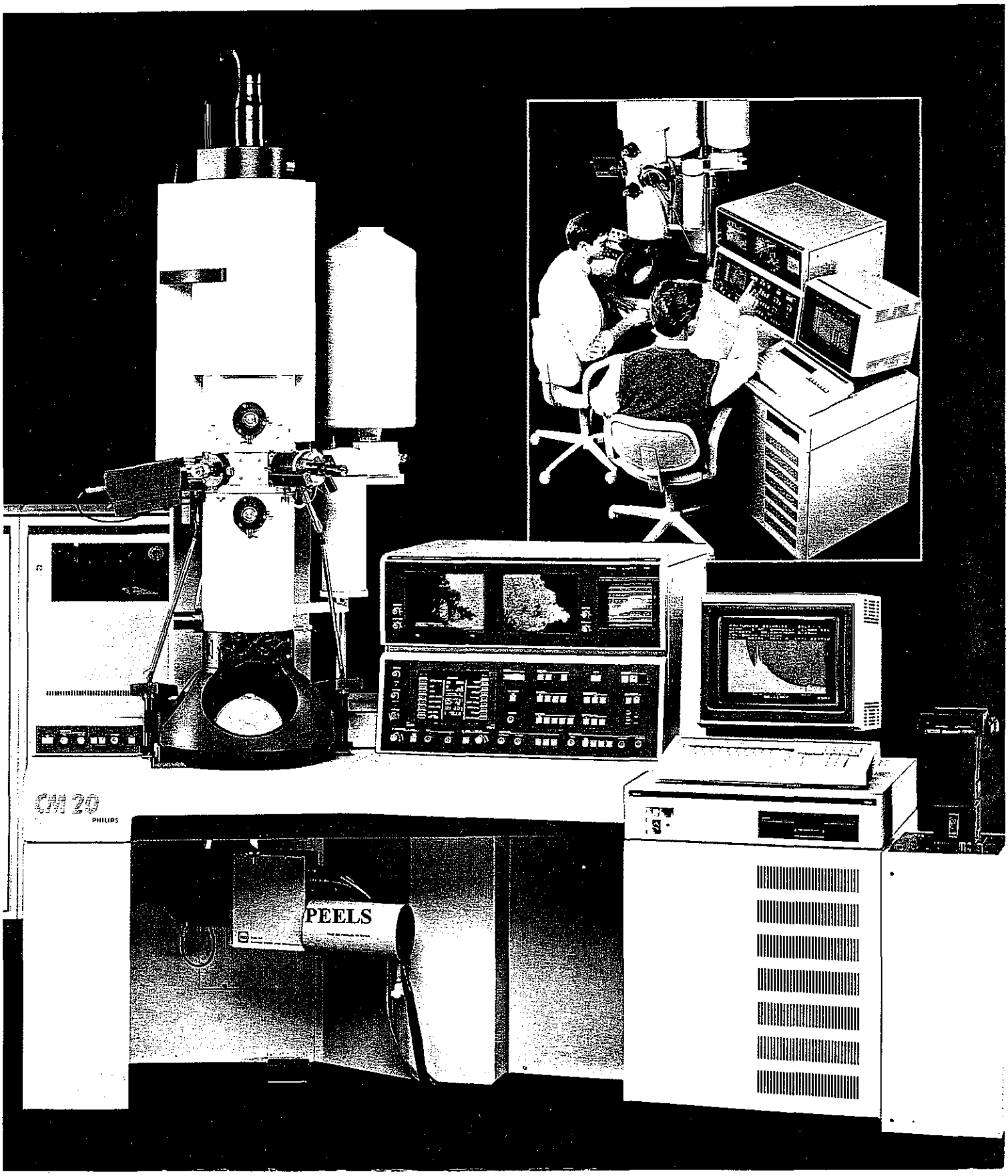


Figure A.1 : Dispositif de microscopie électronique en transmission analytique

[Document PHILIPS]

ANNEXE

EELS : MONTAGE EXPÉRIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNÉES

La spectrométrie de perte d'énergie des électrons peut s'opérer soit avec des électrons lents, en réflexion, soit avec des électrons rapides, en transmission, comme c'est le cas dans notre étude. Il existe deux types de spectromètres pour les analyses en transmission, permettant l'acquisition en série ou en parallèle des spectres. Dans le premier cas, le spectre est enregistré point par point. L'appareil utilisé ici appartient à la seconde catégorie, il s'agit d'un PEELS 666 (*Parallel Electron Energy Loss Spectrometer*) commercialisé par Gatan, qui acquiert simultanément tous les points du spectre grâce à une barrette de photodiodes.

Ce spectromètre est couplé à un MET de type Philips CM 20, et à un système informatique d'acquisition et traitement des données, fonctionnant avec le logiciel Gatan EL/P version 2.1. Dans cette annexe, nous décrivons ce montage expérimental, et nous précisons le traitement opéré sur les spectres présentés dans le manuscrit.

Pour de plus amples informations, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de référence en spectroscopie de perte d'énergie : EGERTON [1986]

A.1 - MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le spectromètre de perte d'énergie est monté au pied de la colonne du microscope, comme le montre la figure A.1. Les électrons parviennent au système analyseur en soulevant simplement l'écran d'observation du microscope. Un MET fonctionne soit en mode image, soit en mode diffraction, ces deux modes peuvent être mis en oeuvre pour l'analyse EELS. Le spectromètre est dit couplé en diffraction si le microscope est en mode image, ou inversement couplé en image si le microscope est en mode diffraction.

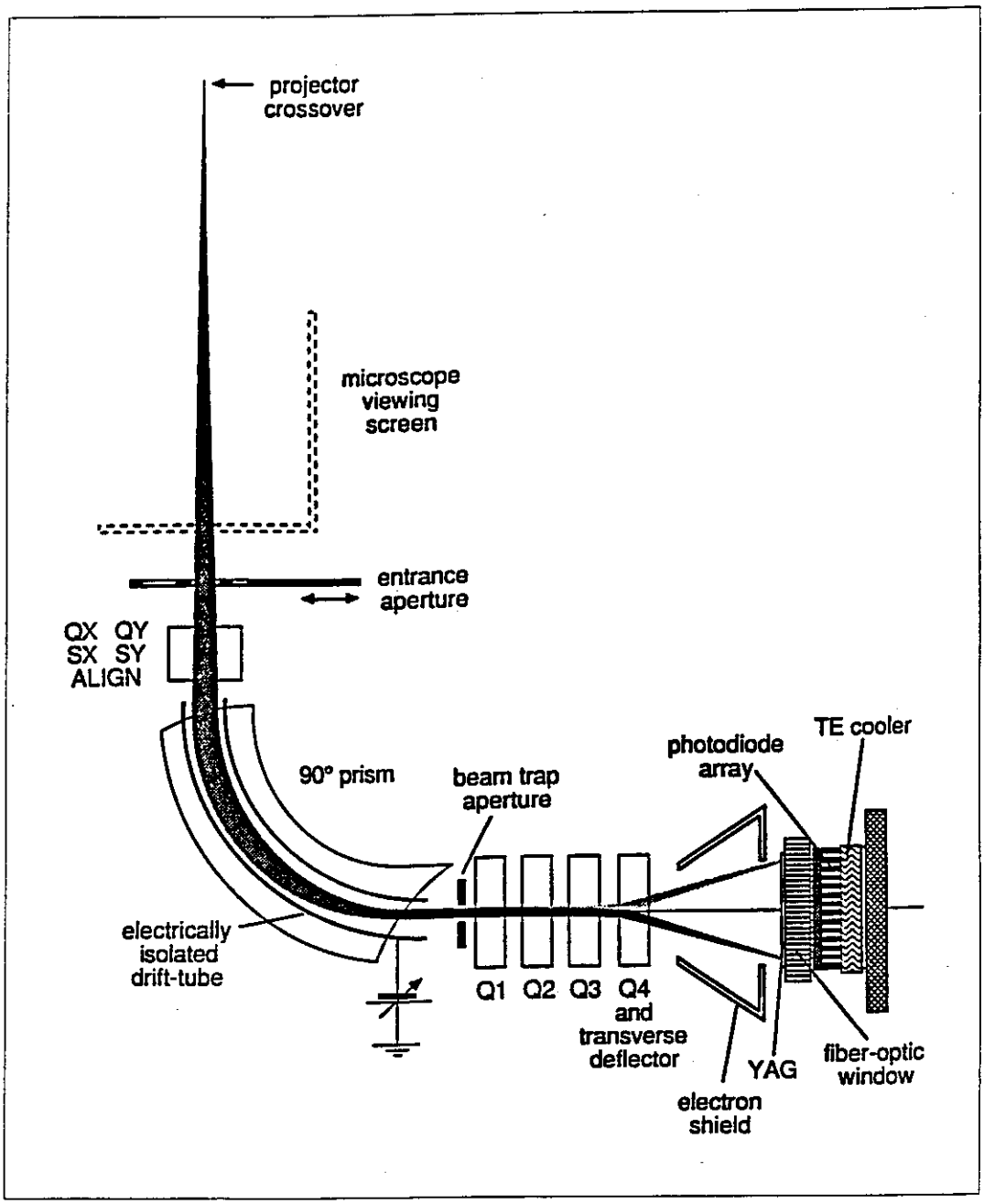


Figure A.2 : Principaux composants du spectromètre GATAN 666 PEELS

[Documents GATAN]

Si le microscope est en mode diffraction, on introduit dans le spectromètre le faisceau transmis, les informations contenues dans le spectre intègrent alors la totalité de la zone de l'échantillon ayant diffracté. Dans le cadre de notre étude, nous avions besoin de sélectionner précisément la zone analysée et nous avons préféré travailler avec le microscope en mode image. Dans ce mode, l'angle de collection β est déterminé par la taille du diaphragme objectif et la taille de la zone analysée dépend du grandissement de l'image observée sur l'écran du microscope et de la taille du diaphragme d'entrée du spectromètre (1, 2, 3, ou 5 mm).

Les principaux composants du spectromètre Gatan 666 PEELS sont représentés sur la figure A.2. Ce système comporte un prisme magnétique à 90°, dont l'excitation est modifiable. Les sextupoles SX et SY situés en amont du prisme permettent de compenser l'astigmatisme et la focalisation du système. Les lentilles quadrupolaires (Q1, Q2, Q3) amplifient la dispersion des électrons en énergie, la dispersion finale est fonction de l'excitation de ces lentilles (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0, ou 2,0 eV/canal). A la sortie de cet ensemble magnétique, les électrons sont dispersés en énergie dans un plan perpendiculaire au faisceau initial, où se situe le détecteur multicanal. Le détecteur consiste en une barrette de 1024 diodes, un YAG, une fibre optique, un dispositif de refroidissement, et un système de lecture des photodiodes. Le YAG converti le signal électronique en signal photonique, la fibre optique conduit ces photons à la barrette de photodiodes où se créent des paires électrons-trous. Les diodes sont interrogées périodiquement, la période correspond au temps d'intégration que l'on définit dans le programme EL/P. Il existe un courant de fuite, appelé courant noir, au niveau de chaque diode, qui est minimisé grâce au dispositif de refroidissement de la barrette par effet Peltier, permettant de maintenir l'ensemble à -20°C.

Le spectre est enregistré sur une fenêtre d'énergie, plus ou moins étendue en fonction de la dispersion. L'examen des seuils d'ionisation nécessite souvent de décaler le spectre afin d'amener la fenêtre d'énergie adéquate en face de la barrette. Ceci est réalisé en appliquant une tension électrique parfaitement déterminée sur un tube isolé situé dans le prisme et à l'intérieur duquel circulent les électrons. Tous les électrons subissent de ce fait une déviation identique, ce qui revient à translater en bloc le spectre devant le détecteur.

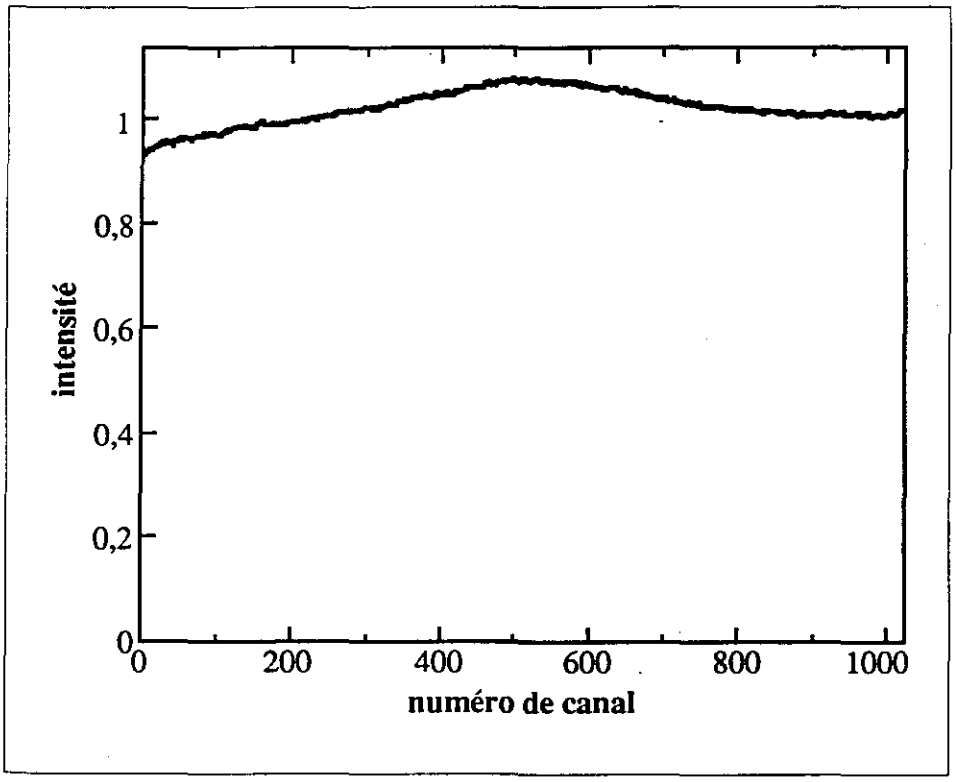


Figure A .3 : fonction de réponse du détecteur

A.2 - TRAITEMENT DES SPECTRES

Les spectres bruts sont corrigés du bruit de fond et de la fonction de réponse du détecteur. Ces deux corrections permettant de s'affranchir d'effets purement liés à l'appareillage, sont opérées de façon systématique. Les autres traitements, effectués plus spécifiquement, ont pour but d'extraire des spectres des informations liées aux caractéristiques de l'échantillon. Parmi les nombreuses possibilités du logiciel utilisé, nous avons principalement eu recours, dans le cadre de notre étude, au programme de calcul de l'épaisseur de la zone analysée et à des programmes de déconvolution.

A.2.1 - CORRECTION DU BRUIT DE FOND

Le bruit de fond du détecteur comporte deux contributions : le courant noir et le bruit de lecture des diodes. Ce bruit doit être soustrait à chaque spectre, il faut donc l'enregistrer systématiquement à chaque acquisition de données. Pour cela il suffit d'effectuer une acquisition en masquant l'entrée du spectromètre par l'écran d'observation du microscope.

A.2.2 - CORRECTION DE LA FONCTION DE REPONSE DU DETECTEUR

Chacune des photodiodes de la barrette ne fournit pas la même réponse à une sollicitation identique. Par ailleurs, le détecteur peut recevoir des électrons rétrodiffusés par son environnement proche. Les spectres enregistrés doivent être corrigés de la fonction de réponse du détecteur afin de rétablir un gain identique sur l'ensemble des canaux. Cette fonction se détermine en enregistrant la réponse du détecteur illuminé uniformément, sans échantillon. Cette réponse, corrigée du bruit de fond et normalisée à l'unité, constitue la fonction de réponse du détecteur, dont un exemple est reporté sur la figure A.3.

De façon systématique, les spectres bruts sont d'abord corrigés du bruit de fond, par une simple soustraction, puis de la fonction de réponse du détecteur, en divisant le spectre par cette fonction.

A.2.3 - CALCUL DE L'EPAISSEUR DE LA ZONE ANALYSEE

L'épaisseur de la zone analysée peut être déterminée à partir du spectre de pertes faibles. Ce calcul repose sur l'hypothèse d'événements de diffusion indépendants. Dans ce cas, ces événements obéissent à la statistique de Poisson. La probabilité pour qu'un électron rapide subisse n collisions successives dans un échantillon d'épaisseur t vaut :

$$P_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{t}{\Lambda}\right)^n exp\left(-\frac{t}{\Lambda}\right) \qquad (1)$$

où Λ est le libre parcours moyen de diffusion inélastique défini dans le chapitre V.

L'intensité diffusée I_n vaut :

$$I_n = I_T.P_n \qquad (2)$$

soit

$$I_n = I_T \frac{1}{n!}\left(\frac{t}{\Lambda}\right)^n exp\left(-\frac{t}{\Lambda}\right) \qquad (3)$$

où I_T est l'intensité totale, intégrée sur tout le spectre.

Le terme n = 0 correspond à l'absence de diffusion et s'identifie par conséquent à l'intégrale du pic sans perte I_0 :

$$I_0 = I_T.exp\left(-\frac{t}{\Lambda}\right) \qquad (4)$$

L'épaisseur peut alors être déterminée par la relation :

$$\boxed{\frac{t}{\Lambda} = ln\frac{I_T}{I_0}} \qquad (5)$$

Le logiciel EL/P détermine le rapport des intensités intégrées sur tout le spectre et sous le pic sans perte, et déduit une valeur de t/Λ par la relation (5).

A.2.4 - DECONVOLUTIONS

Les traitements de déconvolution ont pour but de s'affranchir des effets liés à la diffusion multiple. Il est possible de déconvoluer la diffusion multiple aussi bien au niveau des seuils d'ionisation que dans la région des pertes faibles. Dans les deux cas, la méthode utilisée, dont le principe est exposé ci dessous, est différente.

A.2.4.1 - Déconvolution des pertes faibles par la méthode "Fourier-Log"

[EGERTON 1986]

Le but de ce traitement est de séparer la contribution de diffusion simple ($S(E)$ définie ci-dessous) du reste du spectre.

Si l'on considère les événements de diffusion indépendants, l'intensité intégrale I_n d'une diffusion d'ordre n peut s'exprimer par la relation (3).

Le spectre de pertes faibles se décompose en plusieurs contributions : pic sans perte (ordre 0), diffusion d'ordre 1, diffusion d'ordre deux, ...diffusion d'ordre n...

♦ La distribution d'intensité du pic sans perte est :

$$Z(E) = I_0.R(E) \tag{6}$$

où $R(E)$ est la fonction de résolution expérimentale, normée à l'unité et de largeur à mi-hauteur équivalente à la résolution en énergie ΔE.

♦ La diffusion simple, d'ordre 1, est caractérisée par une distribution d'intensité $S(E)$, élargie par la résolution $R(E)$ dans le spectre expérimental $J(E)$. La distribution d'intensité expérimentale de la diffusion simple vaut donc :

$$J^1(E) = R(E) \otimes S(E) \tag{7}$$

♦ La double diffusion résulte de l'auto-convolution de la diffusion simple, sa dépendance en énergie est donc de la forme $S(E) \otimes S(E)$. L'intensité intégrale I_2 déduite de cette convolution vaut $I_1^2 = I_0^2\left(\frac{t}{\Lambda}\right)^2$, alors que la relation (3) donne $I_2 = \frac{1}{2!}I_0\left(\frac{t}{\Lambda}\right)^2$.

La distribution d'intensité de la diffusion d'ordre deux est donc :

$$D(E) = S(E) \otimes S(E) / (2!I_0)$$

et l'élargissement expérimental transforme cette fonction en :

$$J^2(E) = R(E) \otimes S(E) \otimes S(E) / (2!I_0) \qquad (8)$$

♦ Un raisonnement analogue mène à l'expression suivante pour la distribution d'intensité expérimentale de la diffusion d'ordre trois :

$$J^3(E) = R(E) \otimes S(E) \otimes S(E) \otimes S(E) / (3!I_0^2) \qquad (9)$$

♦ Le spectre expérimental total $J(E)$ s'exprime comme la somme des termes relatifs aux différentes contributions :

$$J(E) = Z(E) + J^1(E) + J^2(E) + J^3(E) + \ldots$$

Soit, en remplaçant chaque terme par son expression (5-8) :

$$\begin{aligned} J(E) &= R(E) \otimes [I_0\delta(E) + S(E) + D(E) + T(E) + \ldots] \\ &= Z(E) \otimes [\delta(E) + S(E) / I_0 + S(E) \otimes S(E) / (2!I_0) \\ &\qquad + S(E) \otimes S(E) \otimes S(E) / (3!I_0^2) + \ldots] \qquad (10) \end{aligned}$$

avec $\delta(E)$: fonction delta normée à l'unité.

Si l'on applique la transformée de Fourier (notée TF) à l'expression (9), les produits de convolution deviennent des produits simples et l'on obtient :

$$\begin{aligned} TF[J(E)] &= TF[Z(E)] \{1 + TF[S(E)] / I_0 \\ &\qquad + (TF[S(E)])^2 / (2!I_0) \\ &\qquad + (TF[S(E)])^3 / (3!I_0^2) + \ldots\} \\ &= TF[Z(E)] \exp\{TF[S(E)] / I_0\} \qquad (11) \end{aligned}$$

Soit :

$$TF[S(E)] = I_0 \ln\{TF[J(E)] / TF[Z(E)]\} \qquad (12)$$

La contribution de la diffusion simple s'obtient en prenant la transformée de Fourier inverse de l'expression (11).

A.2.4.2 - Déconvolution du seuil d'ionisation par la méthode "Fourier-Ratio"

Le but de ce traitement est d'éliminer la contribution des pertes faibles au niveau des seuils d'ionisation. La mise en oeuvre de ce calcul nécessite d'enregistrer le seuil d'ionisation et les pertes faibles, dans des conditions les plus proches possibles.

Si l'on convient d'appeler $P(E)$ la distribution d'intensité, ou section efficace, correspondant aux pertes faibles et $V(E)$ celle du seuil d'ionisation, le signal effectivement enregistré au niveau du seuil $U(E)$ résulte de la convolution des deux phénomènes et s'écrit :

$$U(E) = V(E) \otimes P(E) \tag{13}$$

La transformée de Fourier de cette expression donne :

$$TF[U(E)] = TF[V(E)].TF[P(E)] \tag{14}$$

A partir du spectre de pertes faibles, il est aisé d'obtenir $TF[P(E)]$.

En divisant l'expression (13) par cette fonction, on obtient directement $TF[V(E)]$.

Il reste ensuite à appliquer la transformée de Fourier inverse pour obtenir la contribution du processus d'ionisation à la distribution d'intensité enregistrée dans la région du seuil.

REFERENCE

R.F. Egerton
"Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope"
Plenum Press, NewYork (1986)

CONSTANTES PHYSIQUES

Symbole	Désignation	Valeur
e	Charge de l'électron	$1{,}60219.10^{-19}$ C
ε_0	Permittivité du vide	$10^7/4\pi c^2$ (SI)
m_0	Masse de l'électron au repos	$9{,}10956.10^{-31}$ kg
$\overline{h}$	$= h/2\pi$	$1{,}05459.10^{-34}$ Js
h	Constante de Planck	$6{,}62620.10^{-34}$ Js
a_0	Rayon de Bohr	$5{,}29177.10^{-11}$ m
c	Vitesse de la lumière dans le vide	$2{,}997925.10^{8}$ ms^{-1}

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur MANSOT, Professeur, Faculté des Sciences Exactées & Naturelles Poitre-à-Pitre,
Monsieur MORNIROLI, Professeur, Universitté de Lille 1.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle BOZZOLO Nathalie

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :
"Contribution de la microscopie électronique en transmission à la caractérisation du diamant CVD."

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **7 Octobre 1996**
Le Président de l'I.N.P.L.,
M. LUCIUS

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE NANCY

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

TEL. 33/83.59.59.59
FAX. 33/83.59.59.55

ABSTRACT

This work deals with the crystalline quality characterisation of MPCVD diamond films synthesized on single-crystalline silicon. We study particularly, by use of TEM and EELS techniques, the spatial distribution of planar defects (stacking faults, twins and microtwins) in the crystals constituting the films, as well as their effects on electron diffraction pattern and on EELS spectra.

Thin foils are carefully prepared. Irradiation damages are highlighted in the case of ion-milled samples.

The observation of films with different microstructures allows to determine the conditions for planar defects elimination.

There is a relationship between the presence of planar defects and the type of face defining the crystals. We have verified this relationship for different crystalline morphologies. It induces a correlation between the spatial distribution of defects and the microstructural evolution during growth. Planar defects only appear during growth along {111} faces. <100> textured films, the surface of which is mainly contituted by {100} facets, present a higher quality than other textures. This trend is all the more strong that films are thicker. The higher crystalline quality that we have observed correspond to highly oriented films on Si(100), where planar defects disappear inside crystals, above a critical thickness. That critical thickness correspond to the growth step at which {100} external facets join.

This study led us to make a simulation program for diffraction patterns. The presence of planar defects induces specific effects on diffraction patterns, which can be simulated with this program. We use these effects to localise defects.

We show by EELS that planar defects modify the electronic state distribution in diamond.

RESUME

Nos travaux se situent dans le contexte de la caractérisation de la qualité cristalline des films de diamant élaborés par MPCVD sur silicium monocristallin. Nous étudions plus particulièrement, par MET et EELS, la répartition des défauts plans (fautes d'empilement, joints de macles et micromacles) dans les cristaux constituant les films, ainsi que leurs effets sur les clichés de diffraction électronique et sur les spectres de pertes d'énergie.

Un soin particulier est apporté à la préparation de lames minces. Des dégâts d'irradiation sont mis en évidence et caractérisés dans le cas des lames amincies par bombardement ionique.

L'examen de plusieurs films de microstructures différentes permet de déterminer les conditions d'élimination des défauts plans. Il existe une relation entre la présence défauts plans et le type de faces délimitant les cristaux, que nous avons vérifié pour différentes morphologies cristallines. Cette relation induit une corrélation entre la distribution spatiale des défauts plans et l'évolution de la microstructure en cours de croissance. Les défauts plans se forment uniquement au cours de la croissance suivant les faces {111}. Les films texturés <100> dont la surface est majoritairement constituée de facettes {100} présentent une qualité cristalline supérieure à toute autre texture. Cette tendance est d'autant plus marquée que l'épaisseur des films considérés est importante. La qualité cristalline la plus élevée que nous ayons observée correspond aux films hautement orientés sur Si(100) pour lesquelles les défauts plans disparaissent totalement des cristaux à partir d'une certaine épaisseur. Cette épaisseur critique correspond au moment où les faces {100} externes se sont rejointes en cours de croissance.

Cette étude nous a conduit à concevoir un programme de simulation des clichés de diffraction. La présence de défauts plans induit des effets spécifiques sur les clichés de diffraction électronique, qui peuvent être simulés grâce à ce programme, et qui sont mis à profit pour localiser des défauts.

Une modification de la structure de bande du diamant liée à la présence des défauts est mise en évidence par EELS.