



HAL
open science

**Caractérisations morphologiques, chimiques, et
structurales de cristaux et films de diamant élaborés par
un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté
par plasma micro-onde**

Silvère Barrat

► **To cite this version:**

Silvère Barrat. Caractérisations morphologiques, chimiques, et structurales de cristaux et films de diamant élaborés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994. Français. NNT : 1994INPL034N . tel-01751275

HAL Id: tel-01751275

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751275>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

9u INPL 034N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE, CHIMIQUE, ET STRUCTURALE
DE CRISTAUX ET FILMS DE DIAMANT ELABORES PAR UN PROCEDE DE
DEPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA MICRO-ONDE

THESE

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

Présentée 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)

par

Silvère BARRAT

Soutenue publiquement le 24 Février 1994 devant la commission d'examen

JURY

| | | |
|------------------------|----------------|---------------|
| Monsieur le Professeur | G. BECK | Président |
| Monsieur le Professeur | G. DEMAZEAU | } Rapporteurs |
| Monsieur | F. LENORMAND | |
| M | . BAUER-GROSSE | } Examineurs |
| M | . BERGMANN | |
| M | . MICHEL | |



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 1994 BARRAT, S.

CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE, CHIMIQUE, ET STRUCTURALE
DE CRISTAUX ET FILMS DE DIAMANT ELABORES PAR UN PROCEDE DE
DEPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA MICRO-ONDE

THESE

Présentée 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)

par

Silvère BARRAT

Soutenue publiquement le 24 Février 1994 devant la commission d'examen

JURY

| | | |
|------------------------|-----------------|---------------|
| Monsieur le Professeur | G. BECK | Président |
| Monsieur le Professeur | G. DEMAZEAU | } Rapporteurs |
| Monsieur | F. LENORMAND | |
| Madame le Professeur | E. BAUER-GROSSE | } Examineurs |
| Monsieur | E. BERGMANN | |
| Monsieur | H. MICHEL | |

**A mon fils
A ma femme
A mes parents**

AVANT-PROPOS

L'étude présentée dans ce mémoire a été réalisée au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA CNRS 1402) de l'Ecole des Mines de Nancy, dirigé par Monsieur le Professeur **M. Gantois** à qui j'exprime ma gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire.

Qu'il me soit permis d'exprimer également ma profonde reconnaissance à Monsieur **G. Beck**, Directeur de Recherche, pour le grand intérêt qu'il a porté à la réalisation de nos travaux, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur **G. Demazeau** et Monsieur **F. Lenormand**, Chargé de Recherche, d'avoir consacré une partie de leur temps à l'examen de ce travail, et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur **E. Bergmann**, chef de service de la division *protection contre l'usure* chez Balzers, qui a accepté d'examiner ce travail, et s'est spécialement déplacé pour assister à cette thèse.

Madame le Professeur **E. Bauer-Grosse** a assuré la direction de ma thèse. Je tiens à la remercier tout spécialement pour son soutien durant ces trois années. Par son expérience et sa compétence, elle a su me guider et me conseiller, et a en particulier largement contribué à la rédaction de ce mémoire.

Je remercie Monsieur **H. Michel**, qui a suivi avec intérêt, en collaboration avec Madame le Professeur E. Bauer-Grosse, le déroulement de cette étude, et a activement participé à la correction de ce mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'équipe *diamant* du laboratoire. Une grande partie de cette étude doit beaucoup à Monsieur **I. Dieguez**, qui a réalisé les élaborations, et dont le sens pratique a largement contribué à l'optimisation du réacteur de dépôt. L'intégration récente de **N. Bozzolo** dans l'équipe, nous a permis d'avoir un regard neuf sur notre recherche, et une partie des caractérisations microstructurales de ce présent travail est le reflet de la compétence qu'elle a rapidement acquise en microscopie électronique à transmission. Qu'ils soient assurés tous les deux de ma profonde reconnaissance.

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

à Monsieur **P. Pigeat**, Chargé de Recherche, qui a largement contribué à la réalisation du système de mesure de température, et a assuré la modélisation des courbes pyrométriques.

à Monsieur **A. Pianelli**, Directeur de Recherche, et Monsieur **M. Zandona**, Ingénieur de Recherche, dont la gentillesse, la compétence, et la disponibilité nous ont permis de mener à bien les analyses de texture par diffraction des rayons X.

à Monsieur le Professeur **J.P. Michel** et à Monsieur **A. Jacques**, Chargé de Recherche du Laboratoire de Métallurgie Physique et Science des Matériaux (URA CNRS 155), qui, par leur disponibilité et leur pédagogie, ont su me conseiller pour l'interprétation de certaines études microstructurales.

à Monsieur **J.P. Prelot**, Assistant Ingénieur au L.S.G.S, qui a monté le réacteur et en a supervisé les différentes modifications.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du Laboratoire et des services annexes de l'Ecole des Mines qui, par leur aide, ont participé au bon déroulement de cette étude.

Je tiens enfin à saluer tous mes collègues et amis des trois Laboratoires de l'Ecole des Mines qui, souvent sans le savoir, m'ont soutenu et conseillé dans les moments difficiles. Dans ce sens, il participe également à l'accomplissement de ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| AVANT-PROPOS | 1 |
| SOMMAIRE | 3 |
| INTRODUCTION GENERALE | 8 |
| I. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE | |
| I.1. Le diamant : matériau stratégique..... | 11 |
| I.2. La synthèse du diamant..... | 11 |
| I.2.1. Synthèse dans des conditions de stabilité thermodynamique..... | 11 |
| I.2.2. Synthèse dans des conditions métastables..... | 12 |
| I.2.2.1. Historique..... | 12 |
| I.2.2.2. Principe..... | 14 |
| I.2.2.3. Mécanismes de croissance à l'échelle atomique du diamant CVD..... | 16 |
| I.2.2.4. Germination hétérogène : effet du substrat..... | 17 |
| I.2.2.5. Principales techniques de synthèse..... | 19 |
| I.3. Les applications du diamant CVD..... | 21 |
| I.3.1. Les applications optiques..... | 22 |
| I.3.2. Les applications électroniques..... | 23 |
| I.3.3. Les applications mécaniques..... | 24 |
| I.4. Les critères de qualité du diamant CVD..... | 26 |
| I.4.1. Le critère chimique..... | 26 |
| I.4.2. Le critère structural..... | 27 |
| I.4.3. Le critère mécanique..... | 27 |
| I.5. Les objectifs de l'étude..... | 27 |
| I.5.1. Elaboration de films de diamant et caractérisation..... | 27 |
| I.5.1.1. Caractérisation morphologique..... | 28 |
| I.5.1.2. Caractérisation structurale..... | 29 |
| I.5.1.3. Caractérisation chimique..... | 30 |
| I.5.2. Choix et conception d'un système d'élaboration..... | 32 |
| I.5.3. Choix du substrat..... | 32 |
| Références bibliographiques..... | 34 |
| II. CONCEPTION ET OPTIMISATION D'UN SYSTEME D'ELABORATION DE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA MICRO-ONDE | |
| II.1. Conception du système d'élaboration..... | 43 |
| II.1.1. L'enceinte réactionnelle..... | 43 |
| II.1.2. Conditions d'obtention du diamant dans le réacteur..... | 44 |
| II.1.3. L'ensemble porte-substrat/substrat..... | 44 |
| II.1.3.1. Procédure d'initiation de la décharge micro-onde..... | 45 |
| II.1.3.2. Procédure d'arrêt des élaborations..... | 45 |
| II.1.3.3. Limitations dues à la configuration de l'ensemble porte-substrat/substrat..... | 46 |
| II.2. Optimisation des conditions de synthèse..... | 47 |
| II.2.1. L'ensemble porte-substrat/substrat..... | 47 |

| | |
|---|----|
| II.2.2. Conditions d'obtention du diamant et performances | 47 |
| II.2.3. Mesure de la température du substrat | 48 |
| II.2.3.1. Introduction..... | 48 |
| II.2.3.2. Cas de l'élaboration de cristaux isolés | 48 |
| II.2.3.3. Cas de l'élaboration de films..... | 50 |
| Références bibliographiques..... | 51 |

III. ELABORATION ET CARACTERISATION DE CRISTAUX DE DIAMANT

| | |
|--|----|
| III.1. Introduction bibliographique | 52 |
| III.2. Etude qualitative de la morphologie et de la qualité des cristaux de diamant..... | 55 |
| III.2.1. Gamme de qualité du diamant élaboré au laboratoire..... | 55 |
| III.2.2. Effet de la composition du gaz plasmagène..... | 55 |
| III.2.2.1. Influence de la teneur en méthane | 56 |
| III.2.2.2. Influence de la teneur en oxygène..... | 57 |
| III.2.2.3. Influence de la teneur en argon | 59 |
| III.2.3. Effet couplé de la température et de l'hétérogénéité du plasma..... | 60 |
| III.2.4. Conclusions..... | 61 |
| III.3. Etude quantitative de la morphologie des cristaux de diamant..... | 62 |
| III.3.1. Introduction..... | 62 |
| III.3.2. Evolution morphométrique des particules monocristallines..... | 64 |
| III.3.2.1. Mesure du paramètre de croissance α_P | 64 |
| III.3.2.2. Conditions expérimentales | 65 |
| III.3.2.3. Résultats | 66 |
| III.3.3. Evolution morphologique des particules multimaclées | 67 |
| III.3.3.1. Précambule..... | 67 |
| III.3.3.2. Cas des bicristaux | 68 |
| III.3.3.3. Cas du polyèdre décaèdre de Wulff..... | 68 |
| III.3.3.4. Cas de l'icosaèdre..... | 69 |
| III.3.4. Conclusions..... | 69 |
| III.4. Etude de la densité des particules | 70 |
| III.4.1. Introduction..... | 70 |
| III.4.2. Etude de la densité de germes sur substrats peu fautés | 73 |
| III.4.2.1. Evolution de ρ_g en fonction de la teneur en méthane et de la température | 73 |
| III.4.2.2. Evolution de ρ_g en fonction de la cristallographie de surface du substrat | 73 |
| III.4.3. Influence sur ρ_g du prétraitement du substrat par des particules abrasives | 75 |
| III.4.4. Conclusions..... | 78 |
| III.5. Conclusions générales..... | 78 |
| Références bibliographiques..... | 80 |

IV. ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE DIAMANT

| | |
|---|----|
| IV.1. Introduction bibliographique | 87 |
| IV.1.1. Mode de croissance des films de diamant | 87 |
| IV.1.2. Qualité chimique des films de diamant..... | 87 |
| IV.1.3. Morphologie des films de diamant..... | 87 |
| IV.1.4. Qualité structurale des films de diamant..... | 88 |
| IV.1.5. Vers l'élaboration de films de diamant monocristallins..... | 92 |
| IV.2. Nature des films élaborés au laboratoire..... | 96 |

| | |
|---|---------|
| IV.3. Dépôts sous plasma hétérogène | 97 |
| IV.3.1. Objectifs | 97 |
| IV.3.2. Conditions d'élaboration | 97 |
| IV.3.3. Effets de la teneur en méthane | 98 |
| IV.3.4. Effets des gradients de température et d'hétérogénéité du plasma | 99 |
| IV.3.5. Etude des zones microfautées | 100 |
| IV.3.6. Etude des particules multimaclées | 101 |
| IV.3.7. Conclusions | 102 |
| IV.4. Dépôts sous plasma homogène | 103 |
| IV.4.1. Objectifs | 103 |
| IV.4.2. Approche théorique | 104 |
| IV.4.3. Approche expérimentale | 105 |
| IV.4.4. Elaboration de films avec axe de fibre proche $\langle 001 \rangle$ | 107 |
| IV.4.4.1. Conditions d'élaboration | 107 |
| IV.4.4.2. Caractérisation morphologique des films | 107 |
| IV.4.4.3. Caractérisation structurale par analyse de texture | 110 |
| IV.4.4.4. Caractérisation microstructurale par MET | 111 |
| IV.4.4.5. Conclusions | 112 |
| IV.4.5. Elaboration de films avec axe de fibre proche $\langle 111 \rangle$ | 113 |
| IV.4.5.1. Conditions d'élaboration | 113 |
| IV.4.5.2. Caractérisation morphologique | 114 |
| IV.4.5.3. Caractérisation structurale par analyse de texture | 115 |
| IV.4.5.4. Conclusions | 116 |
| IV.5. Conclusions et perspectives | 116 |
| Références bibliographiques | 120 |
| CONCLUSION GENERALE | 125 |

ANNEXE 1 : PROPRIETES DU DIAMANT

| | |
|--|-----|
| I. Structure | 129 |
| II. Propriétés thermiques | 130 |
| III. Propriétés mécaniques | 130 |
| IV. Propriétés électroniques et optiques | 131 |
| Références bibliographiques | 133 |

ANNEXE 2 : LES TECHNIQUES DE SYNTHESE

| | |
|---|-----|
| I. Techniques CVD | 134 |
| I.1. Techniques CVD à moyenne pression | 134 |
| I.1.1. Filament chaud (HFCVD et EACVD) | 134 |
| I.1.2. Plasma radiofréquence (RFCVD) | 135 |
| I.1.3. Plasma micro-onde (MPCVD) | 135 |
| I.1.4. Plasma par décharge en courant continu (DC-CVD) | 137 |
| I.1.5. Plasma par faisceau photonique (Laser CVD) | 137 |
| I.2. Techniques CVD à basse pression : plasma micro-onde mode ECR | 138 |
| I.3. Techniques CVD à haute pression | 139 |
| I.3.1. Chalumeau oxyacétylénique | 139 |
| I.3.2. Torche plasma micro-onde | 139 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| I.3.3. Plasma RF thermique | 140 |
| I.3.4. Plasma d'arc | 140 |
| II. Techniques PVD | 141 |
| Références bibliographiques | 143 |

ANNEXE 3 : LES PLASMAS FROIDS

| | |
|---|-----|
| I. Généralités | 148 |
| I.1. Effet du champ électrique | 149 |
| I.2. Effet de la fréquence d'excitation | 149 |
| I.3. Effet de la pression | 150 |
| I.4. Effet de la nature des gaz : chimie des plasmas | 150 |
| II. Cas de plasmas utilisés pour la synthèse de diamant CVD | 152 |
| II.1. Introduction | 152 |
| II.2. Effet de l'hydrocarbure : nature des précurseurs | 153 |
| II.3. Effet de l'oxygène | 155 |
| II.4. Effet des gaz rares | 156 |
| Références bibliographiques | 157 |

ANNEXE 4 : LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

| | |
|--|-----|
| I. Spectroscopie Raman | 160 |
| I.1. Principe | 160 |
| I.2. Spectroscopie Raman des composés carbonés | 161 |
| I.2.1. Cas du diamant | 162 |
| I.2.2. Cas du graphite | 163 |
| I.2.3. Cas du carbone sp ² désordonné | 163 |
| I.3. Effet des conditions d'analyse | 164 |
| II. Microscopie électronique à transmission | 165 |
| II.1. Principe | 165 |
| II.2. Application à l'étude des défauts structuraux du diamant | 165 |
| II.2.1. Rappels | 165 |
| II.2.1.1. Défauts bidimensionnels | 166 |
| II.2.1.2. Interactions entre les défauts | 168 |
| II.2.2. La microscopie électronique conventionnelle | 168 |
| II.2.3. La microscopie à haute résolution | 171 |
| II.3. Préparation des lames minces | 172 |
| III. Analyse de texture par diffraction des rayons X | 173 |
| III.1. Principe | 173 |
| III.2. Conditions d'analyse des échantillons | 175 |
| Références bibliographiques | 177 |

ANNEXE 5 : MESURE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT

| | |
|---|-----|
| I. Introduction | 181 |
| II. Principe de la mesure de température par pyrométrie | 181 |
| III. Cas de l'élaboration de cristaux isolés | 183 |

| | |
|---|-----|
| IV. Cas de l'élaboration de films | 183 |
| Références bibliographiques | 189 |

ANNEXE 6 : RELATIONS CINETIQUE-MORPHOLOGIE

| | |
|--|-----|
| I. Détermination des domaines de croissance | 190 |
| I.1. Introduction | 190 |
| I.2. Croissance homothétique sans face privilégiée | 191 |
| I.3. Croissance rapide vers une morphologie limite | 191 |
| I.4. Croissance homothétique avec faces privilégiées | 192 |
| I.5. Conclusions | 192 |
| II. Détermination expérimentale du rapport α | 193 |
| II.1. Introduction | 193 |
| II.2. Expression de α pour un cuboctaèdre quelconque | 193 |
| II.3. Expression de α pour un cuboctaèdre orienté $\langle 001 \rangle$ | 195 |
| III. Détermination de la direction $\vec{d}_{v \max}$ | 195 |
| III.1. Introduction | 195 |
| III.2. Cas où $1,5 < \alpha < 3$: cuboctaèdre à faces $\{111\}$ hexagonales | 196 |
| III.3. Cas où $1 < \alpha < 1,5$: cuboctaèdre à faces $\{111\}$ triangulaires | 198 |
| Références bibliographiques | 201 |

ANNEXE 7 : CONSTRUCTION DES PARTICULES MULTIMACLEES

| | |
|--|-----|
| I. Introduction | 202 |
| II. Construction de polyèdre décaèdre de Wulff | 202 |
| III. Construction de l'icosaèdre | 203 |
| IV. Origine des particules multimaclées | 203 |
| Références bibliographiques | 205 |

INTRODUCTION GENERALE

Compte tenu des propriétés physico-chimiques exceptionnelles du diamant, ses applications potentielles en tant que céramique se sont naturellement dessinées. Leur réel développement, limité par le coût prohibitif du diamant naturel, s'est réalisé dans le domaine de la mécanique, grâce à l'élaboration du diamant dans des conditions de stabilité thermodynamique (procédés hautes températures et hautes pressions HP/HT). Des limitations inhérentes à ce procédé, telles que la faible taille des cristaux, ou l'impossibilité d'obtenir des films, n'ont pas permis le développement des applications thermiques, optiques et électroniques.

La possibilité de synthétiser du diamant dans des conditions métastables ne nécessitant pas des températures et des pressions trop importantes, a relancé l'intérêt pour l'élaboration du diamant, et en particulier la formation de films. A partir des années 1960, un nombre très important d'équipes de recherche, dont une majorité aux Etats-Unis, au Japon, et en Union Soviétique, ont mis au point différents procédés d'élaboration conduisant à la formation de cristaux de diamant à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, et à des températures inférieures à 1300 K. Ces synthèses se sont initialement réalisées sur des substrats de diamant naturel, puis sur des substrats non-diamant tels que les métaux de transition ou les semi-conducteurs. Ces techniques utilisent essentiellement le dépôt chimique en phase vapeur (techniques CVD). Elles sont souvent assistées par un système complémentaire, qui augmente la réactivité du milieu réactionnel.

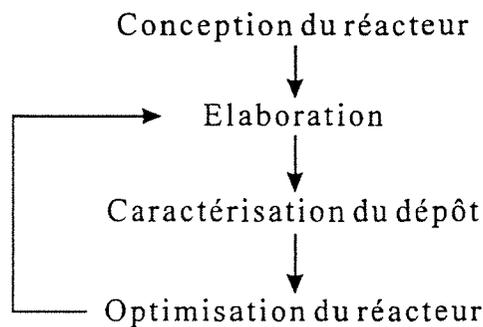
L'optimisation constante de ces procédés d'élaboration, la caractérisation des dépôts obtenus, et une meilleure connaissance des mécanismes de construction du diamant, ont permis d'améliorer notablement son rendement de formation aux dépens des autres phases carbonées, sa vitesse de dépôt, et de commencer à contrôler la morphologie des cristaux en fonction des conditions d'élaboration. Enfin, le contrôle de la densité de germes, par un prétraitement des substrats non-diamant, a conduit à la formation de films de diamant polycristallins, qui peuvent convenir à certaines applications.

Durant ces dix dernières années, l'élaboration du diamant dans des conditions métastables s'est développée au sein de la Communauté européenne. Bien qu'un retard subsiste par rapport aux Etats-Unis et au Japon, les équipes européennes poursuivent leurs efforts pour rester compétitives dans la recherche de revêtements de bonne qualité, compatibles avec la plupart des applications. Pour tirer parti des propriétés les plus intéressantes du diamant, telles que la transparence optique, la conductivité thermique, ou son caractère semi-conducteur extrinsèque, l'obtention de films de diamant pratiquement monocristallins sur substrats non-diamant est un objectif principal. Actuellement, cet objectif reste un challenge à long terme, compte tenu des nombreux problèmes liés au mode d'élaboration de films de diamant CVD, qui pour certains, seront abordés dans le cadre de ce travail.

Ce présent mémoire est le résultat de la fusion de travaux de natures différentes menés en parallèle, et que nous avons voulu approximativement équilibrés :

- Un travail expérimental d'élaboration et de caractérisation du diamant CVD.
- Un travail de synthèse bibliographique.

Nous avons choisi d'élaborer du diamant par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (procédé MPCVD), pour plusieurs raisons liées au procédé lui-même que nous évoquons à la fin du chapitre I. A partir des principales techniques de caractérisation disponibles au laboratoire, ou accessibles par le biais de collaborations, nous avons voulu caractériser la qualité chimique, la morphologie et la microstructure des dépôts. Cette caractérisation nous a permis de déterminer le domaine de fonctionnement du réacteur, et surtout de l'optimiser pour améliorer la qualité globale des revêtements :



Le chapitre II. de ce mémoire reporte la conception du réacteur MPCVD, puis expose les modifications successivement réalisées sur celui-ci, en particulier son asservissement pour les synthèses de longue durée, et l'optimisation du porte-substrat. Les chapitres III. et IV. reportent les différentes caractérisations menées sur ces dépôts, et les conséquences d'une optimisation du procédé d'élaboration.

Dans le chapitre III., nous nous sommes plus particulièrement attachés à caractériser la qualité chimique, la morphologie, et la densité des particules de diamant isolées élaborées sur des substrats de silicium monocristallin. Ces descriptions ont été réalisées en fonction des principaux paramètres d'élaboration que sont la composition du mélange plasmagène, la densité du plasma, la température du substrat, ainsi que son état de surface.

Le chapitre IV. expose les différentes caractérisations morphologiques, chimiques, et microstructurales de films de diamant élaborés dans les mêmes conditions que pour les particules isolées. De ce fait, nous avons pu étendre les caractérisations chimiques réalisées dans le chapitre III., et compléter les observations morphologiques par une caractérisation microstructurale des

particules constituant le film en utilisant la microscopie électronique à transmission. De la même façon, à partir des études quantitatives de la morphologie des particules isolées développées dans le chapitre III., et en reprenant un modèle de croissance cristalline décrit dans la littérature, nous avons tenté de quantifier la croissance de films de diamant, et d'en déduire les conditions d'élaboration optimales, qui limitent la formation des défauts structuraux.

Parallèlement, nous avons réalisé une synthèse bibliographique, qui a constitué la base de ce travail expérimental, et à laquelle nous avons fait appel pour l'interprétation de nos résultats. Le volume très important et toujours croissant de travaux relatifs au diamant CVD, présente l'avantage d'être une source inépuisable d'informations pouvant répondre à la plupart des problèmes survenant lors des étapes d'élaboration et de caractérisation du matériau. Ce volume considérable d'informations constitue cependant un handicap, puisque aucune synthèse bibliographique ne pourra être parfaitement exhaustive, et que pour chaque problème particulier, on pourra généralement trouver plusieurs explications qui s'opposent.

Chacun des chapitres comprend un ou plusieurs paragraphes bibliographiques, qui résument les travaux les plus significatifs. Afin de ne pas alourdir la lecture de ce mémoire, plusieurs types d'annexes sont proposés, et portent sur des développements bibliographiques plus complets venant soutenir le texte principal, sur la description du modèle utilisé pour la pyrométrie, et sur le détail des calculs géométriques qui nous ont été nécessaires dans le cadre de cette étude.

CHAPITRE I

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

I.1. LE DIAMANT : MATERIAU STRATEGIQUE

Depuis des siècles, le diamant attire l'attention et la convoitise des hommes, pour des raisons qui se modifient sensiblement selon l'époque. Il a toujours été considéré comme synonyme de rareté, de pureté et encore de nos jours, défini comme un matériau inaltérable avec le temps, et cela quel que soit son environnement. L'évolution scientifique a permis de démystifier quelque peu cette vue, en classant le diamant au même niveau que les autres composés cristallins, et en y associant un corps pur simple : le carbone, et a permis de mettre en évidence tout en jeu de propriétés exceptionnelles.

Le diamant est un matériau exceptionnel à double titre, puisqu'il possède des propriétés physico-chimiques exceptionnelles (propriétés détaillées en annexe 1), et propose une combinaison de ces propriétés rarement égalée. A titre d'exemple, il est à la fois très bon conducteur thermique et isolant électrique. La technologie actuelle est demandeuse de nouveaux matériaux, associés à des caractéristiques physiques très élevées. A ce titre, le diamant peut être un matériau de choix car il possède la plus grande dureté connue, il a la conductivité thermique la plus élevée à température ambiante, il résiste à la chaleur, aux acides et aux radiations. Il est également transparent dans les domaines spectraux du visible et de l'infrarouge. Enfin, il constitue un matériau idéal dans le domaine de l'électronique, puisqu'il est susceptible de devenir semi-conducteur par un dopage approprié, avec des caractéristiques électriques largement supérieures au silicium (voir paragraphe I.3.)

Pour toutes ces raisons, et du fait de la rareté du diamant naturel, les hommes ont tenté de synthétiser du diamant. Depuis le début du XXe siècle et jusqu'à maintenant, des techniques de synthèses ont été développées et optimisées afin de produire un matériau de meilleure qualité. Un des grands challenges de ces prochaines années reste de pouvoir parfaitement contrôler ces élaborations, et d'approcher les propriétés du diamant naturel.

I.2. LA SYNTHÈSE DU DIAMANT

I.2.1. Synthèse dans des conditions de stabilité thermodynamique

Bien que les premières synthèses de diamant, réalisées à haute température et haute pression, aient été attribuées à Hannay en 1880 (procédé HP/HT), celles-ci ont été développées par *General Electric*, *Carborundum* et *Norton* dès 1947^(1,87) à partir du diagramme de phase du carbone établi par Bundy (fig. I.1.), et des expérimentations réalisées sur l'effet bénéfique de certains métaux agissant comme solvant. Sur ce diagramme, on peut noter plusieurs domaines limités par des lignes continues. Pour chacun de ces domaines, une forme du carbone est dite stable, c'est-à-dire qu'elle possède une énergie libre minimale. A ce propos, Bundy prédit une forme métallique du carbone (notée C-3) existant à une pression supérieure à 60 GPa qui n'a pas été mise en évidence à ce jour.

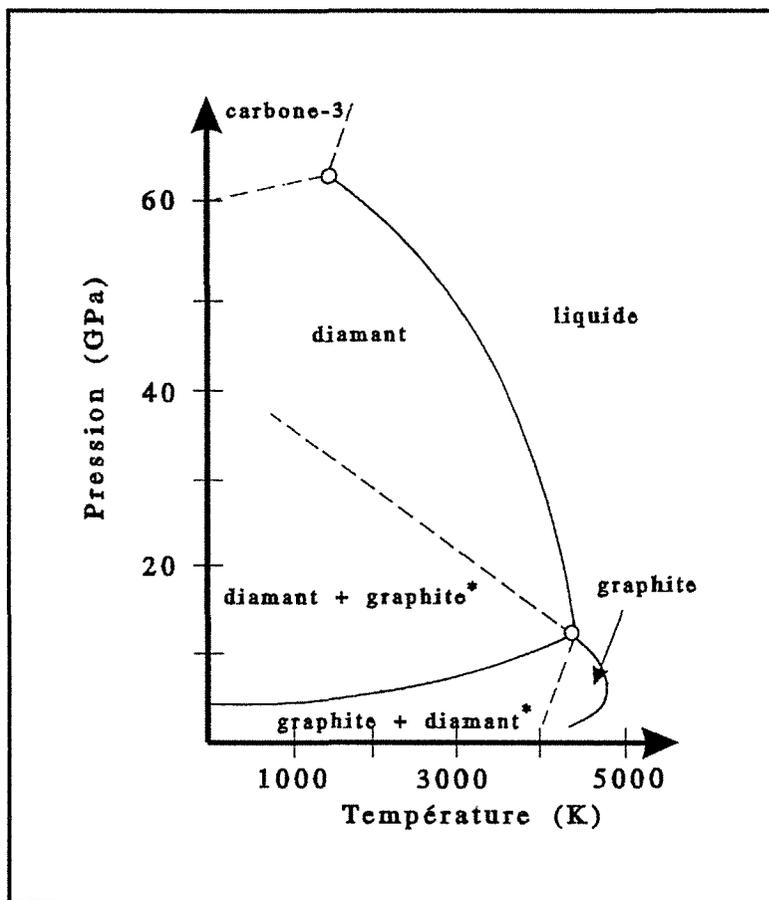


Figure I.1.⁽²⁾
Diagramme d'équilibre du carbone
(*): phases métastables.

La formation du diamant à partir du graphite dans des conditions thermodynamiques nécessite de hautes températures et de hautes pressions (typiquement 1500 K et 40 GPa). L'utilisation d'un flux métallique tel que le fer ou le nickel qui agit comme solvant, permet d'abaisser notablement les conditions de pression. Classiquement, on pourra travailler à une température d'environ 1500 K, sous une pression de 6 GPa. Cette technique a l'inconvénient majeur de produire des cristaux de diamant pollués par le solvant métallique. Néanmoins, la vitesse de croissance est très importante (supérieure à 1 mm/h), et il est donc possible d'obtenir des grains de diamant de taille relativement importante (jusqu'à 5 mm). Une autre technique dite dynamique, consiste à générer une onde de choc à l'aide d'explosifs et à transformer directement le graphite en diamant. La vitesse de transformation est importante, et on obtient une poudre fine constituée de grains d'un diamètre inférieur à 2 μm .

Ces techniques HP/HT particulièrement étudiées⁽²⁾ sont génératrices de 80% de la production de diamant, dont les applications couvrent les domaines du polissage, du broyage ou les revêtements d'outils de coupe, c'est-à-dire des applications essentiellement mécaniques. Ainsi, depuis la mise au point du procédé HP/HT, la production de diamant synthétique a été évaluée à 250 millions de carats par an en moyenne, c'est-à-dire 50 tonnes annuelles⁽³⁾. Cependant, l'exploitation optimale des propriétés électroniques et optiques du diamant nécessite la formation de films plus ou moins minces, qui ne peuvent être obtenus ni à partir du diamant naturel, ni des synthèses HP/HT.

I.2.2. Synthèse dans des conditions métastables

Aux domaines de stabilité thermodynamique définis sur la figure I.1. ont été ajoutés des sous-domaines limitant la formation de phases métastables au sein d'une phase stable, en particulier la possibilité de former du diamant dit métastable dans le domaine de stabilité du graphite. C'est sur ce principe que reposent les procédés de synthèses métastables du diamant.

I.2.2.1. Historique

Bien que la volonté de synthétiser du diamant ne soit pas toujours clairement affichée, cette idée a perduré depuis le début du siècle. On peut, pour s'en convaincre, rassembler les différents articles, ouvrages et brevets où il est question de composés carbonés durs, et constater qu'il existe, depuis les premiers travaux réalisés par Von Bolton⁽⁴⁾ en 1911 jusqu'au milieu du siècle, toute une littérature scientifique concernant les formes dérivées du carbone possédant certaines propriétés du diamant et appelées **carbone proche diamant** (DLC pour diamond like carbon) : les carbones amorphes proches diamant (a-C), les carbones amorphes hydrogénés proches diamant (a-C:H), ou encore les composés carbonés réalisés à partir d'un faisceau d'ions carbone (i-C). On peut ainsi recenser une centaine d'articles et environ 70 brevets traitant de ce type de composés et ayant été publiés avant 1975⁽⁵⁾. En dix ans, 365

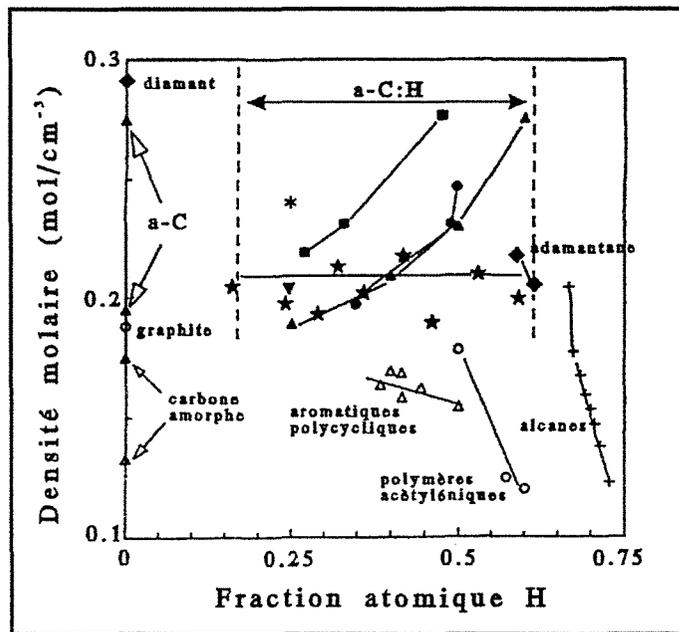


Figure I.2.⁽⁶⁾

Domaines d'existence des composés carbonés en fonction de la fraction atomique d'hydrogène et de la densité molaire.

articles ont été écrits et 125 brevets déposés, témoignant ainsi de l'intérêt croissant de ce type de matériau.

On peut résumer ces différentes études en indiquant que l'objectif principal était généralement d'augmenter la proportion de carbone tétravalent en hybridation sp^3 par rapport aux phases comprenant du carbone dans une autre hybridation (sp^2 ou sp^1), et de maîtriser la quantité d'hydrogène présent dans les composés. Angus⁽⁶⁾ a résumé les différents composés carbonés susceptibles d'être obtenus : la figure I.2. visualise les différents domaines possibles en fonction de la fraction atomique en hydrogène et de la densité molaire du composé. On peut remarquer que les carbones amorphes hydrogénés proches diamant (a-C:H) existent dans un domaine où la fraction atomique en hydrogène évolue approximativement de 0,2 à 0,6 et que, contrairement aux hydrocarbures conventionnels, leur densité molaire augmente lorsque la teneur en hydrogène s'élève. Ce comportement peut être prédit à partir du modèle structural établi par Angus⁽⁶⁾ qui montre que dans un certain domaine de concentration en hydrogène, le rapport $\left(\frac{sp^3}{sp^2}\right)$ s'élève lorsque la teneur en hydrogène augmente. On note que les composés carbonés amorphes proches diamant (a-C) sont complètement différents des précédents puisqu'ils ne possèdent pratiquement pas d'hydrogène, et affichent des densités molaires comprises entre 0,19 et 0,28 mol.cm⁻³. Ils sont principalement constitués de carbone en hybridation sp^3 mais, compte tenu des multiples possibilités d'arrangements tridimensionnels avec un ordre à plus ou moins longue distance, il existe autant de structures que de matériaux synthétisés.

A partir des premiers essais de Von Bolton⁽⁴⁾, Ruff⁽⁷⁾ et Tammann⁽⁸⁾ qui s'étaient avérés non reproductibles, la synthèse de diamant dans des conditions métastables ne débute que vers le milieu du siècle avec les travaux d'équipes soviétiques et américaines.

Les premiers travaux soviétiques dirigés par Deryagin⁽⁹⁻²⁰⁾ et basés sur la décomposition thermique d'un gaz carboné, aboutissent à une croissance de diamant. Cette croissance est en réalité le résultat d'une série de cycles *dépôt/décapage* où le dépôt inévitable de graphite est éliminé par une étape de décapage préférentiel. Par la suite, la mise en évidence de l'effet décapant de l'hydrogène atomique vis-à-vis du graphite, ainsi que la mise au point de techniques de synthèse assurant la production de ce radical leur ont permis de supprimer l'étape de décapage et de faire croître directement des cristaux de diamant.

Parallèlement à ces travaux, l'équipe américaine dirigée par Eversole^(21,22) a mis au point la croissance de petites particules de diamant initialement portées à des températures comprises entre 800 et 1900 K, en utilisant la décomposition thermique à basse pression d'hydrocarbures comportant des groupes méthyles. Dans ces conditions, les cycles *dépôt/décapage* étaient nécessaires pour limiter la formation du graphite. Des études complémentaires réalisées par

Angus et al.⁽²³⁻²⁵⁾ confirment les résultats précédents et démontrent la possibilité d'obtenir des semi-conducteurs par dopage du diamant par le bore, ainsi que l'effet catalytique de certains métaux tels que le fer.

A partir de 1976, l'obtention de cristaux facettés de diamant sur substrat non-diamant par plusieurs groupes soviétiques^(18,26), marque le début de l'ère moderne du dépôt par voie chimique en phase vapeur du diamant. On note ainsi le lancement d'un vaste programme de recherche au sein du N.I.R.I.M au Japon (Institut National de Recherche des Matériaux Inorganiques), qui débouche sur la mise au point et l'optimisation de techniques de synthèses performantes basées sur le dépôt chimique assisté par plasma micro-onde, par décharge à courant continu, ou par filament chaud⁽²⁷⁻³¹⁾. L'augmentation des vitesses de croissance et l'optimisation du prétraitement des substrats, conduiront finalement à l'élaboration de films de diamant. L'obtention de ces films ouvre ainsi la voie à un nombre important d'applications dans des domaines aussi diversifiés que l'optique, la micro-électronique ou la mécanique.

Depuis cinq ou six ans, l'augmentation très importante du nombre de publications relatives au diamant CVD (environ six cents articles en 1990⁽³²⁾) témoigne de l'engouement croissant pour ce type de matériau. De nouvelles techniques de synthèse, tels que les chalumeaux oxyacétyléniques ou les torches à plasma, permettent d'atteindre des vitesses de croissance de plus en plus importantes sur des surfaces de plus en plus grandes.

Actuellement, cette course à l'élaboration semble se stabiliser, et le contrôle de la qualité des dépôts paraît devenir un critère tout aussi important. La complémentarité de ces deux objectifs permettra sans nul doute, le développement industriel d'un tel matériau.

I.2.2.2. Principe

A la lecture des différentes publications s'intéressant au principe de formation du diamant dans le domaine de stabilité du graphite, on observe un large consensus^(5,11,13,33-36) sur le point suivant :

La possibilité de synthétiser du diamant dans le domaine de stabilité du graphite repose sur la faible différence d'enthalpie libre de formation des deux composés (différence de $\Delta G_{293K} = 2,10 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Ainsi, à température ambiante, il existe une probabilité non nulle d'observer une germination simultanée de graphite et de diamant. A partir de cette constatation et partant de la théorie générale de la germination hétérogène, Deryagin et al.^(2,11,13,33) ont défini les conditions thermodynamiques dans lesquelles on pouvait favoriser la germination du diamant par rapport au graphite. Leurs calculs font appels à la notion de **taux de sursaturation** $\left(\frac{P}{P_e}\right)$ où P est la

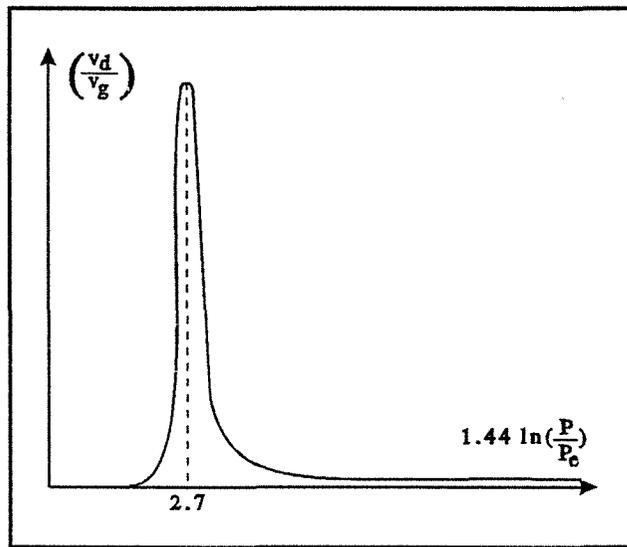


Figure I.3.(2)

Evolution du rapport des vitesses de croissance du diamant (d) et du graphite (g) en fonction du taux de sursaturation.

pression partielle réelle du composé carboné et P_e la pression partielle du même composé à l'équilibre thermodynamique. Que ce soit pour le graphite ou le diamant, l'enthalpie libre de formation d'un germe est proportionnelle à l'énergie de surface de ce germe, et s'élève lorsque le taux de sursaturation diminue. Deryagin précise que la probabilité de formation d'un germe de graphite peut être minimisée par le contrôle du taux de sursaturation à un niveau juste suffisant pour autoriser la germination puis la croissance du diamant à une vitesse acceptable. La figure I.3. met en évidence l'existence d'une valeur optimale du taux de sursaturation (valeur d'abscisse égale à 2,7 soit $\left(\frac{P}{P_e}\right) = 6,52$), qui maximise le rapport des vitesses de croissance $\left(\frac{v_d}{v_g}\right)$, avec v_d la vitesse de croissance du diamant et v_g la vitesse de croissance du graphite.

Ce modèle de croissance simultanée graphite/diamant semble particulièrement bien adapté dans le cas des méthodes d'élaboration proches de l'équilibre thermodynamique, telles que les méthodes de synthèse par décomposition thermique, où il est alors nécessaire d'opérer des cycles de décapage préférentiel afin de graver les phases non-diamant dont la croissance n'est pas inhibée. Cette notion de taux de sursaturation a été souvent reprise par la suite par plusieurs auteurs, qui ont tenté de la compléter pour les techniques plus récentes faisant appels à des milieux activés par plasma^(35,37,38). Ces milieux activés, où l'on s'éloigne des conditions thermodynamiques, produisent des espèces métastables telles que l'hydrogène atomique, qui interviennent directement dans les cinétiques de croissance et de décapage, et dont les teneurs sont guidées par des considérations cinétiques prenant en compte la densité électronique et la fonction de distribution des électrons⁽³⁸⁾.

L'étude des principales publications tentant de définir une approche globale de la croissance du diamant dans des conditions métastables, montre qu'une interprétation satisfaisante des faits expérimentaux fait souvent appel à des principes thermodynamiques mais aussi cinétiques, et cela quelle que soit la technique de synthèse étudiée. Ces aspects ont été soulignés par Varnin⁽³⁹⁾, qui fait remarquer que l'effet décapant de l'hydrogène atomique vis-à-vis du graphite et, dans une moindre mesure, vis-à-vis du diamant prouve que dans tous les cas, la phase gazeuse activée n'est pas saturée en carbone et que par conséquent, le concept de sursaturation est inapplicable aux techniques CVD assistées. Varnin précise que l'obstacle principal dans l'obtention du diamant CVD est le blocage de la croissance du diamant par apparition de phases graphitiques. Contre toute attente, cette apparition serait essentiellement due à un avantage cinétique de la germination du graphite par rapport au diamant. On peut, pour s'en convaincre, se rappeler que, compte tenu de l'anisotropie structurale du graphite, la germination selon les plans basaux est facilitée par rapport à une germination tridimensionnelle faisant intervenir la direction normale à ces plans^(2,35). En conséquence, la germination du graphite est bidimensionnelle alors que celle du diamant est tridimensionnelle. Conformément à la théorie capillaire de Volmer-Weber⁽⁴⁰⁾, la germination d'un cluster bidimensionnel sera toujours favorisée par rapport à la germination d'un cluster tridimensionnel.

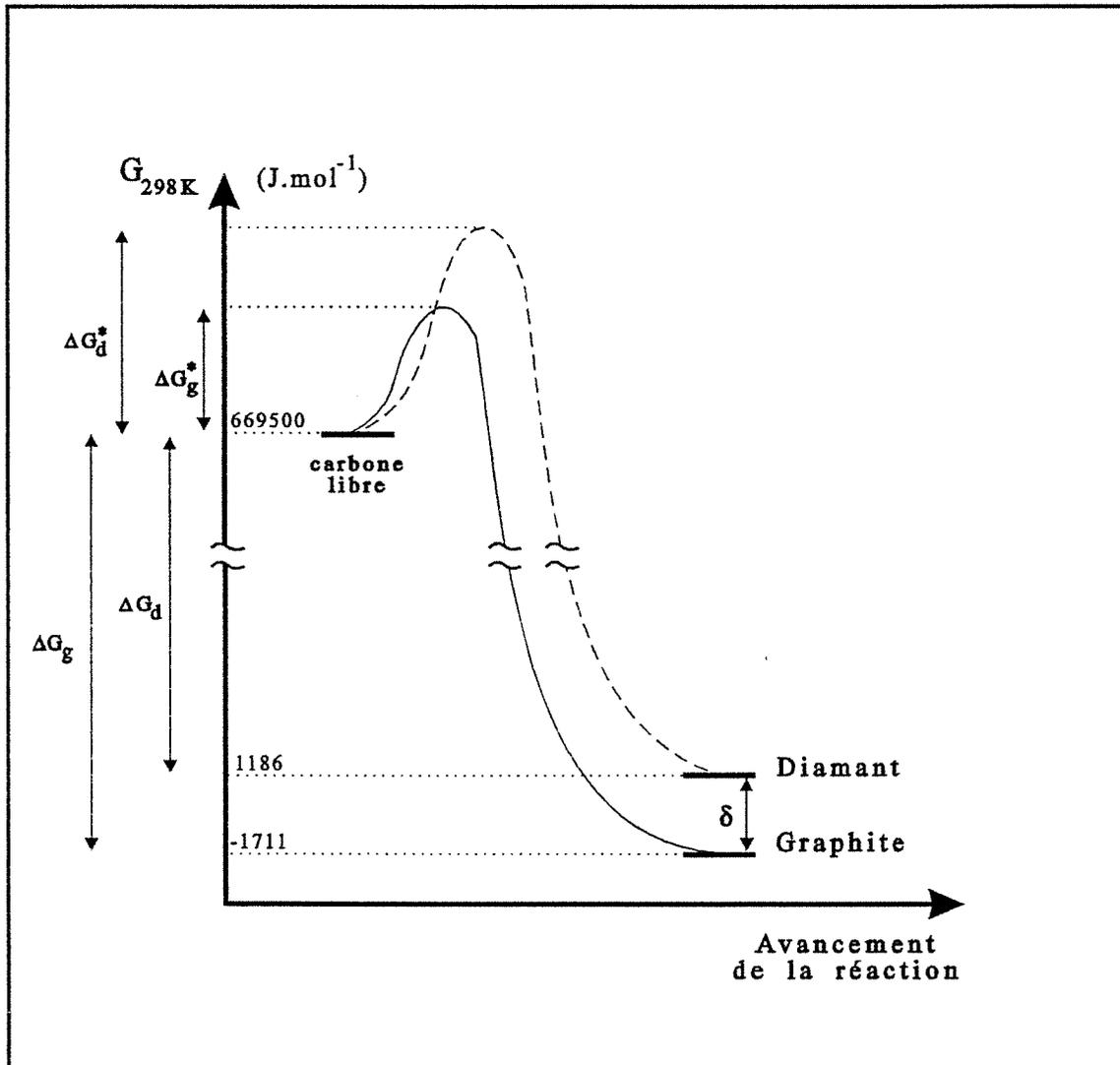


Figure I.4.
Conditions thermo-cinétiques de formation de germes de graphite et de diamant.

On peut schématiser ces principes par deux courbes symbolisant l'enthalpie libre de formation de germes de graphite (ΔG_g) et de diamant (ΔG_d), à partir d'atomes de carbone libres (figure I.4.). Que l'on soit dans un système à l'équilibre thermodynamique ou non, on peut considérer que la phase stable est toujours le graphite, mais l'écart δ entre les produits étant très faible par rapport à l'enthalpie libre des deux réactions, il y aura systématiquement compétition entre les deux formes que sont le graphite et le diamant. Ce schéma, dérivé de la théorie des collisions, met en évidence des maxima énergétiques appelés **énergie d'activation** ΔG^* , par lesquels le système doit passer pour atteindre l'état final. On peut admettre que la hauteur de ces états de transition caractérise la facilité avec laquelle le réactif (ici le carbone gazeux monoatomique), pourra conduire à la formation de germes des produits (le diamant et le graphite) ayant atteint leur taille critique. Compte tenu du paragraphe précédent, on choisira délibérément $\Delta G_g^* < \Delta G_d^*$ pour exprimer une vitesse de germination du graphite supérieure à celle du diamant.

A partir de ce principe, on définit la possibilité de synthétiser du diamant par la création d'un milieu réactionnel communiquant suffisamment d'énergie aux réactifs pour qu'ils puissent franchir l'énergie d'activation ΔG_d^* . L'obtention d'une telle énergie, tout en permettant la formation de diamant n'interdit pas la formation de graphite qu'il faudra éliminer par un processus de décapage indépendant au principe précédent. **On comprend ainsi l'utilité des méthodes CVD assistées où le milieu réactionnel est, par définition, hautement énergétique. Il assure ainsi le passage de l'état de transition, et permet la formation de l'hydrogène atomique nécessaire à la gravure du graphite.**

I.2.2.3. Mécanismes de croissance à l'échelle atomique du diamant CVD

Indépendamment du principe de formation du diamant, plusieurs équipes se sont intéressées aux mécanismes régissant sa construction au niveau atomique⁽⁴¹⁻⁴⁷⁾, et en particulier la nature des espèces carbonées présentes en phase gazeuse, et responsables de la croissance. La plupart des mécanismes proposés font intervenir des espèces radicalaires de type CH_x ^(41,42,45,47) ou C_2H_y ^(43,44) qui sont dans un premier temps, chimisorbées à la surface du diamant. Dans un second temps, ces espèces subissent une série de transformations par transfert de charge ou d'hydrogène atomique, qui conduit à la poursuite du squelette carboné du diamant.

La figure I.5. illustre l'un des mécanismes probables de la construction d'une face $\{111\}$ de diamant, décrit par Tsuda et al.^(41,42), et obtenu à partir de considérations énergétiques. Les étapes *a*, *b* et *c* sont des mécanismes d'addition radicalaire, qui consistent en une substitution de l'hydrogène chimisorbé par des radicaux méthyles CH_3 . L'étape *d* résulte de l'interaction d'un de ces radicaux chimisorbés avec un carbocation de type $^+CH_3$, qui conduit à un transfert de charge vers le squelette carboné du diamant. Par la suite, les étapes *e* et *f* correspondent à la formation de la cage carbonée caractéristique de la structure diamant, selon des mécanismes de

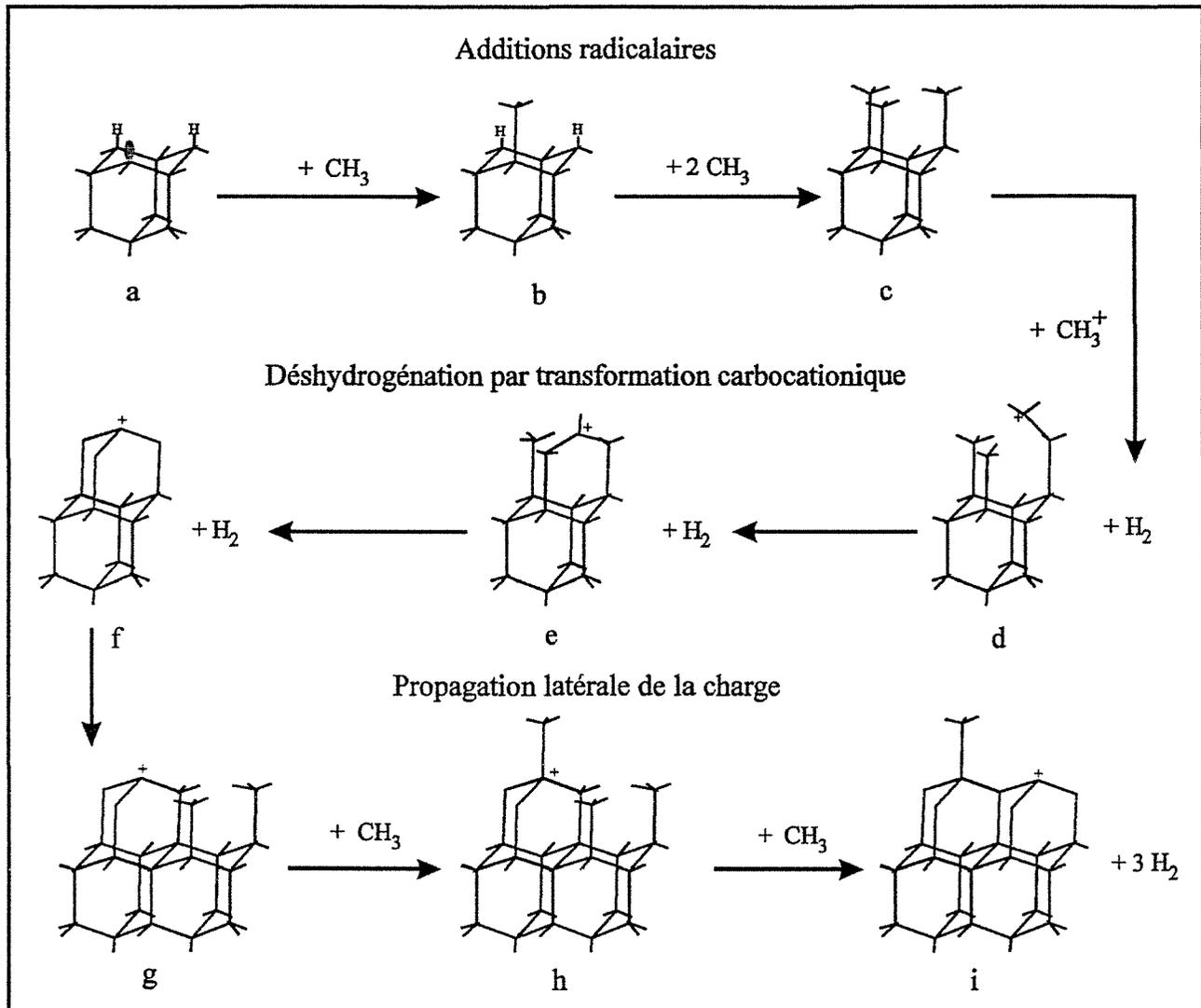


Figure I.5.(41,42)

Modèle de construction atomique du diamant selon un plan {111}.

substitution nucléophile qui produisent de l'hydrogène moléculaire. Enfin, les étapes *g*, *h* et *i* schématisent le mécanisme de propagation latérale de la charge, avec consommation de radicaux CH_3 et extension du plan $\{111\}$ en construction. L'étape finale *i* est en fait identique à l'étape *f*, et le processus de propagation peut se poursuivre selon le cycle $[f \Rightarrow g \Rightarrow h \Rightarrow i \Rightarrow f]$. Ces mécanismes ne peuvent se mettre en place que si le milieu réactionnel génère de l'hydrogène atomique (étape *a*), et surtout des radicaux méthyles CH_3 (étapes *b*, *h* et *i*). L'espèce carbocationique $^+\text{CH}_3$ n'est nécessaire que pour l'étape d'initiation *d*, et la propagation latérale s'accomplit sans consommation supplémentaire d'espèces chargées.

Ces différentes espèces actives, nécessaires au modèle décrit ci-dessus, ont été détectées dans les décharges lumineuses utilisées pour les synthèses CVD de diamant. Comme nous le détaillons dans l'annexe 3, ces plasmas contiennent une teneur élevée en hydrogène atomique, et les espèces chargées sont minoritaires mais présentes. Les radicaux méthyles, ou plus généralement les radicaux de type CH_x , sont présents dans le plasma, et issus de la dissociation directe du méthane par collisions inélastiques. Ces modèles restent cependant assez éloignés des conditions expérimentales réelles compte tenu des simplifications importantes réalisées lors des calculs, de l'absence de modèles rendant compte de la croissance selon les faces $\{100\}$, et du fait que les teneurs en espèces actives du milieu réactionnel varient selon les procédés d'élaboration utilisés.

I.2.2.4. Germination hétérogène : effet du substrat

Les problèmes sont encore plus conséquents lorsque l'on cherche à élucider les mécanismes de germination sur un substrat non-diamant. Il semble évident que la structure du substrat ainsi que la nature de ses liaisons conditionnent la possibilité d'obtenir une germination de diamant. Ce fait expérimental permet d'exclure la possibilité d'une germination homogène en phase gazeuse ; processus fortement mis en doute par ailleurs⁽³⁷⁾. Par rapport au diagramme de la figure I.4., l'utilisation de substrats de natures différentes modifie probablement les énergies d'activation ΔG_g^* et ΔG_d^* . La germination hétérogène est d'autant plus difficile à étudier que la nature de la surface, au moment de la germination, n'est pas connue de façon précise, et dépend des conditions d'élaboration ainsi que du prétraitement de surface du substrat. Les synthèses CVD ont été réalisées sur une multitude de substrats dont des métaux de transition (on trouve essentiellement le nickel⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾, le molybdène^(28,50-54) mais aussi le cuivre^(50,55), le titane^(50,52) ou le niobium^(50,52), et de façon plus ponctuelle le fer⁽⁵⁰⁾ ou le platine⁽⁴⁸⁾), des carbures (synthèses sur carbure de silicium^(56,62) ou carbures de tungstène frittés⁽⁵⁷⁻⁶¹⁾), des nitrures (nitrure de silicium^(51,63) et nitrure de bore cubique^(51,64)), des oxydes (silice^(51,63,65,66) et alumine^(51,63)), des aciers^(55,67), et des éléments de la colonne IV, comme le graphite⁽⁶⁸⁾, et surtout le silicium qui constitue à lui seul environ 90% des substrats utilisés.

D'une façon générale, l'aptitude d'un substrat à favoriser ou non la germination et la croissance du diamant pourra être évaluée à partir d'une série de critères propres au matériau, en particulier :

- Caractère carburigène du substrat.
- Possibilités d'accord de plans réticulaires diamant/substrat.
- Effets catalytiques du substrat vis-à-vis d'une forme carbonée.
- Différence de coefficients de dilatation thermique.

Ainsi, comme l'indique Narayan⁽⁵⁵⁾, un caractère carburigène trop marqué ou inexistant accentue la difficulté de former du diamant. Le dépôt sur acier correspond au cas où la diffusion relativement importante du carbone dans les alliages ferreux, est la cause d'une cémentation préférentielle du substrat. Dans d'autres cas, l'absence d'affinité vis-à-vis du carbone, limite les possibilités d'interactions entre la phase gazeuse et le substrat. C'est le cas du cuivre qui ne forme pas de carbures, et où la germination du diamant ne peut être obtenue que par un apport préalable de carbone⁽⁵⁵⁾. Une affinité moyenne du substrat vis-à-vis du carbone se traduit généralement par la formation d'un film de carbure intermédiaire entre le diamant et le substrat. Ce film se formera dans les premiers temps de synthèse, avant la germination du diamant. Par la suite, la qualité du dépôt dépendra de la diffusion du carbone dans le carbure formé⁽⁵²⁾, mais aussi des possibilités d'accords de plans réticulaires entre le diamant et le carbure sous-jacent. Ces accords réticulaires ont été observés dans le cas de synthèses CVD sur du carbure de silicium monocristallin⁽⁵⁶⁾, et ont été décrits de façon théorique par Badzian⁽⁶²⁾.

Indépendamment de la formation de carbures, la qualité des dépôts pourra être affectée par une modification locale de la phase gazeuse à proximité de la surface du substrat du fait d'une interaction préférentielle entre le substrat et l'une des espèces réactives présente dans le plasma. On observe ainsi, dans le cas de certains métaux, une diminution de la qualité cristalline liée à la grande solubilité de l'hydrogène dans le métal⁽⁵²⁾. De façon inverse, il semble que la présence d'oxygène issu de substrats tels que les oxydes, et transféré dans la phase gazeuse sous l'effet du décapage plasma, améliore de façon sensible la qualité du diamant synthétisé⁽⁶³⁾.

Enfin, il est admis que certains métaux agissent comme catalyseurs vis-à-vis d'une des formes du carbone. Le fer⁽⁶⁷⁾ et le cobalt^(59,60) catalysent la formation des phases graphitiques, ce qui rend les synthèses CVD sur aciers ou sur carbures frittés plus délicates. Ces interactions chimiques sont complexes et peuvent faire intervenir une succession d'étapes limitant la formation du diamant. L'effet graphitisant du nickel a été étudié par plusieurs équipes^(48,49) qui

détectent trois étapes parmi lesquelles une croissance par filot de graphite désordonné, limitant fortement les effets épitaxiaux espérés dans le cas du nickel.

Les problèmes inhérents aux différences de coefficient de dilatation thermique prennent de l'importance pour les cas où l'on forme des films épais, et où le critère d'adhérence devient important. La décohésion des films limite fortement les applications potentielles. Ce phénomène est souvent observé lors du refroidissement des échantillons après synthèse, et est difficilement contrôlable puisqu'il existe nécessairement une différence de coefficient de dilatation entre le diamant et le substrat non-diamant.

I.2.2.5. Principales techniques de synthèse

A partir du procédé de décomposition thermique initialement utilisé par les équipes soviétiques, on a cherché à améliorer le rendement de croissance du diamant en développant des techniques CVD assistées qui permettent d'augmenter de façon sensible l'énergie du milieu réactionnel. Cette augmentation doit permettre une élévation de la concentration en espèces actives, en particulier la teneur en hydrogène atomique ; radical qui est essentiel pour la gravure des phases non-diamant.

Les principales techniques, détaillées en annexe 2, peuvent être classées en trois catégories principales dépendant essentiellement du domaine de pression dans lequel il est possible de travailler :

- Techniques très basse pression : $P \leq 1$ hPa
- Techniques moyenne pression : $1 \leq P$ (hPa) ≤ 300
- Techniques haute pression : $P > 300$ hPa

Techniques CVD à moyenne pression :

Les techniques CVD travaillant à moyenne pression pourront être séparées en plusieurs groupes en fonction de la nature de l'assistance utilisée :

- Techniques CVD assistées par filament chaud
- Techniques CVD assistées par plasma froid
- Techniques CVD assistées par faisceau photonique

Dans le cas des techniques assistées par filament chaud (procédé HFCVD), on réalise une dissociation gazeuse importante en chauffant par effet Joule, un filament métallique (généralement du tungstène) situé à proximité du substrat. Ce filament est porté à haute température ($1700 \leq T \text{ (K)} \leq 2700$), et assure le chauffage indirect du substrat. Une amélioration de ce procédé consiste à polariser positivement le substrat par rapport au filament, afin de générer un bombardement électronique de la surface du substrat (procédé EACVD).

Un autre principe permettant de dissocier la phase gazeuse consiste à créer un plasma, soit à partir d'une onde électromagnétique hyperfréquence, soit à partir d'une décharge en courant continu. Dans tous les cas, on obtient un milieu où la température des électrons est nettement supérieure à la température des neutres. Ce découplage assure un taux de dissociation élevé, tout en limitant la température de dépôt (se reporter à l'annexe 3 relative aux plasmas froids).

Dans le cas des plasmas obtenus par ondes hyperfréquences, on distingue les plasmas générés par ondes radiofréquences de fréquence $\nu^{\circ} = 13,56 \text{ MHz}$ (procédé RFCVD) où le couplage onde/gaz peut être capacitif ou inductif, et les plasmas micro-ondes de fréquence $\nu^{\circ} = 2,45 \text{ GHz}$ (procédé MPCVD). Cette dernière technique est généralement préférée du fait d'une meilleure stabilité de la décharge, et d'un rendement de dissociation supérieur. Enfin, l'obtention d'un plasma par décharge en courant continu (procédé DC-CVD) permet la synthèse de diamant à l'anode. Celle-ci n'étant pas le siège d'un bombardement ionique, il est nécessaire d'élever sa température par un procédé annexe.

En ce qui concerne les techniques CVD assistées par faisceau photonique (procédés Laser-CVD), il existe peu de publications détaillant les résultats. Le principe consiste à exciter un mélange gazeux, présentant une absorption à une longueur d'onde définie, par un faisceau laser de même longueur d'onde. Cette excitation est réalisée à proximité d'un substrat présentant un angle faible vis-à-vis du faisceau. Cette technique, assez récente, aurait l'avantage d'autoriser la synthèse de diamant à des températures assez faibles.

Techniques CVD à basse pression :

Les dépôts à basse pression sont réalisés dans des réacteurs micro-onde associés à une ou plusieurs bobines électromagnétiques. Ces bobines génèrent un champ magnétique nécessaire à la résonance cyclotronique électronique (ECR), qui permet de maintenir une densité de plasma importante tout en travaillant à une pression faible. Le travail à des pressions d'environ 1 hPa provoque l'extension du plasma dans l'ensemble de la chambre réactionnelle, ce qui assure une homogénéité du dépôt sur une surface pouvant être importante.

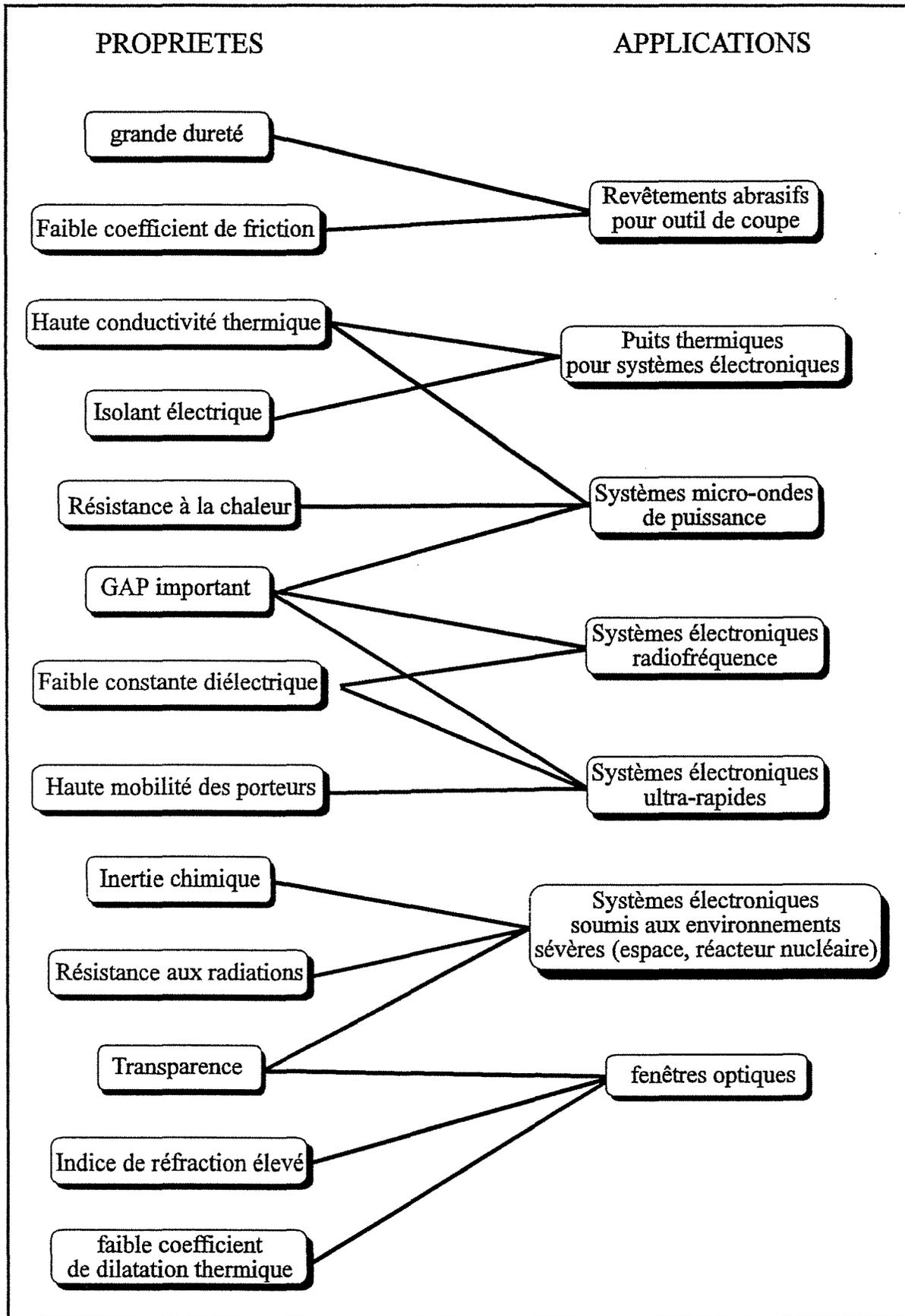


Figure I.6. Relations propriétés/applications du diamant d'après Spear⁽⁶⁹⁾.

Techniques CVD à haute pression

Les principales techniques haute pression correspondent souvent à des procédés où les dépôts sont réalisés à pression atmosphérique. Le chalumeau oxyacétylénique constitue la technique la plus employée, puisqu'elle ne nécessite pas un matériel lourd et fait appel au mélange gazeux classique C_2H_2/O_2 . La torche plasma micro-onde est une variante des systèmes MPCVD classiques où la puissance micro-onde est beaucoup plus élevée, ce qui permet de maintenir une décharge à haute pression. Les plasmas RF thermiques sont également des variantes hautes puissances des systèmes RFCVD, où la température peut atteindre 5000 K et la dissociation de l'hydrogène peut approcher 90%. Enfin, les torches et décharges par arc dc sont des techniques dérivées du procédé DC-CVD, où l'on maintient une décharge entre deux électrodes par des caractéristiques tension/courant très élevées. Dans ces conditions, le bombardement électronique est si intense que le substrat doit être refroidi.

D'une façon générale, ces techniques haute pression permettent d'atteindre des vitesses de croissance très élevées (jusqu'à 1 mm/hr), mais ont l'inconvénient majeure de produire des dépôts hétérogènes et peu adhérents.

On ne saurait être exhaustif sans parler des techniques PVD (physical vapour deposition), telles que les procédés par faisceau d'ions. Le principe consiste à pulvériser une cible en graphite et à redéposer le carbone sur un substrat sous une forme aussi proche que possible du diamant. Jusqu'à maintenant, ces techniques permettent plutôt l'élaboration de composés de type DLC ou diamant microcristallin.

I.3. LES APPLICATIONS DU DIAMANT CVD

Comme le rappelle Spear⁽⁶⁹⁾, une application envisagée n'est généralement pas due à une propriété exceptionnelle du diamant, mais plutôt à une combinaison favorable de plusieurs de ses propriétés. Compte tenu des enjeux industriels, il est difficile de dresser une liste exhaustive des applications potentielles et réelles des cristaux et films de diamant, uniquement à la vue des articles répertoriés dans la littérature. Cependant, comme l'illustre la figure I.6., il est possible de définir un certain nombre de domaines d'application, qui sont envisageables à partir de l'association d'une ou plusieurs propriétés du matériau, et qui peuvent être classés en trois catégories principales :

- Les applications optiques
- Les applications électroniques
- Les applications mécaniques

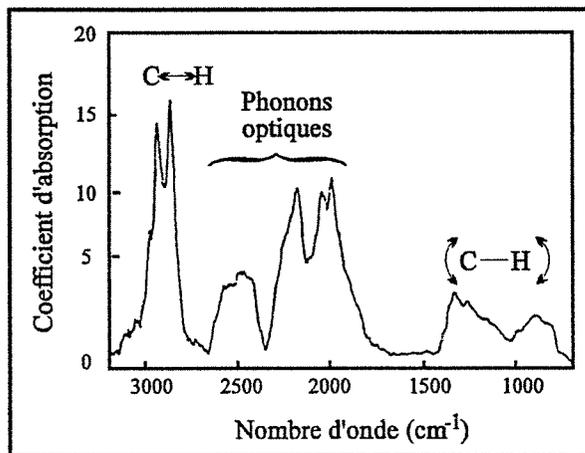


Figure I.7.⁽⁷¹⁾

Spectre d'absorption infrarouge d'un film de diamant CVD contenant de l'hydrogène.

Dans les paragraphes suivants, ces trois catégories d'application seront partiellement décrites, à partir des informations que nous avons pu recueillir dans les publications, ou dans certains actes de conférence.

I.3.1. Les applications optiques

Compte tenu de la largeur élevée de la bande interdite du diamant (5,45 eV), aucune absorption par transition électronique interbande ne peut avoir lieu pour des énergies lumineuses de longueur d'onde supérieure à 230 nm. Cependant, on observera une absorption infrarouge entre 2 et 6 μm , qui est due à la création de phonons optiques. Dans son état le plus pur, le diamant est donc transparent (voir annexe 1) :

- dans le proche ultraviolet pour tout le domaine compris entre 230 et 400 nm.
- dans le visible ($400 \leq \lambda \text{ (nm)} \leq 700$)
- dans l'infrarouge, excepté la bande située entre 2 et 6 μm

Cette transparence, associée à une haute conductivité thermique ($\approx 20 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) et un faible coefficient de dilatation thermique ($\approx 0,8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$), font du diamant un excellent candidat pour la réalisation de fenêtres optiques, associées à des lasers de puissance travaillant dans l'infrarouge proche. L'inertie chimique du diamant, ainsi que sa résistance aux radiations, autorisent l'utilisation de ces fenêtres comme têtes spectroscopiques dans des environnements hostiles tels que les atmosphères planétaires corrosives ou les réacteurs nucléaires⁽⁷⁰⁾. Dans le cas du diamant CVD, la présence de phases non-diamant et d'hydrogène détériore notablement la transparence dans l'infrarouge (voir figure I.7.). De plus, pour des épaisseurs de dépôt supérieures au micromètre, des problèmes de diffusion et d'interférences s'accompagnent d'une absorption supplémentaire qui limitent sérieusement les applications optiques⁽⁷¹⁾. Une application à finalité militaire, où les films de diamant CVD sont utilisés pour la réalisation de dômes de missiles air-air, est détaillée par Klein⁽⁷²⁾. Dans un domaine se rapprochant des applications électroniques, les films de diamant peuvent constituer l'élément de base des masques pour la lithographie par rayons X^(73,74). Le matériau constituant la membrane doit répondre à un certain nombre d'exigences comme un faible coefficient d'absorption aux rayons X (élément de faible numéro atomique comme le carbone), une bonne transparence dans le visible (transmission supérieure à 50%), une bonne résistance aux radiations, et un module élastique élevé. L'utilisation de films de diamant CVD, qui peuvent posséder de telles caractéristiques, nécessite une bonne maîtrise de la rugosité de surface, ainsi que le contrôle des contraintes internes. A terme, l'optimisation de membranes de diamant pour ces masques, permettra de réaliser des circuits intégrés d'une dimension inférieure à 500 nm.

I.3.2. Les applications électroniques

Dans ce type d'applications, on pourra différencier celles où le diamant se substitue au silicium comme semi-conducteur, et celles où le diamant améliore de façon indirecte les systèmes semi-conducteurs classiques en raison de ses propriétés thermiques et électriques.

Dans le cas de l'utilisation indirecte du diamant, on peut citer les puits de chaleur ("*heat sinks*"), où sa bonne conductivité thermique permet d'évacuer de façon efficace l'énergie calorifique produite inévitablement dans les semi-conducteurs, et en particulier ceux travaillant à haute fréquence. Une des premières applications a concerné le refroidissement de diodes micro-ondes par des drains thermiques de diamant naturel, ce qui a permis de doubler la puissance admissible de ces composants actifs⁽⁶⁹⁾. Par la suite, ces drains thermiques ont été réalisés à partir de films de diamant CVD, et se sont étendus aux diodes laser qui sont largement utilisées dans les domaines de l'informatique (code barre, imprimante laser) ou de l'électroménager (lecteur de disques numériques)⁽⁷⁰⁾. De façon plus récente, l'association d'une bonne conductivité thermique, et d'une très grande résistivité ($\approx 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) a permis d'envisager la réalisation de circuits électroniques à haute intégration ("*packaging*"), où chaque puce est isolée des autres par un film de diamant. Ces films opèrent un refroidissement efficace de chaque circuit, et assurent l'isolement électrique entre chaque élément semi-conducteur⁽⁷⁵⁾. L'utilisation de diamant CVD devrait permettre d'augmenter le nombre de circuits par unité de surface, tout en autorisant des fréquences de travail élevées.

Une seconde catégorie d'applications électroniques du diamant concerne son utilisation en tant que semi-conducteur. D'une façon générale, les performances d'un semi-conducteur sont limitées par les transitions électroniques interbandes qui dépendent de la largeur de la bande interdite E_g et de la température T . Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque non dégénéré, le nombre d'électrons n_e présents dans la bande de conduction par transition interbande, est donné par la relation :

$$n_e = \sqrt{N_c N_v} \exp \left[\frac{-E_g}{2 k T} \right]$$

où N_c et N_v sont respectivement le nombre effectif d'états permis dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Les transitions interbandes se produiront à une température d'autant plus élevée que la bande interdite sera importante. Avec une largeur de bande interdite $E_g \approx 5,45 \text{ eV}$, la limite d'utilisation du diamant en tant que semi-conducteur, a été évaluée à 900 K, soit environ deux fois plus que la température limite d'utilisation du silicium⁽⁷⁶⁾. Cette propriété, associée à une grande mobilité des porteurs ($2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ pour les électrons, et $1,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ pour les trous), une tension de claquage élevée ($\approx 10^7 \text{ Vcm}^{-1}$), et une conductivité thermique élevée ($\approx 20 \text{ W.cm}^{-1} \text{K}^{-1}$), préfigure l'apparition de composants actifs performants pouvant travailler à haute température, à haute fréquence, et à puissance élevée.

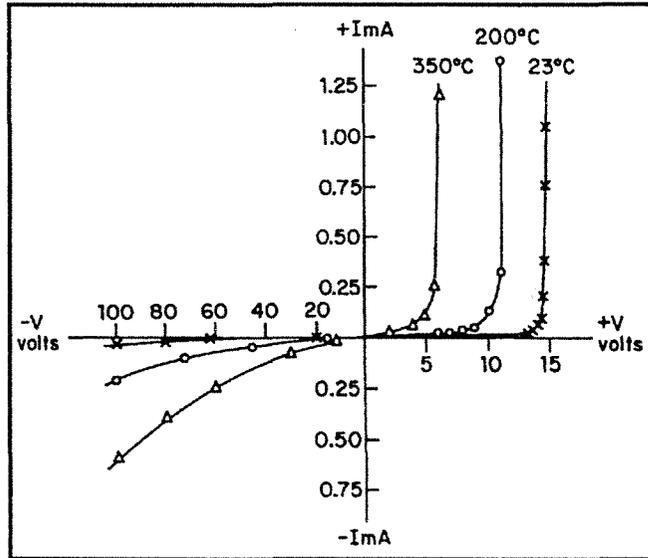


Figure I.8.⁽⁸⁶⁾

Caractéristiques tension/courant d'un jonction *N-P* obtenue par implantation ionique.

Cependant, le diamant CVD possède en moyenne une résistivité trop importante ($\approx 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) pour la plupart des applications électroniques, et le développement de ces semi-conducteurs nécessite une diminution de la résistivité par dopage⁽⁷⁷⁾. Les premiers essais de dopage *N* ont été accomplis par implantation ionique de lithium du diamant naturel (initialement dopé *P* par le bore), et ont permis la réalisation de jonctions *N-P*. Les caractéristiques tension/courant de ces jonctions, reproduites sur la figure I.8. en fonction de la température, ont confirmé la possibilité de travailler à haute température⁽⁸⁶⁾. Le dopage du diamant CVD est facilité par son mode d'élaboration, puisque la quantité de dopant insérée dans le matériau est contrôlée par la composition de la phase gazeuse. Le dopage *P*, réalisé par insertion de bore par l'intermédiaire du diborane B_2H_6 , est à présent bien optimisé^(69,78). Au contraire, le dopage *N* reste à l'heure actuelle délicat, puisque l'insertion d'azote conduit à un niveau donneur beaucoup trop profond pour être exploitable. Il semble qu'il soit néanmoins possible d'obtenir du diamant CVD dopé *N*, à partir d'insertion de phosphore⁽⁸⁶⁾. Le dopage *P* de films de diamant CVD a d'ores et déjà permis de réaliser un certain nombre de composants actifs tels que les transistors à effet de champ (MESFET)⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾, les thermistors^(77,82-84), ou les diodes Schottky⁽⁸⁵⁾.

I.3.3. Les applications mécaniques

Compte tenu de la grande compacité du réseau et de la rigidité de la liaison covalente carbone-carbone ($E_{\text{c-c}} \approx 347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), le diamant est un matériau ultra-dur dont la dureté Vickers est estimée à 10^4 MPa . Les applications tribologiques des cristaux et films de diamant découlent directement de cette dureté, d'autant plus que le coefficient de friction est faible ($\mu \approx 0,1$ à l'air), et que la conductivité thermique permet d'évacuer la chaleur produite lors des frottements engendrés dans ce type d'application. Le marché du diamant, en tant que super-abrasif, s'est créé dès l'élaboration de diamant synthétique HP/HT, où il a été utilisé pour le polissage, le broyage, et le revêtement d'outils de coupe. Ce marché s'est développé grâce à la multiplication des grands domaines industriels consommateurs d'outils diamantés tels que l'industrie des meules, les industries du verre et de la pierre, les travaux publics, les secteurs du forage minier et pétrolier⁽⁸⁷⁾. D'autres applications plus pointues se sont également développées en parallèle, et concernent des secteurs comme l'instrumentation chirurgicale ou les transducteurs acoustiques⁽⁷⁰⁾.

Le développement des industries de pointe telles que l'aérospatiale ou l'automobile, ouvre de nouvelles perspectives concernant les outils de coupe amenés à travailler dans des conditions extrêmes et à des cadences de plus en plus élevées. Le marché de ce type d'outils, et en particulier ceux revêtus de films de diamant CVD épais (100 à 500 μm), pourrait atteindre cent millions de dollars à court terme⁽⁸⁸⁾. Un certain nombre de tests tribologiques réalisés par tournage ou par fraisage, ont été accomplis sur des inserts d'outils de coupe en carbure de tungstène, où un film de diamant CVD avait été brasé. Les résultats de ces tests ont été comparés à ceux obtenus pour des inserts d'outils traditionnels revêtus de diamant aggloméré⁽⁸⁸⁾. Ces comparaisons montrent que la résistance à l'usure des inserts revêtus d'une couche de diamant, est au moins deux fois plus

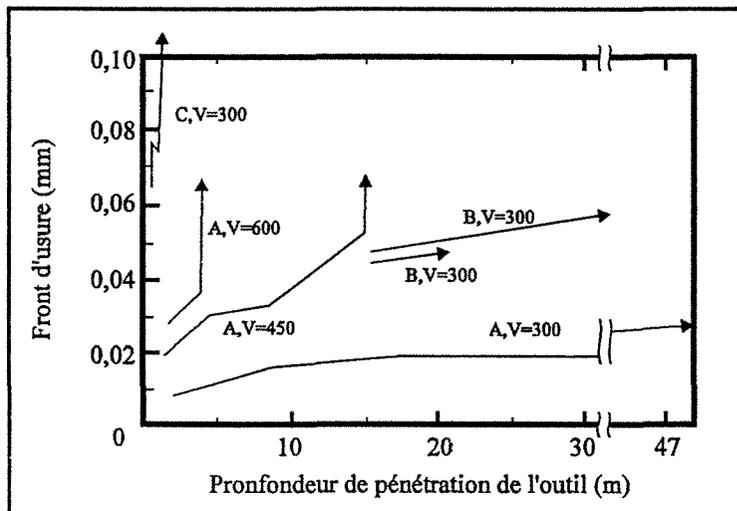


Figure I.9. (59)

Effet de la vitesse de coupe V ($m \cdot mn^{-1}$) et de la profondeur de pénétration, sur le front d'usure de différents outils de carbure WC-Co (ISO K10) lors du fraisage d'un alliage (Al-18%Si)

A : diamant brasé, B : diamant fritté, C : carbure sans revêtement.

importante que les inserts classiques. Ces améliorations sensibles sont attribuées à une porosité moindre du revêtement, à l'absence du liant cobalt, et à l'aptitude de l'outil à évacuer plus efficacement la chaleur.

La possibilité de faire croître directement le film de diamant sur un outil, préfigure l'apparition d'outils de coupe de formes complexes pouvant travailler à des vitesses importantes. tous ces développements sont actuellement limités par des problèmes de rugosité de surface, et surtout d'adhérence de la couche de diamant dont la qualité variera en fonction de la nature du matériau choisi comme support. A titre d'exemple, l'élaboration de films de diamant sur carbure de tungstène est limitée par le manque d'adhérence du dépôt et la qualité médiocre du diamant. Söderberg et al.⁽⁸⁹⁾ indiquent que ces problèmes sont liés à la présence de porosités à l'interface diamant/carbure (dues au mode de germination du diamant CVD), à la formation de phases non-diamant favorisées par le liant cobalt, et à la présence de contraintes compressives résiduelles dues à la faible valeur du coefficient de dilatation thermique du dépôt. Un certain nombre d'études^(59-61,89-91) ont mis en évidence ces différents facteurs, et plusieurs auteurs ont proposé des prétraitements du carbure permettant d'améliorer les propriétés mécaniques de ces outils. La figure I.9. schématise l'évolution du front d'usure en fonction de la longueur de pénétration de l'outil de fraisage dans un alliage Al-18%Si, pour différents outils et pour différentes vitesses de fraisage. L'outil revêtu d'une couche de diamant (A) possède une bonne résistance à l'usure par rapport aux autres types d'outils. Le dépôt de diamant sur d'autres substrats, tels que les aciers a été envisagé⁽⁹²⁻⁹⁵⁾, mais la diffusion importante du carbone aux températures de synthèse, ainsi que la formation de phases non-diamant, limitent les possibilités de dépôt direct du diamant sur ces substrats. Il semble que ces problèmes puissent être minimisés grâce à la réalisation de dépôts multicouches, l'abaissement des températures d'élaboration, et l'optimisation des mélanges gazeux.

Dans le domaine médical, les films de diamant peuvent être utilisés comme outils de découpe microtomique, tels que les scalpels chirurgicaux dédiés aux incisions délicates (greffe de cornée, traitement de la cataracte, neurochirurgie etc...). L'acuité d'une lame d'un matériau dépend de son énergie totale, c'est-à-dire de la somme de son énergie de cohésion volumique et de son énergie de surface. Dans le cas du diamant, l'énergie de cohésion volumique est très importante du fait de la présence de liaisons covalentes fortes, et le rayon limite de la pointe d'une lame est de l'ordre du nanomètre⁽⁷⁰⁾. L'acuité obtenue est environ trente fois plus importante que celle de lames chirurgicales en acier inoxydable, et l'inertie chimique du diamant limite les interactions entre la lame et les tissus biologiques. L'aiguillage de ces lames de diamant ne peut s'opérer de façon mécanique, et l'on doit recourir au bombardement ionique.

On peut enfin noter que les bonnes propriétés piézo-électriques du diamant, associées à une grande élasticité et une vitesse de propagation du son élevée, permettent d'envisager la réalisation de transducteurs acoustiques à partir de films de diamant CVD, dont la bande passante serait largement supérieure aux systèmes actuellement commercialisés.

I.4. LES CRITERES DE QUALITE DU DIAMANT CVD

Tout au long de cette étude, nous serons amenés à caractériser les cristaux et les films de diamant CVD. Ces différentes caractérisations doivent nous permettre d'évaluer la **qualité globale** des dépôts. Cette évaluation nous permettra de pouvoir comparer les dépôts, et dans certains cas de pouvoir modifier le procédé d'élaboration. Afin de clarifier la notion de qualité globale d'un dépôt de diamant, nous avons choisi de la définir arbitrairement par les **critères de qualité** suivants :

- le critère chimique
- le critère structural
- le critère mécanique

Ces trois aspects, fortement interdépendants, doivent être considérés simultanément si l'on veut évaluer la qualité globale des dépôts. Néanmoins, compte tenu des objectifs d'élaboration définis dans le paragraphe I.5., nous nous attacherons à définir essentiellement les deux premiers critères.

I.4.1. Le critère chimique

D'un point de vue strictement chimique, la qualité d'un dépôt peut être définie par rapport aux impuretés présentes dans le film. On pourra définir deux types d'impuretés selon la nature des atomes en présence : **les impuretés extrinsèques et intrinsèques.**

Les impuretés extrinsèques sont constituées par des atomes autres que les atomes de carbone qui pourront être présents dans le dépôt. La nature de ces atomes dépendra essentiellement du mode de synthèse et du type de substrat utilisé. D'une façon générale, les procédés C.V.D. font appel à des mélanges gazeux hydrogène/hydrocarbure où l'hydrogène est largement majoritaire et joue un rôle capital dans la gravure sélective du graphite. On retrouve inévitablement l'hydrogène dans le dépôt sous une forme mal connue mais probablement plus ou moins liée au carbone de la couche. L'interaction diamant/substrat peut être telle que l'on observe une diffusion des atomes du substrat dans le diamant provoquant l'apparition d'impuretés extrinsèques. Les impuretés intrinsèques sont constituées par des atomes de carbone insaturés, c'est-à-dire de type graphitique. Par cet aspect, le critère chimique est étroitement lié au critère de structure puisqu'il s'agit de différencier les atomes de carbone par leur état d'hybridation, donc par leur structure atomique. Ce point pourra être quantifié par le rapport R_{chim} :

$$R_{chim} = \frac{N(sp^2)}{N(sp^3)+N(sp^2)}$$

avec :

$N(sp^2)$: teneur en carbone sp^2

$N(sp^3)$: teneur en carbone sp^3

I.4.2. Le critère structural

L'évaluation de ce critère peut se réaliser à deux échelles qui ne fournissent pas le même type d'informations, mais donnent une bonne indication sur la qualité microstructurale d'un film de diamant. A une échelle inférieure ou égale à la taille des cristaux de diamant, qu'ils soient considérés comme particules isolées ou faisant partie intégrante d'un film, on évaluera la qualité microstructurale du diamant en déterminant la densité, la nature et la répartition des défauts microstructuraux présents au sein des cristallites. Ces défauts, comme nous le détaillons dans le paragraphe II. de l'annexe 4, sont principalement constitués de dislocations et de défauts d'empilement, et apparaissent lors de la croissance des faces $\{111\}$ du diamant. Dans le cas de films, cette caractérisation microstructurale pourra s'étendre aux joints de grains, qui sont créés lors de la jonction des cristaux de diamant. A une échelle plus grande, c'est-à-dire à l'échelle d'un film de diamant, la qualité structurale pourra être décrite indirectement en recherchant la distribution spatiale des joints de grains. Cette distribution, qui peut être évaluée par analyse de texture, conditionne la désorientation entre les cristaux et par conséquent, la densité de défauts microstructuraux présents aux joints de grains.

I.4.3. Le critère mécanique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.3.3., les applications mécaniques des couches de diamant imposent une bonne adhérence du revêtement. De plus, ce revêtement doit conserver les caractéristiques propres du diamant telles que la dureté, la conductivité thermique ou encore l'inertie chimique. Le critère mécanique pourra donc être évalué en caractérisant les propriétés mécaniques intrinsèques du dépôt d'une part (par exemple mesure de dureté sur des couches épaisses), et l'adhérence substrat/dépôt d'autre part (tests tribologiques classiques). L'adhérence des couches de diamant sur substrats non-diamant est l'un des plus gros problèmes rencontrés jusqu'à présent, puisque les mécanismes d'adhésion ne sont pas connus. Cette adhérence est liée à des problèmes de nature chimique (densité de germes, insertion de phases non-diamant), et de nature physique (coefficient de dilatation, contraintes, constantes élastiques).

I.5. LES OBJECTIFS DE L'ETUDE

I.5.1. Elaboration de films de diamant et caractérisation

Compte tenu des applications potentielles des films de diamant développées dans le chapitre I.3., la volonté d'obtenir un matériau d'une qualité suffisante pour les applications optiques et électroniques, implique la réalisation de films de diamant monocristallins sur des substrats autres que le diamant, et possédant une proportion faible d'impuretés aussi bien intrinsèques qu'extrinsèques. Au regard des nombreux travaux internationaux réalisés essentiellement aux Etats-Unis, au Japon et au sein de la Communauté Européenne, l'obtention d'un matériau d'une

telle qualité est un challenge à long terme compte tenu des techniques d'élaboration, ainsi que du mode de croissance du diamant sur substrat non-diamant.

Un des objectifs de ce présent travail consiste en une maîtrise des conditions d'élaboration devant nous permettre de tendre vers un matériau de qualité compatible avec les applications optiques et électroniques. Par ce choix, nous nous sommes davantage intéressés à l'étude du diamant proprement dit, en limitant volontairement le nombre de substrats susceptibles d'être utilisés, et en délaissant quelque peu les aspects mécaniques tels que l'adhérence des dépôts. Néanmoins, nous verrons ultérieurement que l'étude des revêtements nous a amenés à considérer le substrat, et en particulier l'effet de son orientation cristallographique dans le cas particulier du dépôt sur silicium monocristallin.

L'élaboration de films de diamant ainsi que l'amélioration de la qualité cristalline du matériau nécessite une caractérisation aussi complète que possible. Dans ce sens, nous avons développé au laboratoire une série de caractérisations nous permettant déterminer la qualité globale des revêtements de diamant, et en particulier d'évaluer les critères chimique et structural.

I.5.1.1. Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique joue un rôle central vis-à-vis de l'évaluation de la qualité à la fois chimique et structurale du dépôt de diamant. Cette caractérisation est réalisée principalement par microscopie électronique à balayage (MEB) et, dans une moindre mesure, par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie optique.

Du fait de la grande profondeur de champ dans une gamme de grandissement pouvant atteindre $2 \cdot 10^4$, la microscopie électronique à balayage nous permet d'accéder assez facilement à la morphologie des cristaux isolés d'une taille supérieure à 500 nm. D'un point de vue qualitatif, la forme des particules nous renseigne sur leur cristallinité (voir chapitre III.). Dans le cas de cristaux facettés, la symétrie de la cristallite ainsi que le type de faces observées (faces $\{100\}$ et/ou $\{111\}$), nous indiquent la présence de particules monocristallines cuboctaédriques (dont la morphologie est détaillée dans le paragraphe III.3.1.), ou de particules multimaclées telles que le polyèdre décaèdre de Wulff ou l'icosaèdre, constituées de sous-domaines tétraédriques (se reporter au paragraphe III.3.3. et à l'annexe 7). D'un point de vue quantitatif, nous avons mis au point une technique d'analyse morphométrique qui nous permet, dans le cas de monocristaux de bonne qualité présentant des faces cristallines bien définies, de connaître le rapport des vitesses de croissance des faces, rapport qui conditionne en particulier la forme de la particule isolée, puis la texture des films épais.

La microscopie électronique à balayage est également un outil précieux pour la caractérisation topographique de films de diamant, et en particulier la détection d'un éventuel

axe de fibre. Cette orientation préférentielle se caractérise qualitativement par la présence d'un ou plusieurs types de faces cristallines possédant une inclinaison particulière par rapport à la surface de l'échantillon. L'aspect quantitatif de cette orientation préférentielle est obtenu par l'analyse de texture dont la technique est abordée dans le paragraphe concernant la caractérisation structurale.

Enfin, l'observation détaillée des faces cristallines des cristaux ou des films de diamant par MEB, permet d'évaluer la microrugosité de chaque type de faces, et renseigne sur le mode de croissance propre à chacune d'elles. On peut donc avoir une indication qualitative de la formation plus ou moins importante de défauts structuraux à partir de ces observations (voir chapitre IV.)

L'observation de films de diamant par cette technique peut se réaliser sans métallisation préalable. Il semble en effet que l'évacuation des charges électriques se réalise assez bien, même dans le cas de films épais de bonne qualité. Cette facilité surprenante est probablement due à un écoulement préférentiel des charges au niveau des joints de grains, zones toujours perturbées contenant probablement des phases plus conductrices de type graphite ou carbone amorphe. Néanmoins, l'obtention de photos de bonne qualité est souvent conditionnée par l'utilisation de tensions d'accélération faibles ($10 < V \text{ (kV)} < 20$), et une taille de faisceau limitée à une dizaine de nanomètres (typiquement 20 nm).

La microscopie optique nous fournit une indication immédiate mais peu précise de la morphologie dominante dans la mesure où les cristaux ont une taille supérieure à 2 μm . Par contre, l'association de cette technique avec un système d'analyse d'image, nous permettra d'accéder aux densités de germes dans le cas de synthèses de cristaux isolés.

On peut enfin noter des observations ponctuelles à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) avec lequel on s'affranchit des problèmes de charges tout en bénéficiant d'une résolution pouvant approcher la résolution atomique. Cette technique est particulièrement utile dans l'étude des phénomènes de construction de faces cristallines, et dans la quantification du relief associé à un film.

I.5.1.2. Caractérisation structurale

De la même façon que lors des caractérisations morphologiques, la caractérisation structurale pourra se réaliser à deux échelles différentes selon la technique envisagée.

La microscopie électronique à transmission (MET) réalisée sur des films de diamant amincis nous renseigne sur la nature, la répartition et la densité de défauts structuraux présents au sein des cristaux et aux joints de grains. Cette technique, dont le principe d'utilisation dans

le cas de films de diamant, est détaillée en annexe 4, donnera des informations essentiellement locales, c'est-à-dire à l'échelle de la cristallite. La préparation des lames minces en sens parallèle, dont le détail est donné dans le paragraphe II.3. de l'annexe 4, se réalise par bombardement ionique (cations Argon). Ce bombardement requiert la prise de certaines précautions afin de limiter l'amorphisation progressive du diamant, et de s'affranchir partiellement des hétérogénéités d'amincissement (énergie des ions assez faibles, angle de bombardement faible). Les travaux de caractérisation ont été réalisés sur un microscope JEOL 200CX (HT = 200 kV), et sur un microscope PHILIPS CM12 (HT = 120 kV). Ce dernier, équipé d'un dispositif de spectroscopie par perte d'énergie des électrons transmis (EELS), a été ponctuellement utilisé pour établir des spectres de perte d'énergie dans le cas du diamant CVD.

A une toute autre échelle, l'étude des figures de pôle obtenues par **diffraction des rayons X** nous apportera des informations globales concernant l'orientation des cristaux constituant un film (texture, hétéroépitaxie). Il sera donc possible d'évaluer partiellement la désorientation des joints de grains, désorientation qui conditionne la nature et la densité de défauts intergranulaires. Ces études structurales ont été réalisées sur un goniomètre quatre cercles associé à un tube à rayons X avec anticathode au cobalt, dont les caractéristiques principales sont détaillées dans le paragraphe III. de l'annexe 4. Le carbone étant un élément léger, il existe certaines limitations liées au faible coefficient de diffusion atomique de cet élément. Il est ainsi difficile d'étudier les films minces et a fortiori, les dépôts constitués de cristaux isolés, compte tenu de la faible quantité de matière diffractante. Parallèlement, l'étude de films épais nécessite des calculs de correction délicats lors de la réalisation de figures de pôle.

I.5.1.3. Caractérisation chimique

Cette caractérisation doit nous permettre de détecter les impuretés aussi bien intrinsèques qu'extrinsèques, et si possible de pouvoir quantifier leur teneur respective.

La pollution intrinsèque est difficilement contrôlable, puisque la formation des phases carbonées non-diamant est directement liée au principe de dépôt de diamant CVD (voir paragraphe I.2.2.2.). **La spectroscopie Raman** est une des techniques maîtresses dans la détection de ces phases incluses dans les dépôts en raison d'une grande sensibilité vis-à-vis de l'hybridation sp^2 par rapport à l'hybridation sp^3 du diamant (se référer au chapitre I. de l'annexe 4). Les analyses présentées dans le cadre de ce travail ont été réalisées au Centre de Recherche sur la Géologie de l'Uranium (C.R.E.G.U) de Vandoeuvre-les-Nancy. Le dispositif utilisé de marque DILOR et détaillé dans l'annexe 4, est muni d'une source lumineuse laser à argon ($\lambda = 514,5$ nm) pouvant être focalisée sur une surface d'environ $1 \mu m^2$ (microsonde Raman). L'analyse des photons diffusés, récupérés selon le principe de la diffusion en retour, est réalisée par un spectromètre multicanal x.y 500 mm, équipé d'un réseau 1800t/mm, et interfacé à un micro-ordinateur. Les fentes d'entrée et de sortie ont été choisies avec une largeur identique de

150 μm , réalisant ainsi un bon compromis entre la résolution ($4,62 \text{ cm}^{-1}$) et l'intensité diffusée. Enfin, les spectres présentés ont été obtenus pour des puissances laser variant entre 200 et 1000 mW, en fonction du rendement de diffusion des échantillons. Il est également possible d'utiliser la **spectroscopie par perte d'énergie des électrons transmis (EELS)**, technique associée au microscope électronique à transmission disponible au laboratoire (spectromètre GATAN associé au PHILIPS CM12). Cette technique permet également de détecter les phases non-diamant à une échelle plus fine que la spectroscopie Raman. Cependant, l'obtention de spectres et surtout leur interprétation restent actuellement assez délicates.

La pollution extrinsèque des couches de diamant élaborées par des techniques CVD assistées par plasma peut avoir différentes origines :

- Nature même du mélange gazeux plasmagène
- Utilisation de gaz impurs
- Etanchéité défectueuse du réacteur
- Action décapante du plasma
- Diffusion à l'état solide substrat/dépôt

L'utilisation de gaz impurs peut provoquer l'insertion d'atomes dont la nature dépend des impuretés présentes dans les bouteilles d'alimentation. Cette pollution du mélange plasmagène pourra également se produire si l'étanchéité du réacteur est insuffisante pour limiter les entrées d'air. Pour ce type de pollution, on pourra trouver des atomes initialement véhiculés sous forme gazeuse (N_2 , CO_2 , O_2 , H_2O , etc...). Une pollution du dépôt pourra également avoir lieu par l'utilisation même du mélange plasmagène. Le cas le plus fréquent correspond à une pollution par l'hydrogène, qui ne peut être évitée compte tenu du pourcentage toujours important en hydrogène moléculaire H_2 . L'interaction directe du plasma avec certaines parties du réacteur induit inévitablement une pulvérisation des matériaux concernés. Cette pollution est particulièrement bien admise dans le cas des systèmes d'élaboration "*surfaguide*" (voir à ce propos l'annexe 2), où le plasma est en contact avec les parois de silice. Ce type de pollution pourra également se produire dans les systèmes d'élaboration de type "*cloche*" par pulvérisation du porte-substrat sous l'effet du plasma, et sa nature dépendra essentiellement des matériaux constituant le porte-substrat. Enfin, compte tenu des températures de synthèse relativement élevées, on ne peut exclure une diffusion des atomes du substrat vers le dépôt.

La détection de ce type de phases et a fortiori l'évaluation de leur teneur respective, sont délicates puisque le caractère isolant des dépôts exclut la majorité des techniques analytiques

classiques. On pourra cependant faire appel aux méthodes optiques, comme la spectroscopie d'absorption, qui peuvent être très sensibles aux impuretés extrinsèques en faible concentration.

I.5.2. Choix et conception d'un système d'élaboration

Comme nous l'avons exposé dans le paragraphe I.2.2.5., il existe un nombre important de techniques de synthèse permettant d'élaborer du diamant. Il nous est apparu judicieux de développer la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-onde (MPCVD pour Microwave Plasma assisted CVD), s'apparentant à la configuration "*cloche*" décrite dans le paragraphe I.1.3. de l'annexe 2, mais où la localisation du plasma n'est pas limitée par une cloche en quartz (le corps du réacteur constitue à lui seul une cavité résonnante). Ce choix a été guidé par la relative souplesse de ce mode de synthèse, par les objectifs d'élaboration définis dans le paragraphe précédent, et par la sensibilité plasma de notre laboratoire.

Compte tenu de l'importante stabilité généralement constatée pour les décharges micro-ondes, la configuration MPCVD de type "*cloche*" peut être envisagée pour de larges domaines de pression et de puissance micro-onde, et pour une grande variété de mélanges plasmagènes. L'extension limitée du plasma sans l'aide d'électrodes, limite la pollution du mélange plasmagène par contact direct de la décharge avec une ou plusieurs parties de l'enceinte réactionnelle, et assure une densité d'espèces actives importante même à faible puissance micro-onde (se reporter à cet effet, à l'annexe 3). Ces différents points devraient nous permettre d'atteindre nos objectifs d'élaboration, tout en nous assurant une gamme de paramètres assez large.

La reproductibilité de la décharge sur le substrat reste le problème majeur de cette technique. La conception du réacteur MPCVD, puis son optimisation seront détaillées dans le chapitre II. de ce manuscrit.

I.5.3. Choix du substrat

Comme nous l'avons détaillé dans le paragraphe I.2.2.4., la nature du substrat joue un rôle très important sur la possibilité de former du diamant ainsi que sur la qualité cristalline du dépôt. Dans le but de simplifier l'étude et de pouvoir étudier plus particulièrement les dépôts, nous avons choisi de réaliser la majorité des synthèses sur du silicium monocristallin, substrat ayant largement fait ses preuves dans le domaine des dépôts de diamant CVD. Comme nous le verrons dans les chapitres III. et IV., il semble que la synthèse de diamant sur silicium puisse se réaliser dans de larges domaines de température, de pression et de composition gazeuse. Cette souplesse nous a permis de modifier la configuration du réacteur, tout en garantissant l'obtention systématique de dépôts.

Dans le but de développer ultérieurement les applications mécaniques des revêtements diamantés, des synthèses sur substrats autres que le silicium ont été entreprises, en particulier sur certains métaux de transition (comme le molybdène, le nickel ou le titane) et sur des carbures de tungstène frittés. Les résultats relatifs à ces synthèses restent à l'heure actuelle qualitatifs et n'ont pas été reportés dans ce manuscrit.

Références bibliographiques

- [1] **F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.J. Wentorf**
"Manmade diamond"
Nature, Vol.176 p.51-54 (1955)

- [2] **D.V. Fedosayev, B.V. Deryagin, I.G. Varasavskaja**
"The crystallization of diamond", Extrait de "Diamond growth and films"
édité par Universities' Carbon Films and Materials Group
ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD (1989)

- [3] **R.J. Caveney**
"Limits to quality and size of diamond and cubic boron nitride synthesized under high pressure, high temperature conditions"
Materials Science and Engineering, Vol.11 p.197-205 (1992)

- [4] **W. Von Bolton**
Zeitschrift für Elektrochemie, Vol.17 p.971 (1911)

- [5] **R.C. Devries**
"Synthesis of diamond under metastable conditions"
Annual Review of Materials Science, Vol.17 p.161-187 (1987)

- [6] **J.C. Angus, C. Hayman**
"Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases"
Science, Vol.241 p.913-921 (1988)

- [7] **O. Ruff**
Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, Vol.99 p.73-104 (1917)

- [8] **G. Tammann**
Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, Vol.115 p.145-158 (1921)

- [9] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, V.M. Lukyanovich, B.V. Spitsyn, V.A. Ryabov**
"Filamentary diamond growth"
Journal of Crystal Growth, Vol.2 p.380-384 (1968)

- [10] **B.V. Deryagin**
"Low-pressure diamond whiskers"
New Scientist, Vol.44 p.673 (1969)

- [11] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev**
"Epitaxial synthesis of diamond in the metastable region"
Russian Chemical Reviews, Vol.39 n°9 p.783-788 (1970)

- [12] **A.V. Bochko, B.V. Deryagin**
"The spiral growth of diamond under metastable conditions"
Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol.196 p.1056 (1971) en russe
Soviet Physics Doklady, Vol.16 n°2 p.140 (1971) en anglais
- [13] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev**
"Physico-chemical synthesis of diamond in metastable range"
Carbon, Vol.11 p.299-308 (1973)
- [14] **B.V. Deryagin, V.N. Bakul, D.V. Fedoseev, Y.I. Nikitin, V.L. Primachuk**
"The influence of mixing on the epitaxial synthesis of diamond"
Powder Technology, Vol.9 p.14-18 (1974)
- [15] **D.V. Fedoseev, V.P. Varnin, B.V. Deryagin**
"On the epitaxial growth of diamond from gas"
Soviet Physics Doklady, Vol.15 n°8 p.787-788 (1971) en anglais
Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol.193 n°6 p.1290 (1970) en russe
- [16] **B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, L.L. Builov, A.A. Klochkov**
"Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates"
Soviet Physics doklady, Vol.21 p.676 (1976)
- [17] **B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, A.E. Alenksenko**
"Structure of diamond films grown from the vapor at low pressures"
Soviet Physics Doklady, Vol.18 n°12 p.822-823 (1974)
- [18] **B.V. Spitsyn, L.L. Builov, B.V. Deryagin**
"Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces"
Journal of Crystal Growth, Vol.52 p.219-226 (1981)
- [19] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev, V.P. Varnin**
"Growth of polycrystalline diamond films from the gas phase"
Soviet Physics JETP, Vol.42 n°4 p.639-640 (1975)
- [20] **D.V. Fedoseev, B.V. Deryagin, I.G. Varshavskaya, A.V. Lavrent'ev**
"Homogeneous formation of metastable phases of carbon at high supersaturations"
Carbon, Vol.21 p.243-246 (1983)
- [21] **W.G. Eversole**
Brevet Canadien n° 628.257 (1959)
- [22] **W.G. Eversole**
Brevets Américains n° 3.030.187 et n° 3.030.188

- [23] **J.C. Angus, H.A. Will, W.S. Stanko**
"*Growth of diamond seed crystals by vapor deposition*"
Journal of Applied Physics, Vol.39 n°6 p.2915-2925 (1968)
- [24] **J.C. Angus, N.C. Gardner**
Brevet Américain n° 3.661.526
- [25] **S.P. Chauhan, J.C. Angus, N.C. Gardner**
"*Kinetics of carbon deposition on diamond powder*"
Journal of Applied Physics, Vol.47 n°11 p.4746-4754 (1976)
- [26] **B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, L.L. Builov**
Doklady Akademii Nauk SSSR, Vol.231 p.333-335 (1976)
- [27] **M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka**
"*Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma*"
Journal of Crystal Growth, Vol.62 p.642-644 (1983)
- [28] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka**
"*Vapor deposition of diamond particles from methane*"
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.21 n°4 p.183-185 (1982)
- [29] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka**
"*Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas*"
Journal of Materials Science, Vol.17 p.3106-3112 (1982)
- [30] **Y. Matsui, S. Matsumoto, N. Setaka**
"*TEM-electron energy loss spectroscopy study of the diamond particles prepared by the chemical vapour deposition from methane*"
Journal of Materials Science Letters, Vol.2 p.532-534 (1983)
- [31] **S. Matsumoto, Y. Matsui**
"*Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase*"
Journal of Materials Science, Vol.18 p.1785-1793 (1983)
- [32] **P. Bou**
"*Dépôt de diamant par C.V.D assistée par plasma micro-onde*"
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, spécialité chimie/chimie-physique (1991)
- [33] **B.V. Deryagin, D.V. Fedoseev**
"*Diamond crystallization from the vapor with periodic pulse supersaturation*"
Soviet Physics Doklady, Vol.18 n°12 p.771-772 (1974)

- [34] **A.R. Badzian, R.C. Devries**
"Crystallization of diamond from the gas phase ; part 1"
Materials Research Bulletin, Vol.23 p.385-400 (1988)
- [35] **K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi**
"Synthesis of diamond by use of microwave plasma chemical-vapor deposition : morphology and growth of diamond films"
Physical Review B, Vol.38 n°6 p.4067-4084 (1988)
- [36] **J.C. Angus**
"Diamond and diamond-like films"
Thin Solid Films, Vol.216 p.126-133 (1992)
- [37] **W. Piekarczyk, R. Roy, R. Messier**
"Application of thermodynamics to the examination of the diamond CVD process from hydrocarbon-hydrogen mixtures"
Journal of Crystal Growth, Vol.98 p.765-776 (1989)
- [38] **L. Vandenbulcke, P. Bou, G. Moreau**
"On the control of diamond deposition structure and morphology"
Journal of Electrochemical Society, Vol.138 n°10 p.2985-2991 (1991)
- [39] **V.P. Varnin**
"Thermodynamic and kinetic factors in diamond crystallization under metastable conditions"
Carbon, Vol.28 p.795 (1990)
- [40] **K. Reichelt**
"Nucleation and growth of thin films"
Vacuum, Vol.38 n°12 p.1083-1099 (1988)
- [41] **M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa**
"Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH_4-H_2 plasma"
Journal of the American Chemical Society, Vol.108 p.5780-5783 (1986)
- [42] **M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa**
"The importance of the positively charged surface for the epitaxial growth of diamonds at low pressure"
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.26 n°5 p.527-529 (1987)
- [43] **M. Frenklach, K.E. Spear**
"Growth mechanism of vapor-deposited diamond"
Journal of Materials Research, Vol.3 n°1 p.133-140 (1988)

- [44] **M. Frenklach**
"Molecular processes during vapor deposition of diamond"
Carbon, Vol.28 n°6 p.759 (1990)
- [45] **S.J. Harris, L.R. Martin**
"Methyl versus acetylene as diamond growth species"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2313-2319 (1990)
- [46] **S.P. Mehandru, A.B. Anderson**
"Adsorption and bonding of C_1H_x and C_2H_y on unreconstructed diamond (111). Dependence on coverage and coadsorbed hydrogen"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2286-2295 (1990)
- [47] **P. Deák, J. Gibber, H. Oechsner**
"Theoretical thermochemistry of diamond-like carbon film growth"
Surface and Coatings Technology, Vol.47 p.517-521 (1991)
- [48] **D.N. Belton, S.J. Schmieg**
"Nucleation of chemically vapor deposited diamond on platinum and nickel substrates"
Thin Solid Films, Vol.212 p.68-80 (1992)
- [49] **D.N. Belton, S.J. Schmieg**
"Loss of epitaxy during diamond film growth on ordered Ni(100)"
Journal of Applied Physics, Vol.66 n°9 p.4223-4229 (1989)
- [50] **J.E. Yehoda, R.I. Fuentes, J.C. Tsang, S.J. Whitehair, C.R. Guarnieri**
"Enhanced nucleation and growth of diamond on SiC by plasma enhanced chemical vapor deposition using thin metal films"
Applied Physics Letters, Vol.60 n°23 p.2865-2867 (1992)
- [51] **R. Ramesham, T. Roppel, R.W. Johnson, J.M. Chang**
"Characterization of polycrystalline diamond thin films grown on various substrates"
Thin Solid Films, Vol.212 p.96-103 (1992)
- [52] **R. Furukawa, H. Uyama, O. Matsumoto**
"Diamond deposition with plasma jet at reduced pressure"
IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.18 n°6 p.930-933 (1990)
- [53] **K. Okada, S. Komatsu, S. Matsumoto, Y. Moriyoshi**
"Morphology of diamonds prepared in a combustion flame"
Journal of Materials Science, Vol.26 p.3081-3085 (1991)
- [54] **K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu, A. Joshi**
"The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2356-2366 (1990)

- [55] **J. Narayan, V.P. Godbole, G. Matera, R.K. Singh**
"Enhancement of nucleation and adhesion of diamond films on copper, stainless steel, and silicon substrates"
Journal of Applied Physics, Vol.71 n°2 p.966-971 (1992)
- [56] **B.R. Stoner, J.T. Glass**
"Textured diamond growth on (100) β -SiC via microwave plasma chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.60 n°6 p.698-700 (1992)
- [57] **H. Itoh, T. Osaki, H. Iwahara, H. Sakamoto**
"Nucleation control of diamond synthesized by microwave plasma CVD on cemented carbide substrate"
Journal of Materials Science, Vol.26 p.3763-3768 (1991)
- [58] **H. Matsubara, T. Sakuma**
"Diamond deposition on cemented carbide by chemical vapour deposition using a tantalum filament"
Journal of Materials Science, Vol.25 p.4472-4476 (1990)
- [59] **K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki, S. Takatsu**
"Improvements in adhesive strength and cutting performance of diamond-coated tools"
Surface and Coatings Technology, Vol.47 p.646-653 (1991)
- [60] **J. Oakes, X.X. Pan, R. Haubner, B. Lux**
"Chemical vapour deposition diamond coatings on cemented carbide tools"
Surface and Coatings Technology, Vol.47 p.600-607 (1991)
- [61] **S. Takatsu, K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki, J. Echigoya**
"Microstructure of diamond films near the interface with WC substrate"
Materials Science and Engineering, Vol.140 p.747-752 (1991)
- [62] **A.R. Badzian**
"Defect structure of synthetic diamond and related phases"
Advances in X-ray Analysis, Vol.31 p.113-128 (1987)
- [63] **R. Ramesham, T. Roppel**
"Selective growth of polycrystalline diamond thin films on a variety of substrates using selective damaging by ultrasonic agitation"
Journal of Materials Research, Vol.7 n°5 p.1144-1151 (1992)
- [64] **S. Koizumi, T. Murakami, T. Inuzuka, K. Suzuki**
"Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.57 n°6 p.563-565 (1990)

- [65] **J.S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, Y. Yokota, A. Hiraki**
"Nucleation control and selective growth of diamond particles formed with plasma CVD"
Journal of Crystal Growth, Vol.99 p.1206-1210 (1990)
- [66] **J.S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, Y. Yokota, A. Hiraki**
"Selective nucleation and growth of diamond particles by plasma-assisted chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.55 n°11 p.1071-1073 (1989)
- [67] **H. Chen, M.L. Nielsen, C.J. Gold, R.O. Dillon, J. Digregorio, T. Furtak**
"Growth of diamond films on stainless steel"
Thin Solid Films, Vol.212 p.169-172 (1992)
- [68] **J.J. Dubray, C.G. Pantano, W.A. Yarbrough**
"Graphite as a substrate for diamond growth"
Journal of Applied Physics, Vol.72 n°7 p.3136-3142 (1992)
- [69] **K.E. Spear**
"Diamond-Ceramic coating of the future"
Journal of the American Ceramic Society, Vol.72 n°2 p.171-191 (1989)
- [70] **M. Seal**
"Applications exploiting the extreme properties of diamonds"
Materials Science and Engineering, Vol.11 p.167-171 (1992)
- [71] **P.K. Bachmann, D.U. Wiechert**
"Optical characterization of diamond"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.422-433 (1992)
- [72] **C.A. Klein**
"Diamond windows for IR applications in adverse environments"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1024-1032 (1993)
- [73] **M.F. Ravet, J. Bourneix, Z.Z. Wang, F. Rousseaux, A. Gicquel, E. Anger**
"Les contraintes dans les couches diamantées"
Actes de Conférence du Séminaire "Club couches minces diamant" p.205-223
25-27 Mai 1992 Volvic France
- [74] **H. Windischmann, G.F. Epps**
"Free-standing diamond membranes : optical, morphological and mechanical properties"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.656-664 (1992)
- [75] **R.C. Eden**
"Application of diamond substrates for advanced high density packaging"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1051-1058 (1993)

- [76] **R. Berman**
"The properties of diamond"
J.E. Field, Academic Press, New York (1979)
- [77] **J.G. Ran, C.Q. Zheng, J. Ren, S.M. Hong**
"Properties and texture of B-doped diamond films as thermal sensor"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.793-796 (1993)
- [78] **R.F. Davis**
"Thin films and devices of diamond, silicon carbide and gallium nitride"
Physica B, vol.185 p.1-15 (1993)
- [79] **N. Fujimori, Y. Nishibayashi**
"Diamond devices made of epitaxial diamond films"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.665-668 (1992)
- [80] **C.A. Hewett, J.R. Ziedler**
"Issues in diamond device fabrication"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.688-691 (1992)
- [81] **K. Miyata, K. Kobashi, D.L. Dreifus**
"Rectifying diodes with a metal/intrinsic semiconductor/semiconductor structure using polycrystalline diamond films"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1107-1111 (1993)
- [82] **P.R. Chalker, C. Johnston, J.A.A. Crossley, J. Ambrose, C.F. Ayres, R.E. Harper
I.M. Buckley-Golder, K. Kobashi**
"Degradation mechanisms of passivated and unpassivated diamond thermistors"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1100-1106 (1993)
- [83] **M. Wermer, V. Schlichting, E. Obermeier**
"Thermistor based on doped polycrystalline diamond thin films"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.669-672 (1992)
- [84] **J.P. Bade, S.R. Sahaida, B.R. Stoner, J.A. von Windheim, J.T. Glass, K. Miyata
K. Nishimura, K. Kobashi**
"Fabrication of diamond thin-film thermistors for high-temperature applications"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.816-819 (1993)
- [85] **B.R. Huang, D.K. Reinhard, J. Asmussen**
"Electrical properties of undoped large-grain and small-grain diamond films"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.812-815 (1993)

- [86] **R. Kalish**
"Ion beam modification of diamond"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.621-633 (1993)
- [87] **G. Demazeau**
"Les matériaux ultra-durs : diamant et nitrure de bore cubique. Nouveaux développements et perspectives à moyen terme"
 Rapport de fin de contrat SGDN n°9 (1991)
- [88] **P.M. Stephan, R.A. Hay, C.D. Dean**
"The new diamond technology and its application in cutting tools"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.710-716 (1992)
- [89] **S. Söderberg, A. Gerendas, M. Sjöstrand**
"Factors influencing the adhesion of diamond coatings on cutting tools"
 Vacuum, Vol.41 n°4-6 p.1317-1321 (1990)
- [90] **T.H. Huang, C.T. Kuo, C.S. Chang, C.T. Kao, H.Y. Wen**
"Tribological behaviours of the diamond-coated cemented carbide tools with various cobalt contents"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.594-599 (1992)
- [91] **A.K. Mehlmann, S.F. Dirnfeld, Y. Avigal**
"Investigation of low-pressure diamond deposition on cemented carbides"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.600-604 (1992)
- [92] **C.T. Kuo, T.Y. Yen, T.H. Huang, S.E. Hsu**
"Adhesion and tribological properties of diamond films on various substrates"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2515-2523 (1990)
- [93] **H.C. Shih, C.P. Sung, C.K. Lee, W.L. Fan, J.G. Chen**
"Application of diamond coating to tool steels"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.605-611 (1992)
- [94] **J. Ahn, F.H. Tan, H.S. Tan**
"Investigation of diamond thin film growth on ferrous surfaces"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.353-356 (1993)
- [95] **J. Spinnewyn, M. Nesládek, C. Asinari**
"Diamond nucleation on steel substrates"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.361-364 (1993)

CHAPITRE II

CONCEPTION ET OPTIMISATION D'UN SYSTEME D'ELABORATION DE DEPÔT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA MICRO-ONDE

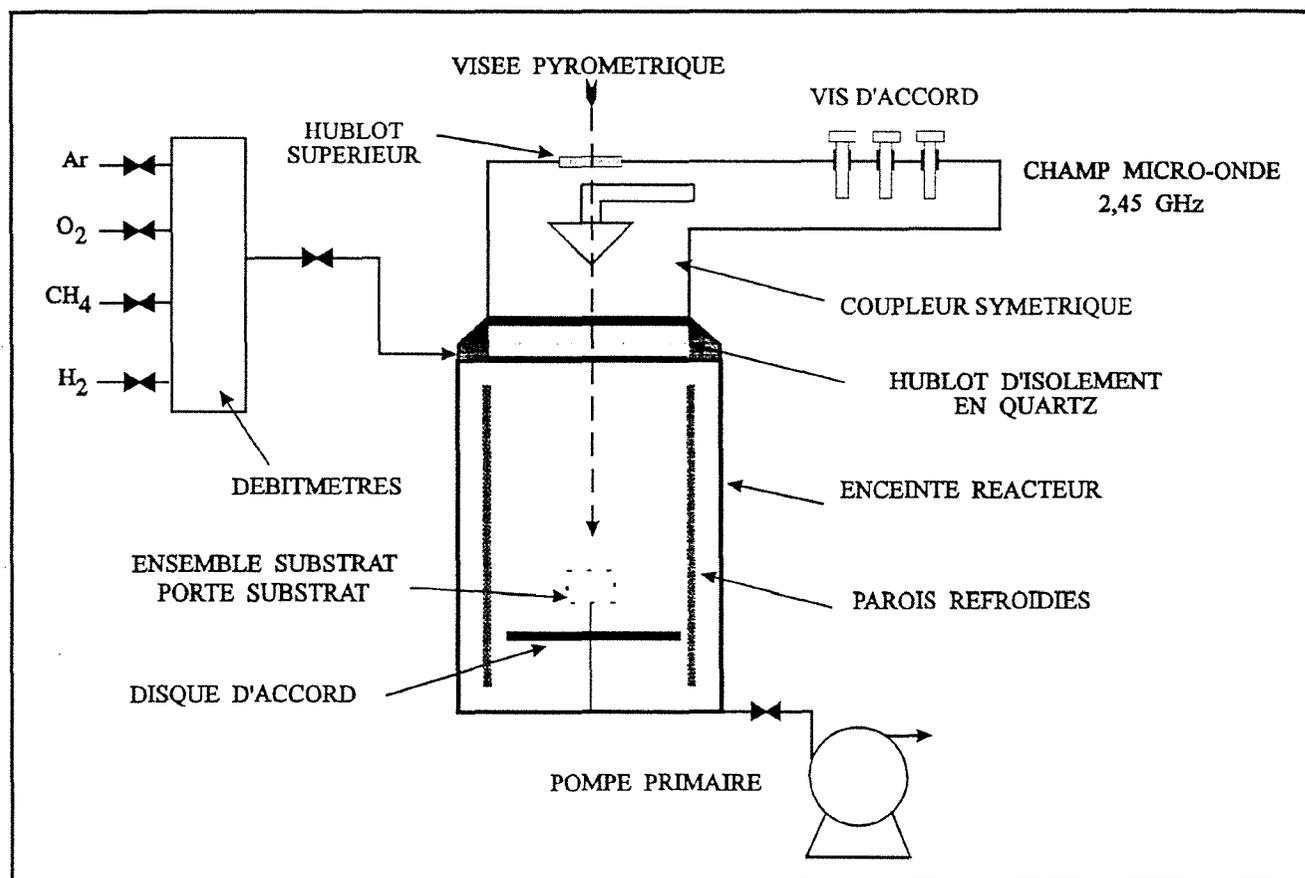


Figure II.1.
Configuration expérimentale de base du réacteur.

II.1. CONCEPTION DU SYSTEME D'ELABORATION

II.1.1. L'enceinte réactionnelle

Le réacteur utilisé au laboratoire est un système de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde s'apparentant au système de type "*cloche*", dont les caractéristiques générales sont développées dans l'annexe 2. Cependant, dans notre cas, la cloche en quartz n'existe pas et l'enceinte réactionnelle constitue dans sa totalité une cavité résonante. La figure II.1. schématise la configuration de base qui n'a pas été modifiée durant toute l'étude. Sur cette figure, le détail de l'ensemble porte-substrat/substrat a été volontairement omis, puisque celui-ci a constitué la partie évolutive du procédé. Les paragraphes II.1.2. et II.2.1. décriront en détail cet ensemble et surtout, les modifications qui lui seront apportées au cours de l'optimisation.

Le réacteur MPCVD a été monté à partir d'une enceinte en acier inoxydable conçu au laboratoire. Afin de limiter l'échauffement des parois, un cylindre d'acier, refroidi par circulation d'eau, a été inséré à l'intérieur du réacteur et limite ainsi le diamètre interne de la chambre réactionnelle à 15 cm. La partie haute du réacteur est coiffée par un hublot en quartz, appelé **hublot d'isolement**, qui assure l'étanchéité du système et permet le passage de l'onde micro-onde excitatrice. La base du réacteur est en fait constituée d'un disque métallique en acier appelé **disque d'accord**, qui peut coulisser le long d'une tige filetée. Cette configuration autorise la modification du volume utile du réacteur par un ajustement de la hauteur de ce disque, ce qui facilite l'accrochage du plasma sur le porte-substrat.

Un générateur micro-onde *SAIREM* de type *GMP12KE* ($\nu = 2,45$ GHz, puissance maximale = 1200 W) et ses guides d'onde correspondants, ont été couplés à l'enceinte précédente par l'intermédiaire d'un **coupleur symétrique** de type *ASTEX* muni d'un **hublot supérieur**. Les guides d'onde sont munis de trois vis d'accord, qui permettent d'ajuster le volume de la cavité résonnante, ce qui limite la puissance micro-onde réfléchie au générateur. Par cette configuration, le champ micro-onde est dirigé verticalement, et pénètre par la partie supérieure du réacteur. L'onde interagit avec le mélange plasmagène, lui-même introduit en aval du hublot en quartz par l'intermédiaire d'un diffuseur couronne. La décharge lumineuse obtenue, de forme sphérique, est susceptible de se localiser en tout point de la chambre réactionnelle. La possibilité de localiser précisément et de façon reproductible la sphère du plasma dépend de paramètres d'élaboration, tels que la pression totale ou la composition du gaz, mais surtout de paramètres géométriques du réacteur, tels que le volume utile de la chambre réactionnelle (réglage de la hauteur du disque d'accord), et la géométrie du système porte-substrat/substrat. Ces différents points seront abordés dans les paragraphes suivants, qui détaillent les améliorations apportées au réacteur en fonction des dépôts réalisés.

Un groupe de pompage (pompe primaire à palette de type *LEYBOLD Trivac D40B* d'un débit volumique nominal de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), et une station de débitmétrie (débitmètres massiques *ALPHAGAZ*) assurent le flux du mélange gazeux dans un domaine de pression compris entre 10^{-2} et 100 hPa . La station de débitmétrie autorise le mélange de quatre gaz dont l'hydrogène, le méthane, l'oxygène et l'argon. La pureté des différents gaz est la suivante :

| | |
|-----------------------|---------------------|
| Hydrogène : 99,9995 % | Méthane : 99,9995 % |
| Argon : 99,9996 % | Oxygène : 99,998 % |

Enfin, dans le cadre des mesures de température réalisées sur les échantillons, la présence simultanée du hublot d'isolement, et du hublot supérieur, nous permet d'opérer une mesure pyrométrique normale à la surface du substrat. Ces mesures, dont les détails sont donnés dans les paragraphes suivants et dans l'annexe 5, sont réalisées à l'aide d'un pyromètre infrarouge dont la surface de visée minimale est de 19 mm^2 .

II.1.2. Conditions d'obtention du diamant dans le réacteur

Les premières tentatives de dépôts de diamant par un procédé MPCVD, ont mis en évidence le point expérimental suivant : **l'obtention de particules de diamant ne se fait que lorsque le substrat est situé directement dans la décharge**. En d'autres termes, la possibilité d'obtenir des cristaux en zone post-décharge ne semble pas réalisable dans notre réacteur. Ce fait expérimental semble indiquer que les espèces chimiques responsables de la formation du diamant sont localisées dans la décharge, et possèdent probablement un temps de vie trop faible pour subsister en zone post-décharge. Cet aspect, assez peu étudié dans la littérature, a néanmoins été abordé par Walker et al.⁽¹⁾ dans le cadre de la réactivité du mélange carbone/hydrogène soumis à une décharge micro-onde. Les auteurs observent que l'hydrogène ne réagit avec le carbone qu'au sein de la décharge lumineuse du fait de la haute teneur en hydrogène atomique. Cette espèce radicalaire se recombinerait rapidement en hydrogène moléculaire dans la zone post-décharge. Des études expérimentales sur la qualité du diamant CVD en fonction de la position dans la décharge montrent qu'en position de post-décharge, le substrat reçoit une proportion d'espèces actives non recombinées trop faible pour assurer un dépôt significatif de diamant, mais la fraction d'hydrogène atomique est suffisante pour limiter la formation de phases graphitiques⁽²⁾.

II.1.3. L'ensemble porte-substrat/substrat

Une des difficultés majeures de l'élaboration de diamant C.V.D. au moyen du réacteur MPCVD décrit précédemment, reste la localisation du plasma micro-onde sur le substrat. Cette localisation doit être reproductible, et permettre l'obtention d'un dépôt homogène sur toute la surface de l'échantillon. Les premières synthèses, dont les résultats sont reportés dans le chapitre III., ont été obtenues à partir d'une **localisation directe de la décharge sur le substrat de**

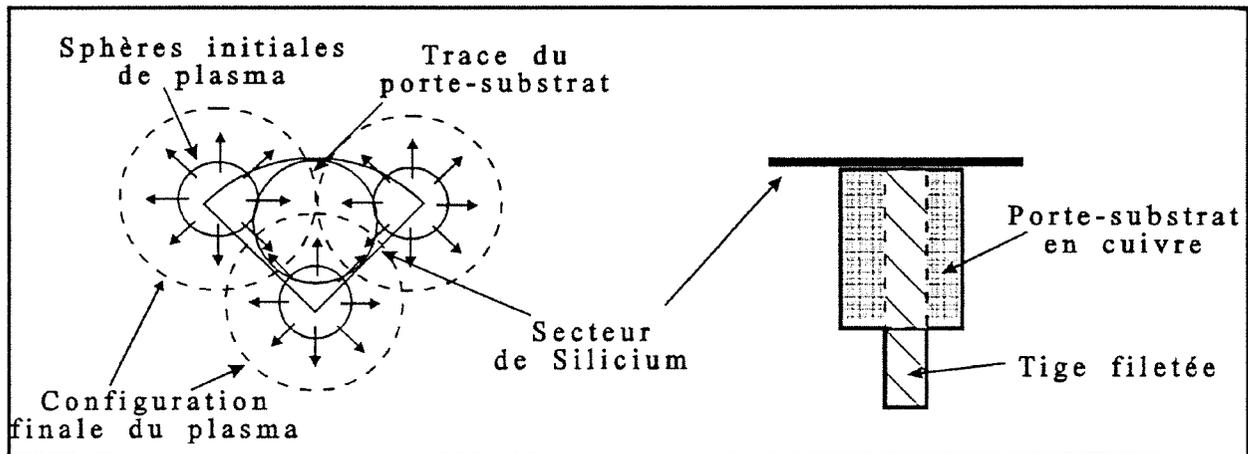


Figure II.2.
Configuration initiale de l'ensemble porte-substrat/substrat
dépôt sous plasma hétérogène.

silicium. La figure II.2. schématise l'ensemble porte-substrat/substrat choisi pour cette configuration, ainsi que le mode d'accrochage du plasma. Cette localisation reproductible est essentiellement due à un effet de pointe généré par la géométrie particulière **en secteur** du substrat de silicium (un quart ou un huitième de wafer), et par une procédure d'initiation de la décharge mise au point par I. Dieguez, et détaillée dans le paragraphe suivant.

II.1.3.1. Procédure d'initiation de la décharge micro-onde

La décharge luminescente est initiée sur les trois pointes du secteur de silicium, en présence du mélange gazeux prévu pour la synthèse (excepté le gaz hydrocarboné), et à une pression faible de l'ordre de 1 hPa. L'augmentation de la puissance micro-onde à pression totale constante provoque une dilatation du volume plasma, alors que l'augmentation de la pression à puissance micro-onde constante confine un peu plus la décharge sur les trois pointes du silicium. Les conditions opératoires finales sont choisies de telle façon que la dilatation des sphères de plasma soit suffisante pour provoquer une superposition des trois sphères à une pression comprise en 30 et 50 hPa. Cette procédure est schématiquement représentée sur la figure II.3., où l'augmentation des paramètres pression totale et puissance micro-onde s'effectue par paliers.

II.1.3.2. Procédure d'arrêt des élaborations

Les premières observations des dépôts, réalisées par microscopie électronique à balayage, ont révélé une modification du contraste au cours du temps. Cette modification correspond à un noircissement de la surface des dépôts de diamant sous l'impact du faisceau électronique, que nous avons associé au craquage d'une couche superficielle de carbone non-diamant. Des analyses par spectroscopie EELS et par microscopie à haute résolution, réalisées par Fallon et Brown⁽³⁾, ont montré qu'il existait effectivement un film de carbone amorphe à la surface des dépôts de diamant. Ils ont indiqué que cette couche se formait probablement après l'extinction du plasma, avec consommation de l'hydrocarbure encore présent dans l'enceinte. Afin de limiter la formation de cette couche, nous avons défini la procédure d'arrêt suivante :

- arrêt de l'alimentation du méthane (CH_4)
- maintien de la décharge micro-onde pendant cinq minutes
- diminution progressive de la puissance micro-onde injectée jusqu'à extinction du plasma
- refroidissement de l'échantillon sous H_2 et/ou H_2 -Ar
- arrêt de l'alimentation du mélange H_2 et/ou H_2 -Ar

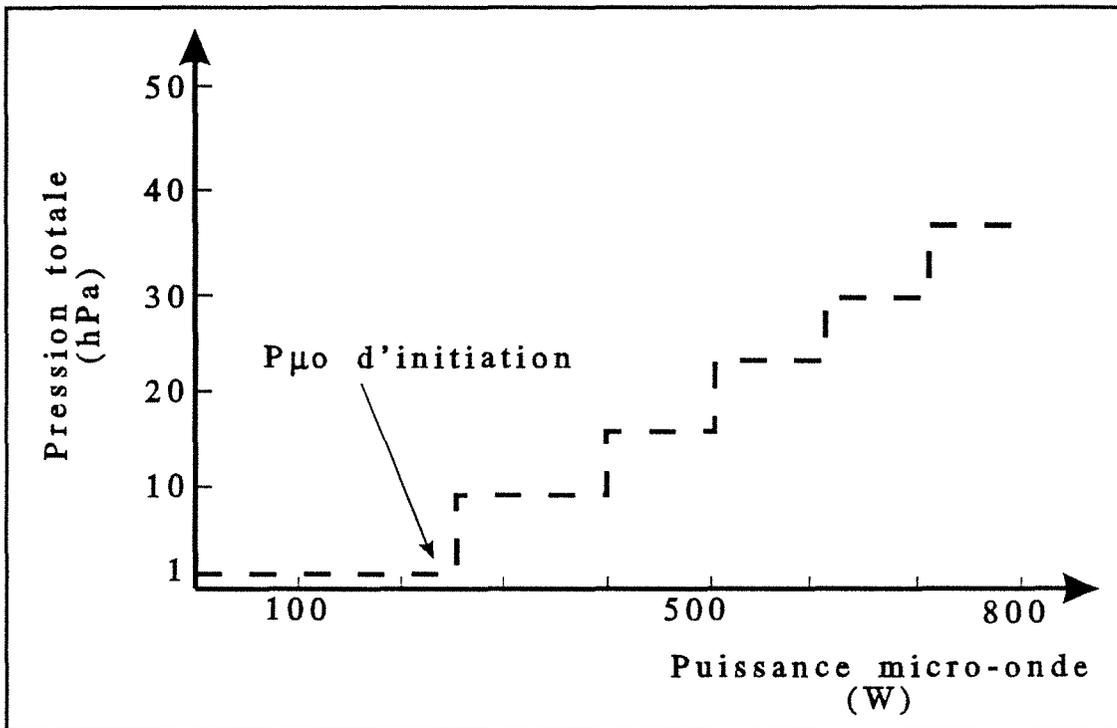


Figure II.3.
Procédure d'initiation et de maintien de la décharge.

On maintient la décharge micro-onde, après avoir coupé l'alimentation en hydrocarbure afin qu'il soit consommé intégralement. Afin d'éviter tout choc thermique, la température du substrat est progressivement abaissée par diminution de la puissance micro-onde injectée. Après extinction du plasma, l'échantillon est amené à température ambiante sous le flux d'H₂, ou du mélange H₂-Ar.

II.1.3.3. Limitations dues à la configuration de l'ensemble porte-substrat/substrat

La configuration précédemment décrite, permet de "plonger" le substrat au sein de la décharge, mais induit un certain nombre de limitations inhérentes à sa géométrie :

- **Présence des gradients thermiques et d'hétérogénéités du plasma**

La superposition des trois sphères de plasma n'élimine pas l'hétérogénéité du plasma, qui existe entre une pointe du substrat et le centre de l'échantillon. Le substrat étant directement chauffé par le plasma, il se crée également un gradient thermique, depuis les pointes (zones à haute température) jusqu'au centre de l'échantillon (zone à basse température), qui peut être accentué par la nature du porte-substrat. Ce gradient peut atteindre trois à quatre cents degrés, dans le cas de puissances micro-ondes injectées très importantes. Ces deux phénomènes ne peuvent pas être découplés, puisque le chauffage de l'échantillon est uniquement assuré par le plasma micro-onde.

La surface de visée du pyromètre étant du même ordre de grandeur que la surface totale des substrats, la température déterminée par le pyromètre sera une valeur moyenne intégrant les gradients thermiques présents sur l'échantillon. **Dans la suite de ce travail, les valeurs de température obtenues sur des substrats soumis à un gradient thermique important seront notées \overline{T} , et ne seront pas suivies d'une valeur d'incertitude qui n'a pas de signification dans ce cas.**

- **Limitation en puissance : fusion locale du substrat**

La présence de points chauds sur les pointes du substrat limite les montées en température susceptibles d'être réalisées par élévation de la puissance micro-onde. Une puissance micro-onde importante peut en effet provoquer la fusion des pointes du substrat. Cette limitation sera particulièrement importante lors de l'utilisation de substrats métalliques ou de silicium (température de fusion de silicium : 1683 K).

- **Limitation de la surface de dépôt**

Compte tenu des pressions de travail choisies et de la limitation en puissance micro-onde décrite précédemment, la superposition des sphères de plasma ne peut se réaliser qu'en utilisant une surface de substrat relativement faible. Les synthèses sous plasma hétérogène ont été

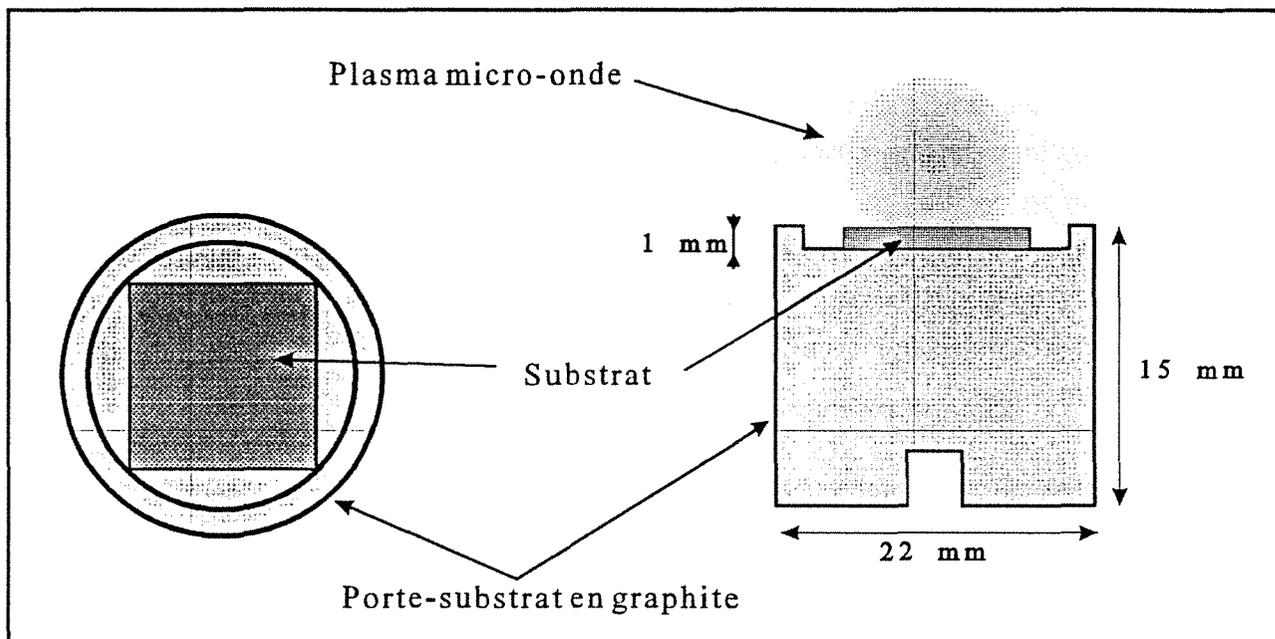


Figure II.4.
Configuration finale de l'ensemble porte-substrat/substrat :
dépôt sous plasma homogène.

réalisées sur des surfaces de silicium de 1,80 et 0,87 cm², correspondant respectivement à un quart ou un huitième de wafer ($\varnothing = 3$ cm).

- **Limitation du débit total**

Les débitmètres massiques utilisés imposent un débit total maximum de 1000 Ncm³/mn. Cette valeur sera fréquemment utilisée lors des élaborations. Compte tenu de l'apparente absence d'évolution morphologique des cristaux et films de diamant en fonction du débit total, nous avons préféré utiliser un débit total de 500 Ncm³/mn pour les synthèses de longue durée.

II.2. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE

II.2.1. L'ensemble porte-substrat/substrat

Pour minimiser les limitations imposées par le montage précédent, et pour homogénéiser le plasma sur le substrat, nous avons testé différents montages expérimentaux dans le but de localiser le plasma sur un porte-substrat cylindrique et non sur le substrat lui-même. La nature du porte-substrat a été choisie de telle façon que son interaction avec le plasma soit minimale afin de limiter son érosion. Après avoir testé des supports métalliques ou en carbone, nous avons retenu le porte-substrat en graphite dont la géométrie est reportée figure II.4. L'accrochage du plasma se réalise essentiellement sur la circonférence du support et de façon homogène. Une cuvette a été usinée sur la partie supérieure et reçoit le substrat. Elle assure un maintien constant du substrat, et limite les éventuels effets de pointe sur celui-ci en compensant son épaisseur.

II.2.2. Conditions d'obtention du diamant et performances

Pour cette configuration, il est également nécessaire d'initier le plasma à faible pression totale, puis de suivre la procédure par paliers définie dans le chapitre précédent. On peut néanmoins noter qu'il n'existe pas de limitation concernant la puissance micro-onde, puisque la température apparaît homogène sur toute la surface du substrat, et qu'il n'existe plus d'effets de pointe. L'homogénéité du plasma est correcte jusqu'à des pressions de l'ordre de 50 hPa, et permet la formation de dépôts homogènes sur des substrats carrés ou circulaires de surfaces 1 cm² et 3,1 cm² respectivement. La procédure d'arrêt des synthèses de diamant reste identique à celle décrite dans le paragraphe II.1.3.2.

L'optimisation de l'ensemble porte-substrat/substrat nous a permis d'améliorer l'homogénéité et la stabilité de la décharge, sur une surface de substrat plus importante que précédemment. Les observations au MEB ont confirmé une remarquable constance de la morphologie, quel que soit le point d'observation. Enfin, nous avons noté une bonne reproductibilité de la localisation du

plasma, puisque pour une série d'élaborations réalisée dans les mêmes conditions expérimentales (en particulier la puissance micro-onde $P_{\mu 0}$), nous avons obtenu le même type de dépôts.

II.2.3. Mesure de la température du substrat

II.2.3.1. Introduction

La minimisation des gradients de température permet de rendre les mesures de température plus précises. Cependant, comme nous l'avons développé dans l'annexe 5, la détermination rigoureuse de la température par pyrométrie optique d'un système qui n'est pas un corps noir, nécessite la connaissance de son émissivité $\epsilon_{\lambda,T}^{sys}$, dont la valeur dépend de la longueur d'onde λ utilisée par le pyromètre, de la température T , et surtout de la nature et de l'état physico-chimique de la surface du système étudié. Cet état n'est généralement pas bien connu, ce qui induit des dispersions dans l'évaluation de l'émissivité. A titre d'exemple, la dispersion des valeurs d'émissivité du silicium compilées dans la littérature⁽⁴⁾, en fonction des paramètres λ et T , illustre la difficulté d'atteindre expérimentalement cette valeur. La connaissance de l'émissivité dans le cas du diamant est encore plus problématique puisque, à notre connaissance, aucune valeur d'émissivité n'est reportée dans la littérature, pour le domaine de température étudié.

II.2.3.2. Cas de l'élaboration de cristaux isolés

Dans le cas de l'élaboration de cristaux de diamant isolés sur silicium, la détermination de la température du système est moins complexe, si l'on considère que la quantité de diamant formé à la surface du substrat, ne perturbe pas de façon significative l'émissivité du silicium. De plus, on admet que cette émissivité est constante dans le domaine de température étudié. Ces différentes hypothèses peuvent s'écrire :

$$\epsilon_{\lambda,T}^{sys} \approx \epsilon_{\lambda,T}^{Si} \approx \epsilon_{\lambda}^{Si} \quad [1]$$

On peut alors contourner l'impossibilité de chiffrer ϵ_{λ}^{Si} en étalonnant le pyromètre selon la procédure décrite dans l'annexe 5, où l'on fait l'hypothèse que les variations du signal pyrométrique sont uniquement dues aux variations de la température. Cet étalonnage montre que la température dans le cas du silicium sur porte-substrat en graphite, est donnée par la relation :

$$T(K) = 7,66 \cdot V_{pyro}(mV) + 728 \quad [2]$$

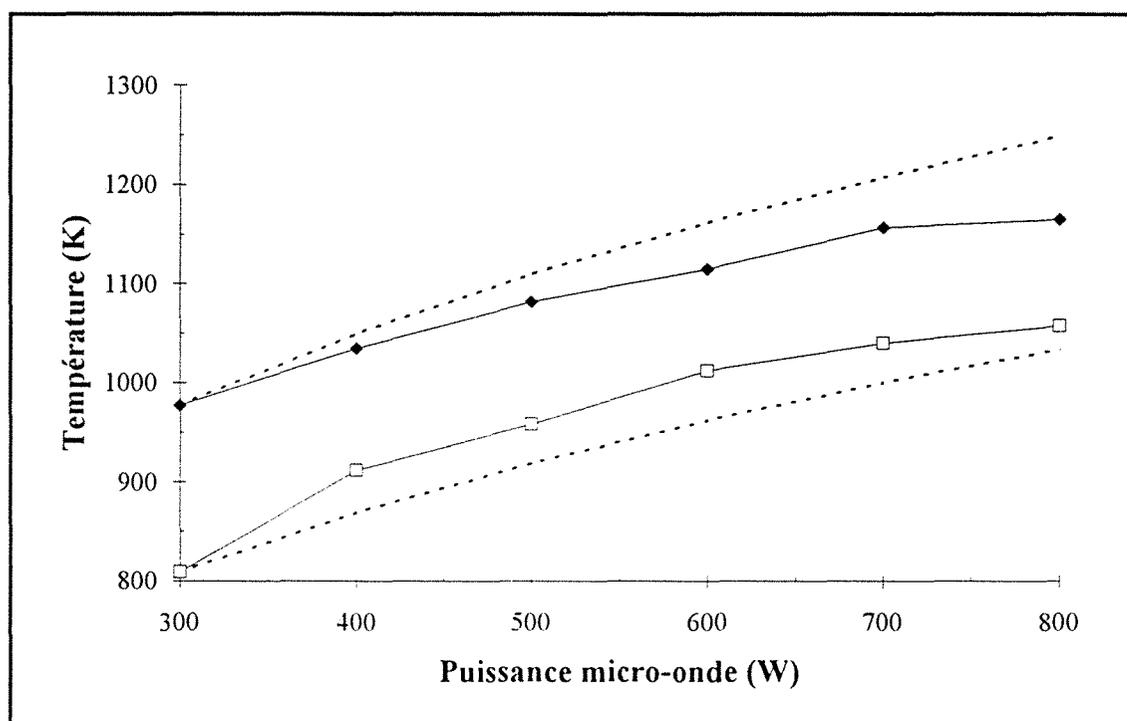


Figure II.5.

Evolution de la température du substrat de silicium en fonction de la puissance micro-onde ($P_{\mu 0}$).

- : système porte-substrat/substrat basse température
- ◆ : système porte-substrat/substrat haute température
- courbes pointillées : évolutions théoriques $P_{\mu 0} = k \cdot T^4$

L'imprécision sur la mesure de température est évaluée à plus ou moins 5 K, compte tenu de la dispersion statistique de la droite d'étalonnage, qui inclue les erreurs engendrées par l'utilisation d'un thermocouple, et le gradient de température présent entre le substrat et le thermocouple (voir annexe 5). L'utilisation de l'équation [2] nous a permis d'établir la relation entre la puissance micro-onde injectée et la température du substrat, dans des conditions typiques de synthèse CVD qui sont les suivantes :

débit total : 500 Ncm³.mn⁻¹
 pression totale : 45 hPa
 teneur en H₂ : 75 vol%
 teneur en Ar : 25 vol%

Les valeurs de température montrent qu'à partir de la configuration porte-substrat/substrat décrite dans le chapitre II.2.1., il n'est pas possible d'obtenir une température supérieure à 1053 K. Afin d'élargir le domaine de température, nous avons défini un ensemble porte-substrat/substrat appelé **système haute température** comportant une céramique, qui vient s'insérer entre le substrat et le porte-substrat en graphite. La présence de la céramique limite le flux de chaleur entre le substrat et le graphite et permet d'atteindre, pour une même puissance micro-onde, une température plus élevée. La géométrie de la céramique est identique à celle du substrat utilisé, afin de limiter son interaction avec le plasma. Un nouvel étalonnage pyrométrique réalisé en présence de cette céramique, a montré que la courbe d'étalonnage était identique à celle obtenue dans le cas d'un substrat de silicium seul.

La figure II.5. exprime les variations de température (déduite de la relation [2]), en fonction de la puissance micro-onde ($P_{\mu O}$). La courbe supérieure est représentative de l'évolution $T = f(P_{\mu O})$ pour le système haute température, et la courbe inférieure est représentative du système basse température (sans céramique). A partir de ces deux configurations, il est possible de faire varier la température dans un domaine compris entre 798 K et 1173 K. Dans les deux cas, la température du substrat est proportionnelle à la puissance micro-onde injectée, ce qui est représentatif d'une localisation reproductible du plasma sur le porte-substrat. Le régime de transfert de chaleur est probablement complexe, puisque les courbes expérimentales s'écartent rapidement des évolutions théoriques tracées uniquement pour un transfert de chaleur par rayonnement (loi en T^4 représentée en pointillée sur la figure II.5.). On peut penser que l'équilibre thermique est atteint par des pertes dues au rayonnement, mais également par une conduction vers le porte-substrat qui peut être limitée par l'insertion de la céramique.

Dans la suite de cette étude, et en particulier lors de la réalisation des films de diamant texturés <111> (voir chapitre IV.), ces fonctions $T = f(P_{\mu O})$ ne seront pas systématiquement respectées du fait de modifications non contrôlées de la localisation de la décharge micro-onde.

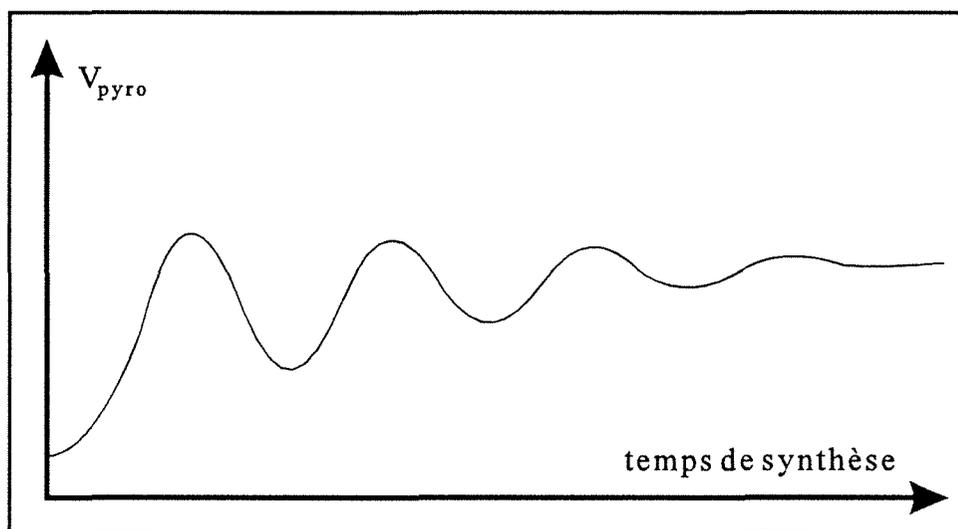


Figure II.6.

Courbe pyrométrique expérimentale type obtenue lors de la croissance de films.

Afin de pouvoir réaliser des élaborations de longue durée sans modifications intempestives des conditions de dépôt, le pyromètre utilisé pour la mesure de température a été connecté à un détecteur d'anomalie qui stoppe la synthèse lorsque la température du substrat est en dehors du domaine imposé par les conditions d'élaboration. Sans entrer dans les détails de sa conception, le détecteur compare le potentiel délivré par le pyromètre à deux tensions de référence, correspondant aux valeurs limites du domaine de température calculées par la relation [2]. Cette technique de contrôle a l'avantage de pouvoir détecter certains incidents (modification ou extinction du plasma, chute de pression, microcoupure électrique, etc...), qui sont susceptibles d'entraîner une modification de la nature des dépôts. Comme nous le verrons dans le chapitre IV., ce système de sécurité nous a permis de réaliser des élaborations continues pouvant atteindre 120 heures.

II.2.3.3. Cas de l'élaboration de films

L'élaboration de films de diamant est rendue possible lorsque la densité de germes devient importante à la surface du substrat. De ce fait, la formation d'un film continu se produit rapidement, et on ne peut plus admettre que l'émissivité du système reste constante durant la synthèse. La relation [1] devient :

$$\epsilon_{\lambda,T}^{sys} = f(\text{temps de synthèse}) \quad [3]$$

L'émissivité du système varie de façon importante entre la valeur initiale du silicium $\epsilon_{\lambda,T}^{Si}$ et la valeur finale du diamant $\epsilon_{\lambda,T}^d$. Le potentiel V_{pyro} délivré par le pyromètre étant fonction de $\epsilon_{\lambda,T}^{sys}$, on observe des fluctuations du signal pyrométrique à température constante qui sont, comme nous le démontrons dans l'annexe 5, représentatives des variations d'émissivité du système constitué par un dépôt de diamant en cours de croissance sur un substrat de silicium. **L'évaluation de la température du système par pyrométrie optique doit donc s'effectuer lorsque le substrat a atteint sa température d'équilibre, et juste avant l'introduction du méthane pour que la relation [2] soit toujours vérifiée.**

En dehors de la mesure de température, il nous est apparu intéressant de modéliser les variations du signal pyrométrique observées lors de la croissance des films de diamant. Ces variations, qui sont schématiquement représentées sur la figure II.6., correspondent à des oscillations périodiques amorties qui ne peuvent être expliquées par un développement analytique direct de l'émissivité, mais peuvent être décrites à partir d'un modèle basé sur la théorie classique de l'optique interférentielle. Le lecteur intéressé par l'établissement complet de ce modèle, ainsi que les perspectives d'analyse *in situ* qui en découlent, pourra se reporter à l'annexe 5 de ce mémoire.

Références bibliographiques

- [1] **P.L. Walker, F.J. Vastola, J.P. Wightman**
"Microwave induce hydrocarbon formation"
Chemical and Engineering News, p.44-45 (Mai 1962)

- [2] **P. Bou**
"Dépôt de diamant par C.V.D assistée par plasma micro-onde"
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, spécialité chimie/chimie-physique (1991)

- [3] **P.J. Fallon, L.M. Brown**
"Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1004-1011 (1993)

- [4] **Y.S. Touloukian, D.P. Dewitt**
"Thermal radiative properties of materials"
Plenum Press, New York (1970)

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DE CRISTAUX DE DIAMANT

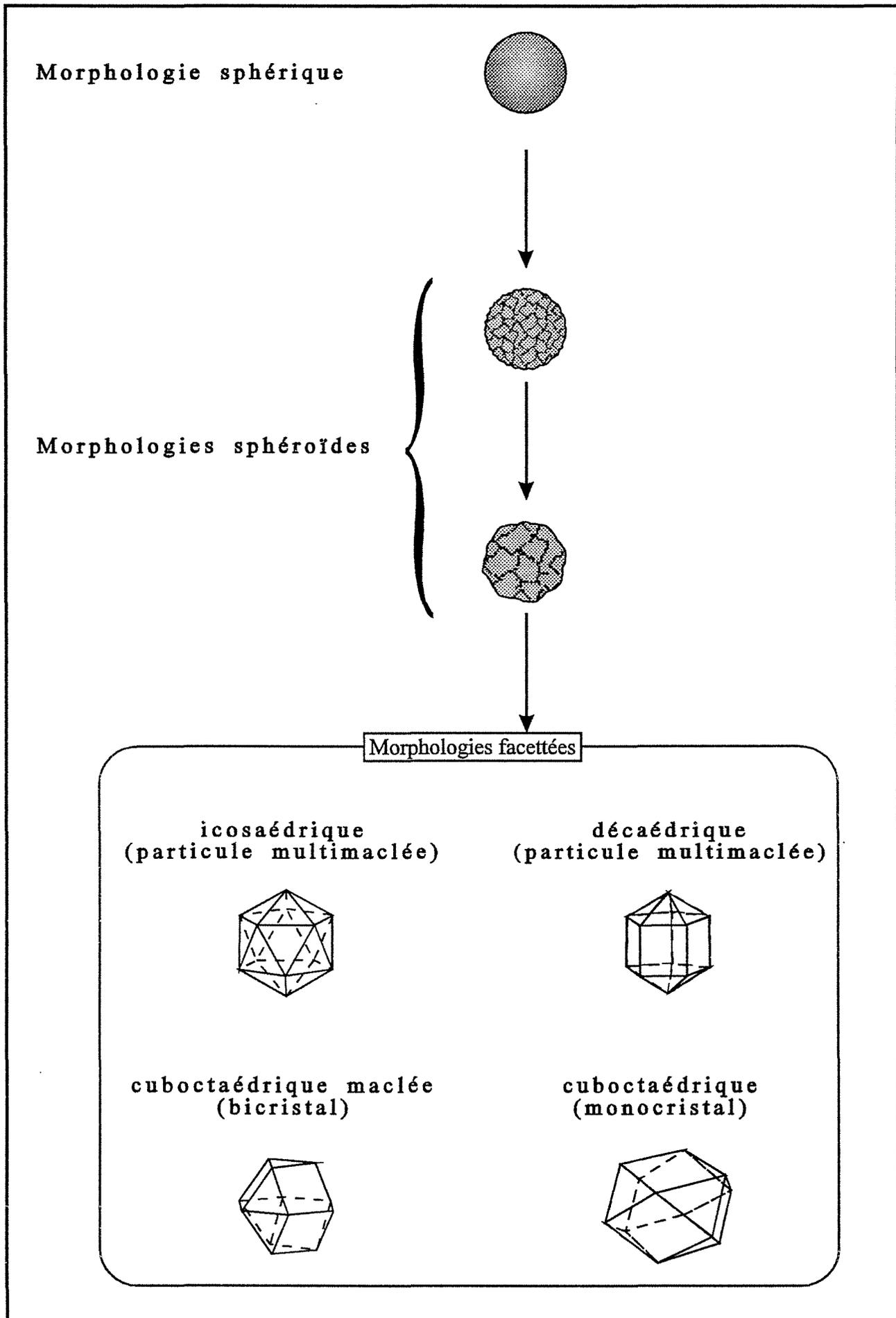


Figure III.1.
Evolution morphologique de cristaux de diamant CVD.

III.1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude des modifications morphologiques des cristaux de diamant lorsque les conditions d'élaboration varient⁽¹⁻⁷⁾. Les conséquences de la variation d'un des paramètres sur la qualité des films, ne sont pas toujours du même ordre de grandeur selon le paramètre choisi, et selon la technique de synthèse utilisée. La composition du mélange plasmagène ainsi que la température de dépôt, sont les paramètres d'élaboration principaux qui déterminent de façon prépondérante les évolutions morphologiques et chimiques pour la plupart des procédés CVD. La figure III.1. illustre cette diversité morphologique où l'on passe d'une morphologie **sphérique microcristalline**, à une **morphologie facettée** via une **morphologie sphéroïde polycristalline**. L'observation de ces morphologies donne une première indication de la qualité globale du diamant.

D'une façon qualitative, la présence de cristaux facettés limités uniquement par des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ ⁽⁵⁾, indique une qualité satisfaisante du matériau, où la proportion de diamant est grande par rapport aux phases graphitiques. Dans le meilleur des cas, les particules sont monocristallines (morphologies cuboctaédriques). Dans d'autres cas, les particules sont multimaclées selon les plans $\{111\}$ et correspondent à l'association de sous-domaines monocristallins séparés par des plans de macles. Les différentes observations microscopiques révèlent la formation de bicristaux (1 plan de macle ou cuboctaèdre maclé), de décaèdres (5 plans de macles), et d'icosaèdres (30 plans de macles) dont la structure et l'origine sont détaillées dans l'annexe 7.

Les particules sphéroïdes correspondent à une détérioration de la phase diamant par apport de composés non-diamant. Celles-ci définissent ainsi une structure polycristalline fortement désordonnée, incorporant simultanément du carbone en hybridation sp^2 et sp^3 . L'observation détaillée de la surface fait apparaître une rugosité importante, qui peut être associée à l'émergence des petits cristaux constituant la particule.

Enfin, des particules quasiment sphériques, se rapprochant d'une structure amorphe. Dans ce dernier cas, la microscopie électronique à balayage conventionnelle ne permet pas de résoudre la topographie de surface, et ces particules apparaissent lisses.

Au regard des différents travaux réalisés depuis quelques années, on peut associer les variations morphologiques et chimiques des cristaux de diamant à deux paramètres essentiels, qui intègrent plusieurs processus que nous décrirons par la suite :

- **Le rendement dépôt/gravure** défini par $R_{d/g} = \left(\frac{v_{\downarrow}^d + v_{\uparrow}^g}{v_{\downarrow}^g} \right)$, où v_{\downarrow}^d est la vitesse de dépôt de la phase diamant, v_{\downarrow}^g la vitesse de dépôt des phases graphitiques, et v_{\uparrow}^g la vitesse de gravure des phases graphitiques.

- **La reconstruction des faces cristallines du diamant.**

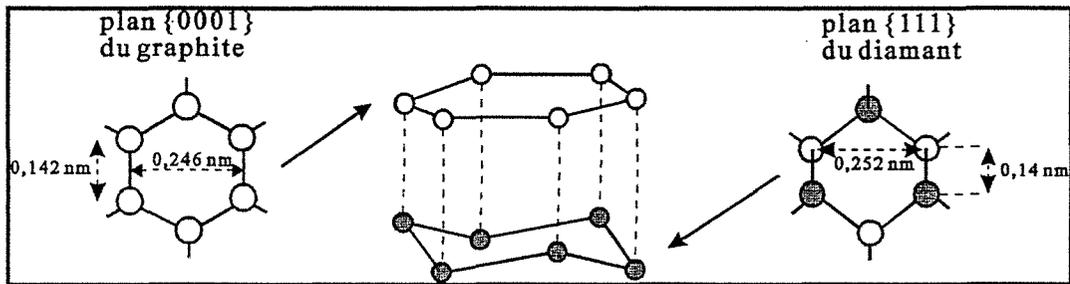


Figure III.2.^(1,8)

Relation épitaxiale entre les plans $\{111\}$ du diamant et $\{0001\}$ du graphite.

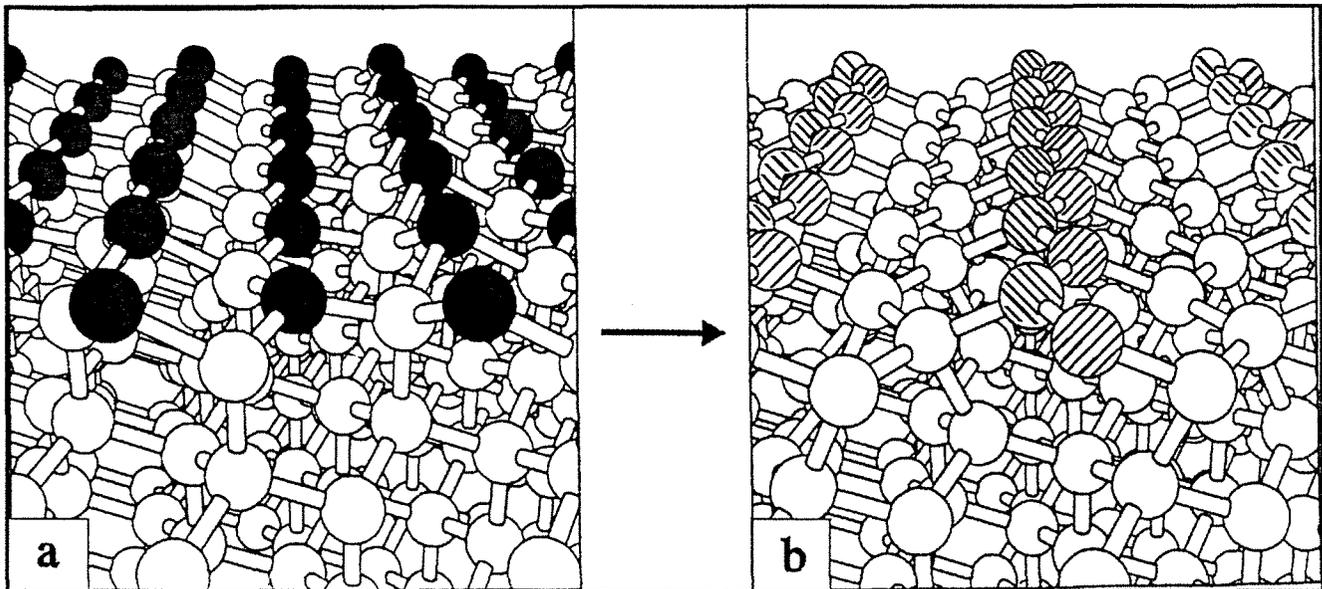


Figure III.3.⁽¹²⁾

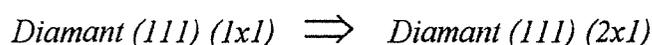
Processus de reconstruction d'une face $\{111\}$ de diamant

a : structure $(111) (1 \times 1) : H$ b : structure $(111) (2 \times 1)$ de Pandey

Le rendement $R_{d/g}$, qui augmente lorsque la qualité globale des cristaux augmente, est surtout défini par la nature du plasma, c'est-à-dire par la nature du mélange plasmagène et le degré de dissociation du gaz qui conditionne la densité en espèces actives. La vitesse de dépôt du diamant v_{\downarrow}^d semble relativement indépendante de la nature du gaz hydrocarboné utilisé, bien que le précurseur responsable de cette croissance soit différent (voir annexe 3). Par contre, la vitesse de décapage des phases graphitiques v_{\uparrow}^g dépend essentiellement de la teneur en hydrogène atomique et par conséquent, du taux de dissociation de H_2 dans le plasma. v_{\uparrow}^g peut également être augmentée par action de radicaux plus actifs que l'hydrogène atomique, en particulier par la présence de radicaux oxygénés (se référer au chapitre II.3. de l'annexe 3). Enfin, différents auteurs^(8,9) indiquent que lorsque le rendement $R_{d/g}$ diminue, le dépôt de graphite a lieu préférentiellement sur les faces $\{111\}$ du diamant selon la figure III.2. La position des atomes de carbone du plan $\{111\}$ du diamant coïncide approximativement avec ceux du plan $\{0001\}$ du graphite. Ce plan graphitique pourra subsister suffisamment longtemps pour être le siège d'une germination de diamant indépendante du diamant sous-jacent. Cette séquence d'insertion graphitique et de germination non-épitaxique, constitue le processus de **germination secondaire** si souvent observé lors de la détérioration de cristaux de diamant, et participe à l'élévation de la vitesse de dépôt du graphite v_{\downarrow}^g .

La reconstruction des faces cristallines constitue le second type de paramètres fondamentaux influant directement sur la morphologie cristalline. Ces processus dépendent essentiellement de la nature des espèces chimisorbées sur les faces du diamant, de leur température de désorption, et de la nature des faces cristalline présentes. Le développement d'une particule de diamant dépend de la vitesse de croissance des faces cristallines la constituant (voir le chapitre I. de l'annexe 6). Baik et al.⁽¹⁰⁾ rappellent qu'un des principaux mécanismes permettant la croissance d'une face, **correspond à sa tendance naturelle à vouloir diminuer son énergie de surface**. Cette énergie, élevée dans le cas d'une face non reconstruite à liaisons pendantes, diminue de façon sensible lors de sa reconstruction qui se produit lors de la désorption des espèces chimisorbées à une température donnée. L'étude bibliographique réalisée dans l'annexe 3 montre que l'hydrogène atomique H° constitue le radical majoritaire dans les mélanges plasmagènes à fort taux d'hydrogène. On peut donc penser qu'il constitue l'espèce essentiellement chimisorbée sur les faces cristallines du diamant.

Dans le cas des faces $\{111\}$, Vidali et al.⁽¹¹⁾ ont montré que la surface est de structure $(111) (1x1):H$, où chaque liaison pendante est saturée par un atome d'hydrogène (voir figure III.3a où les atomes de carbone noircis possèdent chacun un atome d'hydrogène non représenté). Plusieurs auteurs ont ensuite mis en évidence la désorption de l'hydrogène atomique à une température voisine de 1275 K^(12,13), immédiatement suivie d'une reconstruction de surface du type^(14,15) :



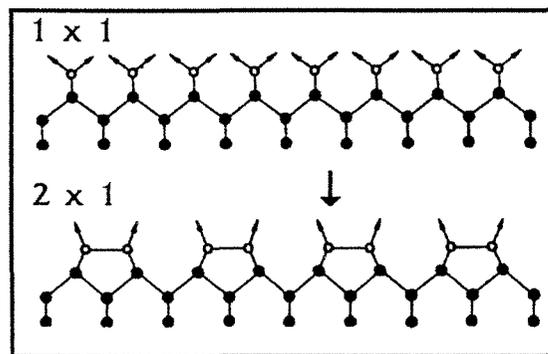


Figure III.4.⁽¹⁹⁾

Processus de désorption progressive de l'hydrogène atomique sur une face {100} du diamant.

Plusieurs modèles ont été avancés pour décrire cette surface reconstruite⁽¹²⁾, mais le modèle à chaînes dimérisées de Pandey^(14,16) semble être actuellement accepté. Cette configuration, illustrée sur la figure III.3b correspond à une hybridation sp^2 partielle des atomes de surface, qui favoriserait la germination de clusters bidimensionnels de graphite. Les atomes de carbone, hybridés sp^2 et hachurés sur la figure, présentent leur orbitale p_z selon un axe de $\pm 30^\circ$ par rapport à la normale du plan (orbitales non représentées sur la figure).

Dans le cas des faces $\{100\}$, la chimisorption de l'hydrogène atomique a lieu selon une structure bimodale de type $(100)(2x1):H$ ou $(100)(1x1):2H$, possédant respectivement un et deux atomes d'hydrogène par carbone⁽¹³⁾. Yang et al.⁽¹⁷⁾ ont montré par ailleurs que la forme non reconstruite *Diamant* $(100)(1x1):2H$ était favorisée à basse température, suivie de la forme reconstruite *Diamant* $(100)(2x1):H$, plus stable à température élevée. Ainsi, la désorption de l'hydrogène atomique sur une face $\{100\}$, illustrée sur la figure III.4., se réalise en plusieurs étapes dans un large domaine de température. Cela induit la prédominance d'une forme reconstruite à haute température qui possède encore de l'hydrogène, mais qui est probablement défavorable à la croissance ultérieure de diamant. Enfin, dans les cas des faces $\{110\}$, Lurie et Wilson⁽¹⁸⁾ indiquent l'absence de reconstruction de surface. Ainsi, les actions de l'hydrogène atomique et de la température seraient moins critiques vis-à-vis de la vitesse de croissance de ce type de faces qui serait alors élevée. Cette hypothèse est expérimentalement vérifiée, puisque les faces $\{110\}$ n'apparaissent jamais sur les cristaux de diamant CVD.

La vitesse de croissance v_{hkl} est étroitement liée au domaine de température dans lequel se produit la désorption de la face $\{hkl\}$. La désorption d'une face $\{111\}$ se produit dans un faible domaine de température centré sur 1275 K, alors que celle des faces $\{100\}$ se réalise dans un domaine plus large. Ainsi, l'augmentation de la température, pour un domaine inférieur à 1275 K, s'accompagne d'une désorption préférentielle des faces $\{111\}$, et par conséquent, d'une élévation du nombre de sites actifs qui sont le siège de la croissance du diamant. Cette augmentation de réactivité doit donc s'accompagner d'une élévation de v_{111} , se traduisant au niveau morphologique, par une prédominance de plus en plus marquée de la forme cubique. Cette évolution se produira jusqu'à la reconstruction de surface des faces $\{111\}$, qui préfigure la détérioration cristalline. Dans le domaine des températures plus faibles ($T < 1000$ K), on peut considérer que les deux types de faces ont leurs liaisons pendantes totalement saturées par de l'hydrogène chimisorbé. Dans ces conditions, les faces $\{hkl\}$ possédant la réactivité la plus importante, seront celles dont la vitesse de croissance v_{hkl} sera la plus élevée, et correspondront par conséquent aux faces les moins développées. A titre d'exemple, l'obtention d'une morphologie octaédrique à basse température indiquera que la réactivité d'une surface de type $(100)(1x1):2H$ est supérieure à celle d'une surface de type $(111)(1x1):H$.

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les différentes morphologies obtenues au laboratoire, et nous tenterons de les corréler aux processus physiques décrits précédemment.

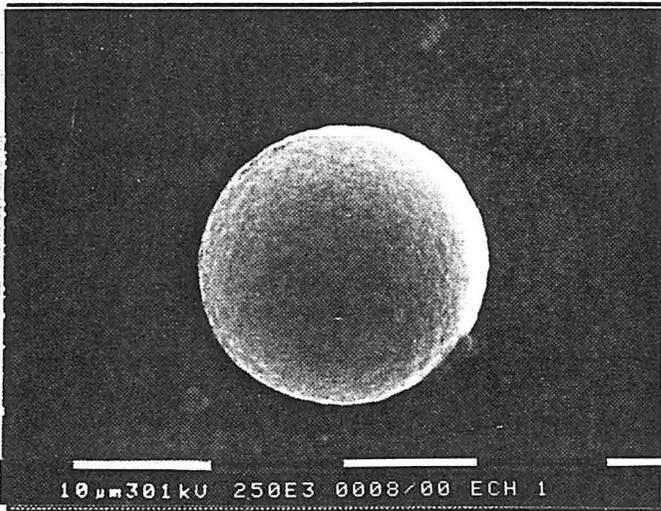


Figure III.5.
Morphologie MEB d'une particule sphérique
proche d'une structure amorphe.

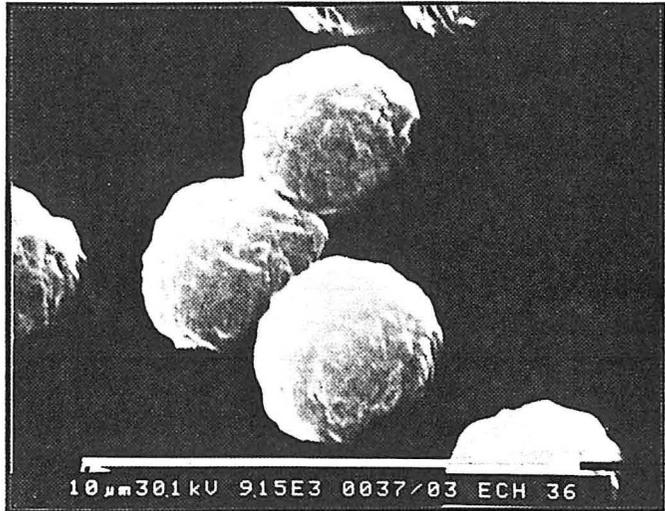


Figure III.6.
Morphologie MEB des particules sphéroïdes
microcristallines.

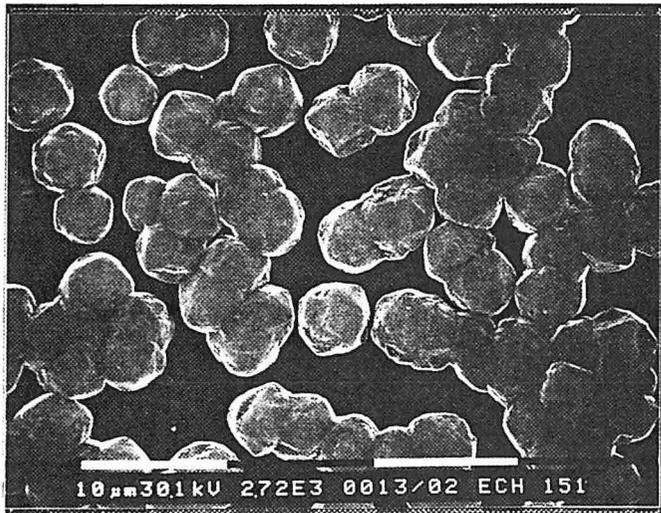


Figure III.7.
Morphologie MEB des particules sphéroïdes
polycristallines.

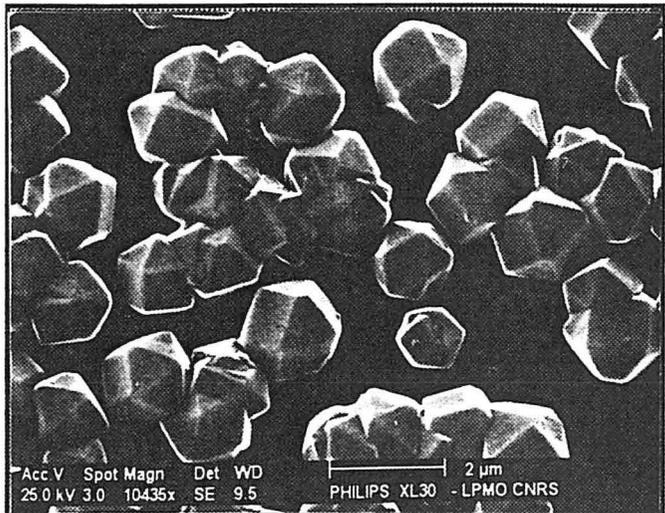


Figure III.8.
Morphologie MEB des particules facettées
monocristallines ou multimacées.

III.2. ETUDE QUALITATIVE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA QUALITE DES CRISTAUX DE DIAMANT

III.2.1. Gamme de qualité du diamant élaboré au laboratoire

Les photos III.5. à III.8. illustrent les différentes morphologies que nous avons pu obtenir au cours des différents essais d'élaboration menés dans le cadre de la conception et de l'optimisation du réacteur MPCVD. On retrouve ici les morphologies décrites dans le paragraphe précédent. Le passage d'une morphologie sphérique à une morphologie sphéroïde, puis à une morphologie facettée, correspond à une amélioration de l'ensemble porte-substrat/substrat décrite dans le paragraphe II., ainsi qu'une optimisation de la composition du mélange plasmagène.

La configuration expérimentale décrite au chapitre II.1. induit un recouvrement complet du substrat par la décharge, où subsistent néanmoins des gradients de température et des hétérogénéités de plasma. Les photos III.5. à III.6. correspondent à des dépôts localisés dans des zones où la densité de plasma était insuffisante pour limiter la formation des phases non-diamant au sein des particules. Une localisation plus précise de la décharge par modification de l'ensemble porte-substrat/substrat (voir paragraphe II.2.), conduit à l'élaboration de particules sphéroïdes beaucoup plus facettées (photo III.7.). Enfin, l'optimisation du mélange plasmagène dans des conditions de densité de plasma favorables, conduit à la formation de cristaux facettés où la proportion de phases non-diamant est probablement beaucoup plus limitée (photo III.8.).

Dans les paragraphes suivants, nous reportons une étude morphologique et chimique plus précise des dépôts de cristaux de diamant que nous avons décrits brièvement ci-dessus. Ces études ont été réalisées en fonction des paramètres d'élaboration principaux que sont la composition du mélange plasmagène, la densité du plasma et la température de dépôt. On doit cependant noter que la température du substrat est essentiellement fixée par la puissance micro-onde et par conséquent, est directement reliée à la densité de plasma. Cette densité détermine également la nature et la teneur des espèces actives susceptibles d'intervenir dans les processus de dépôts/gravures des phases carbonées. Il existe donc, dans notre cas, un couplage inévitable entre la température du substrat et la puissance micro-onde, qui limite les études spécifiques des variations morphologiques en fonction de la température. On peut néanmoins penser que ce couplage existe systématiquement, même dans le cas des réacteurs MPCVD pourvus d'un système de chauffage indépendant, puisque le substrat est toujours placé au sein de la décharge et que la température du substrat modifie la nature du plasma à proximité de sa surface.

III.2.2. Effet de la composition du gaz plasmagène

Les premières synthèses CVD de particules de diamant ont été réalisées sur des substrats de silicium monocristallin orienté (100), (110) ou (111), selon la configuration expérimentale décrite

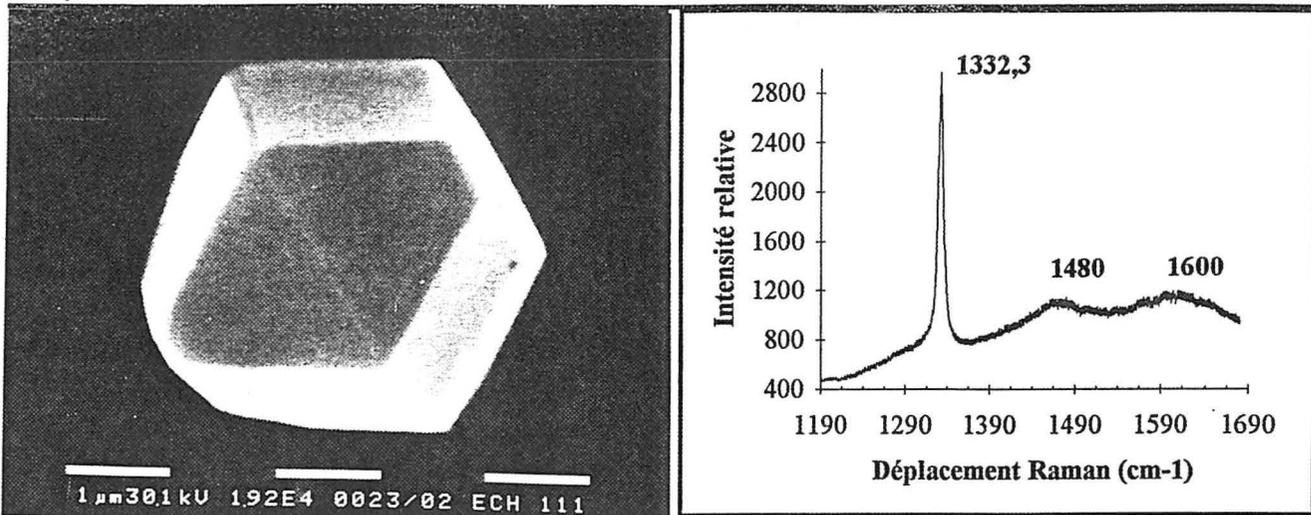


Figure III.9. : effet de la teneur en méthane (échantillon n°1)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol}\%$, $\bar{T} = 1000 \text{ K}$.

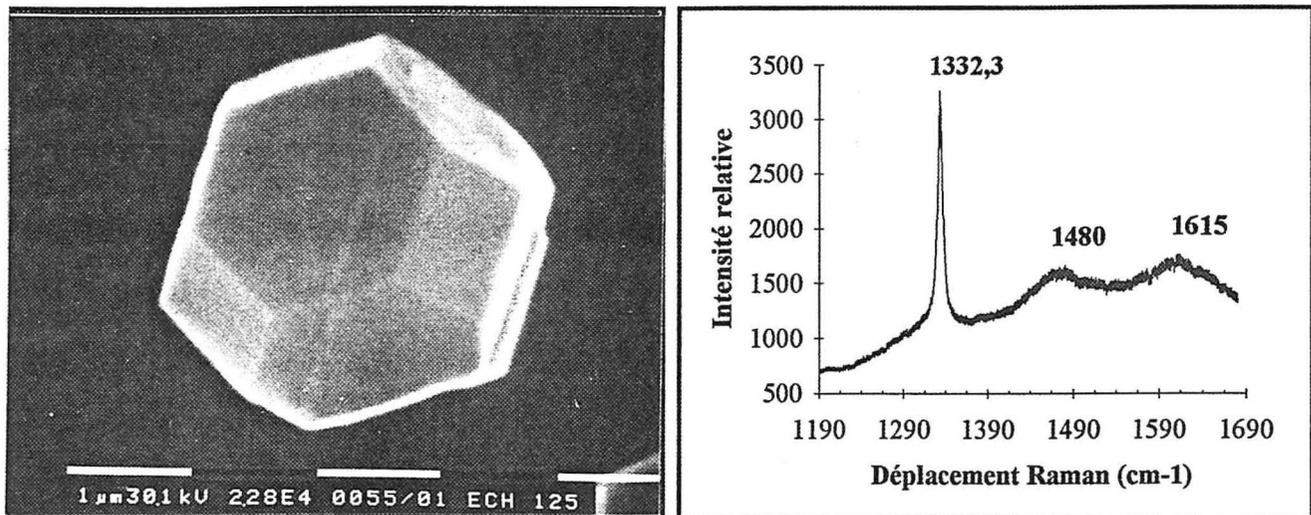


Figure III.10. : effet de la teneur en méthane (échantillon n°2)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[CH_4] = 0,6 \text{ vol}\%$, $\bar{T} = 1000 \text{ K}$.

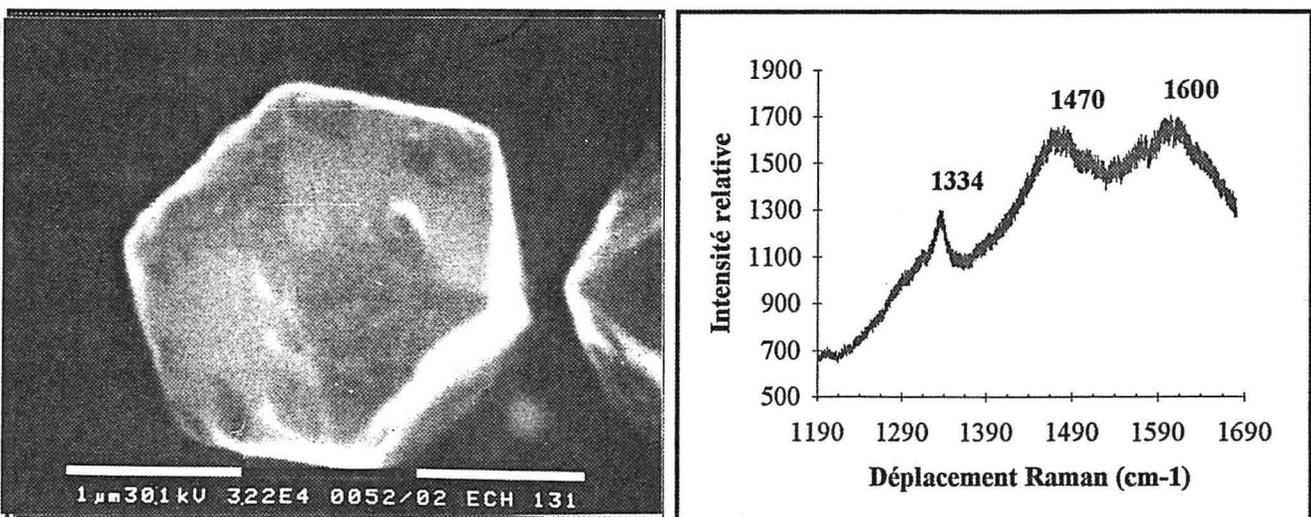


Figure III.11. : effet de la teneur en méthane (échantillon n°3)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[CH_4] = 0,8 \text{ vol}\%$, $\bar{T} = 1000 \text{ K}$.

dans le chapitre II.1.3. où la localisation de la décharge lumineuse se produit directement sur le substrat par effet de pointe. Afin de limiter les effets de l'hétérogénéité du plasma, les observations morphologiques par microscopie électronique à balayage, et les analyses chimiques par spectroscopie Raman, ont été réalisées systématiquement au centre des secteurs de silicium.

III.2.2.1. Influence de la teneur en méthane

Les figures III.9. à III.12. correspondent aux variations morphologiques et chimiques des échantillons n°1 à n°4, obtenues dans le cas d'une élévation de la teneur en méthane. Les paramètres d'élaboration sont reportés dans le tableau III.1. :

| n° échantillon | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------------------------|---|------|------|------|
| Substrat | Si (100) poli pâte diamant 3 μ m en secteur | | | |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 | | | |
| \bar{T} (K) | 1000 | | | |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 500 | | | |
| temps de synthèse (h) | 6 | 4 | 3 | 3 |
| P _{μ0} (W) | 600 | 550 | 480 | 450 |
| [CH ₄] vol% | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 |
| [H ₂] vol% | 99,6 | 99,4 | 99,2 | 99,0 |

Tableau III.1.

Conditions d'élaboration des échantillons n°1 à n°4 : effet de la teneur en méthane.

Certaines conditions opératoires ont été modifiées pour assurer la reproductibilité des paramètres importants tels la taille des particules, ou la température moyenne \bar{T} du substrat. Cette température reste une indication moyenne intégrant le gradient de température, dû au gradient de densité de plasma présent sur le substrat (voir paragraphe II.1.4.).

La microscopie électronique à balayage met en évidence des modifications morphologiques des cristaux qui sont conformes aux études réalisées par ailleurs^(2,10,20,21). Les cristaux évoluent d'une morphologie facettée à une morphologie sphéroïde, lorsque la teneur en hydrocarbure augmente. Les spectres Raman associés à ces dépôts, réalisés sur des amas de cristaux sur une surface d'environ 1 μ m², confirment cette détérioration et sont typiques des spectres reportés dans la littérature⁽²²⁻²⁵⁾. L'augmentation de la teneur en méthane s'accompagne d'une diminution de l'intensité du pic caractéristique du diamant $\bar{\nu} = 1332$ cm⁻¹, parallèlement à l'augmentation importante de l'intensité d'une bande assez large située entre 1400 et 1600 cm⁻¹. Cette bande est caractéristique de la présence d'une structure carbonée sp² désordonnée insérée essentiellement selon les plans {111} du diamant. Badzian et al.⁽¹⁾ indiquent que cette insertion peut provoquer la formation de contraintes locales dans la structure diamant, et induire le déplacement du pic diamant vers les grandes valeurs de $\bar{\nu}$. Le spectre Raman de la

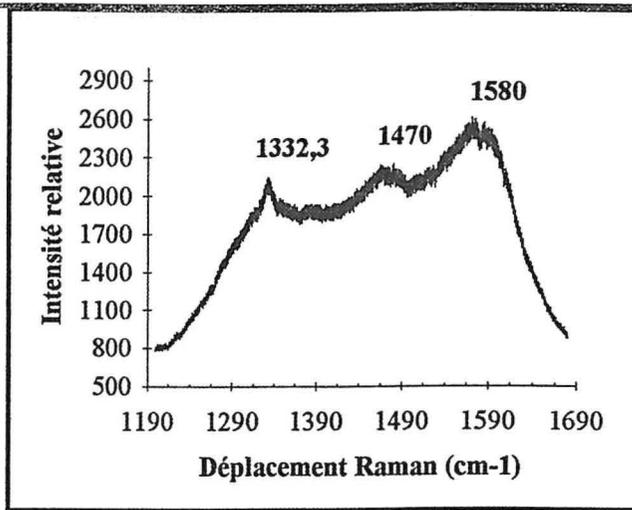
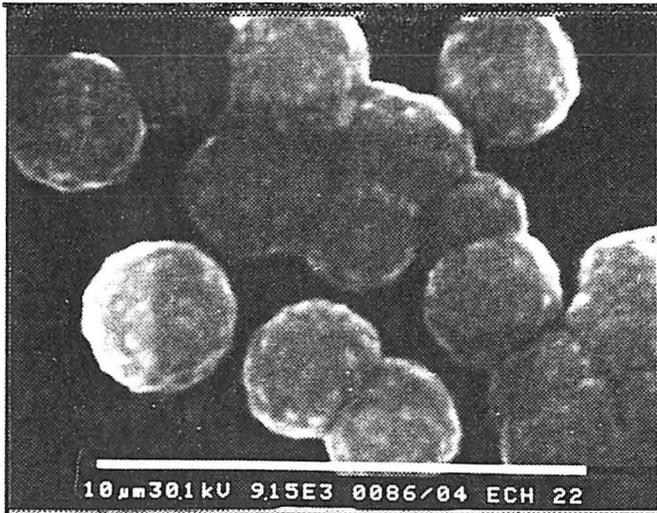


Figure III.12. : effet de la teneur en méthane (échantillon n°4)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[CH_4] = 1,0 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1000 \text{ K}$.

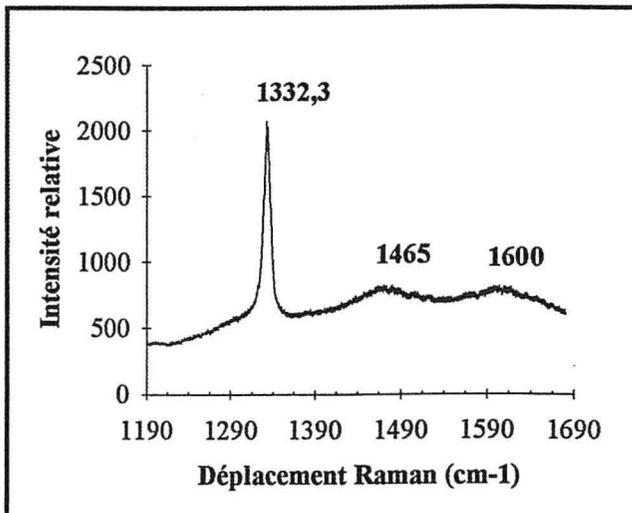
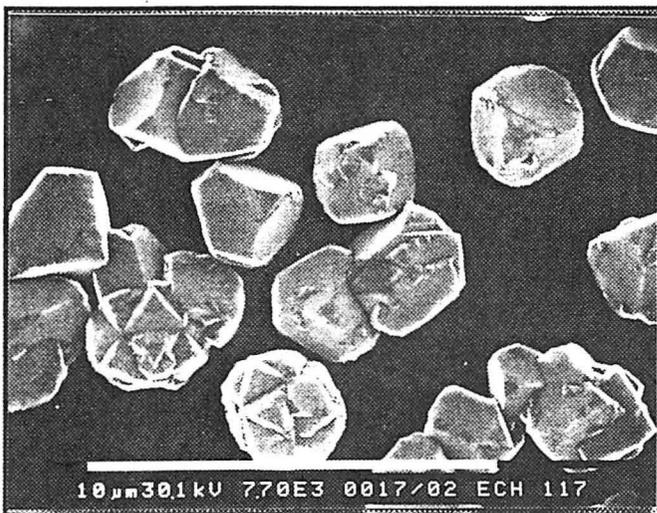


Figure III.13. : effet de la teneur en oxygène (échantillon n°5)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[O_2] = 0 \text{ vol\%}$, $[CH_4] = 0,2 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1150 \text{ K}$.

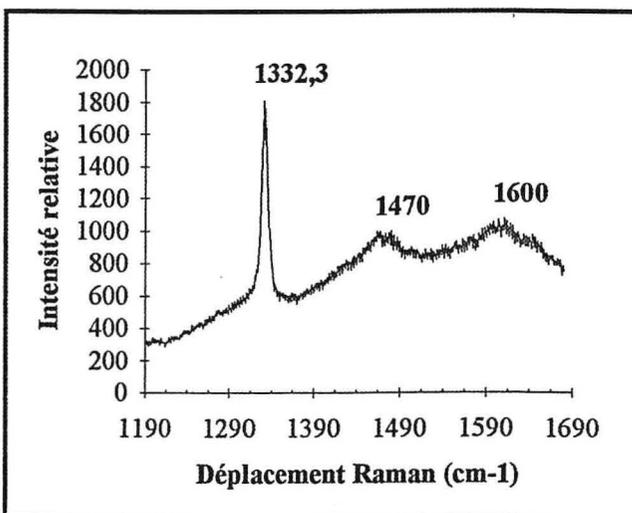
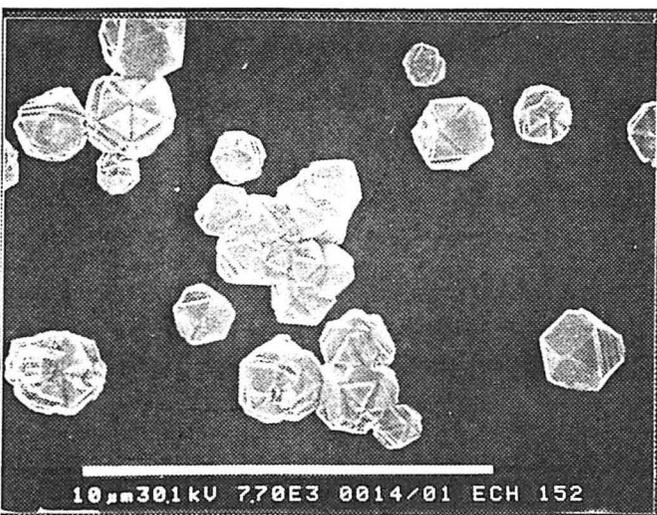


Figure III.14. : effet de la teneur en oxygène (échantillon n°6)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[O_2] = 0,5 \text{ vol\%}$, $[CH_4] = 0,2 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1150 \text{ K}$.

figure III.11. serait représentatif de ce phénomène avec un pic Raman situé à $\bar{\nu} = 1334 \text{ cm}^{-1}$, mais ce déplacement ne semble pas être systématique pour une teneur en méthane élevée (spectre de l'échantillon n°4 Figure III.12.). La structure fine de la bande située entre $\bar{\nu} = 1400$ et $\bar{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ est plus difficile à interpréter, car elle dépend fortement des conditions d'élaboration locales propres à chaque synthèse. On peut néanmoins attribuer le pic situé vers $\bar{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ au pic G du graphite de structure microcristalline (voir à cet effet, le chapitre I. de l'annexe 4). Le pic situé vers $\bar{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$, peu rapporté dans la littérature, est attribué par Mermoux et al.⁽²²⁾ à du carbone hybridé sp^3 limitant de petits domaines carbonés de nature aromatique.

A partir de ces résultats, nous montrons que l'augmentation de la teneur en méthane provoque une diminution sensible du rendement $R_{d/g}$ par une augmentation de v_{\downarrow}^g , mais surtout par une diminution de la vitesse de décapage v_{\uparrow}^g . Celle-ci est probablement due à une teneur de plus en plus faible de l'hydrogène atomique lorsque la teneur en hydrocarbure s'élève⁽²⁶⁾. La teneur en H° devient trop faible pour décaper les clusters graphitiques qui se forment préférentiellement sur les faces $\{111\}$ du diamant, et qui sont le siège d'une germination secondaire. On assiste ainsi à une succession des phases de dépôt graphite/diamant, qui est à l'origine de la formation des particules polycristallines sphéroïdes.

III.2.2.2. Influence de la teneur en oxygène

Les figures III.13. à III.15. correspondent aux variations morphologiques et chimiques des échantillons n°5 à n°7, obtenues dans le cas d'une élévation de la teneur en oxygène à une température moyenne \bar{T} de 1150 K. Les paramètres d'élaboration sont reportés dans le tableau III.2. :

| n° échantillon | 5 | 6 | 7 | 8 |
|------------------------------------|---|------|------|------|
| Substrat | Si (100) poli pâte diamant 3 μm en secteur | | | |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 | | | |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 500 | | | |
| \bar{T} (K) | 1150 | | | 1000 |
| temps de synthèse (h) | 4,5 | 7 | 8,5 | 6,75 |
| $P_{\mu 0}$ (W) | 650 | 850 | 630 | 470 |
| [CH ₄] vol% | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,8 |
| [O ₂] vol% | 0 | 0,5 | 1,0 | 0,5 |
| [H ₂] vol% | 99,8 | 99,3 | 98,8 | 98,7 |

Tableau III.2.

Conditions d'élaboration des échantillons n°5 à n°8 : effet de la teneur en oxygène.

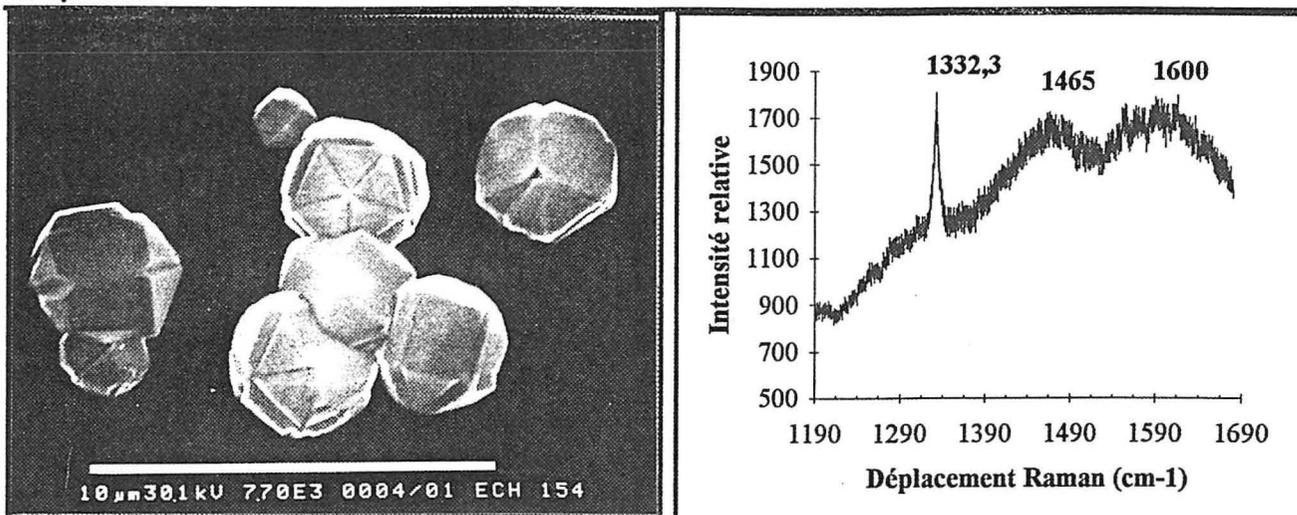


Figure III.15. : effet de la teneur en oxygène (échantillon n°7)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[O_2] = 1,0 \text{ vol\%}$, $[CH_4] = 0,2 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1150 \text{ K}$.

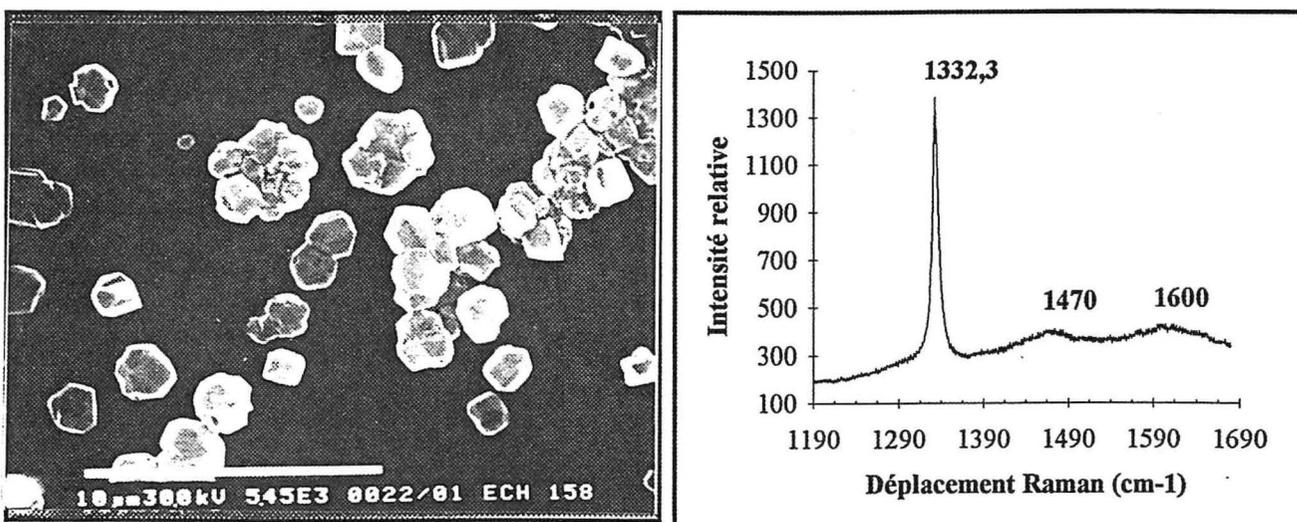


Figure III.16. : effet de l'oxygène (échantillon n°8)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[O_2] = 0,5 \text{ vol\%}$, $[CH_4] = 0,8 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1000 \text{ K}$.

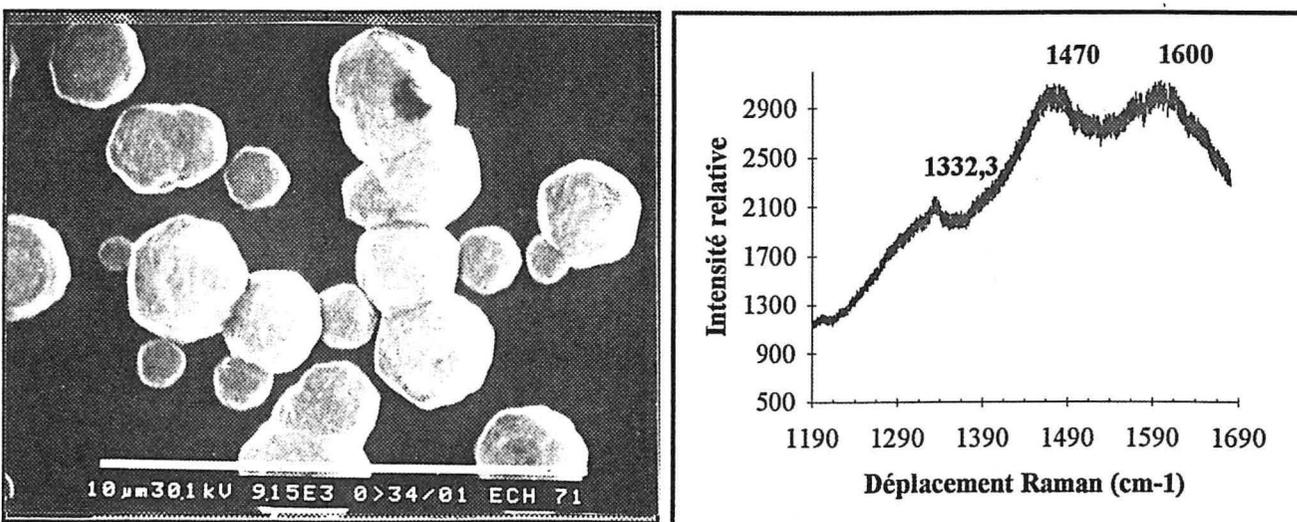
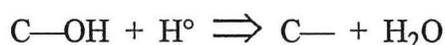


Figure III.17. : effet de l'argon (échantillon n°9)
Morphologie (MEB) et spectre Raman. $[Ar] = 10 \text{ vol\%}$, $[CH_4] = 1,5 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1030 \text{ K}$.

L'élévation de la teneur en oxygène correspond à une dégradation morphologique et chimique des cristaux de diamant. Ainsi, la microscopie électronique à balayage révèle la présence de particules facettées quelle que soit la teneur en O₂, mais on note l'apparition de germination secondaire pour les échantillons n°6 et n°7. Parallèlement, les spectres Raman mettent en évidence le pic diamant, toujours situé à $\bar{\nu} = 1332,3 \text{ cm}^{-1}$. La bande caractéristique des phases graphitiques, de structure fine identique aux échantillons n°1 à n°4, augmente régulièrement lorsque O₂ s'élève.

Ces résultats sont surprenants, compte tenu des études antérieures reportées dans la littérature^(10,21,25-32). Quelle que soit la nature du gaz oxygéné employé, les observations montrent que pour un rapport $\left[\frac{[C]}{[H]}\right]_T$ donné, la qualité cristalline est améliorée par un apport d'oxygène. Comme indiqué dans l'annexe 3, une cause majeure de cette amélioration est reliée à la formation de radicaux oxygénés plus actifs que l'hydrogène atomique, qui découpent de façon plus efficace les phases non-diamant. De plus, plusieurs auteurs⁽²⁵⁻²⁷⁾ reportent une augmentation de la teneur du radical H° lorsque des composés oxygénés sont introduits dans le mélange plasmagène.

Ces apparentes contradictions sont probablement liées à une température trop élevée des échantillons étudiés, qui masque l'effet bénéfique de l'oxygène. Les échantillons n°5 à n°7 ont été réalisés à une température voisine de 1150 K. Cette valeur moyenne qui, en l'absence d'oxygène, permet l'obtention de cristaux de bonne qualité, provoque dans ce cas une détérioration cristalline prématurée. Cette translation du domaine de température a été reportée dans la littérature, en particulier par Shah et al.⁽²⁹⁾, qui l'attribuent à une désorption facilitée d'espèces oxygénées. Ainsi, le radical OH° se désorbe à une température inférieure au radical H° par une réaction de recombinaison du type :



Comme dans le cas de l'hydrogène atomique, cette désorption peut provoquer une reconstruction de surface qui favorise la formation des phases graphitiques.

Afin de démontrer l'effet de la température, nous avons élaboré l'échantillon n°8 (conditions d'élaboration reportées dans le tableau III.2.) avec 0,5 vol% d'oxygène. Cet échantillon (figure III.16.), dont la température de synthèse est proche de 1000 K, peut être comparé avec l'échantillon n°3 (figure III.11.), élaboré dans les mêmes conditions expérimentales excepté l'oxygène. A partir de l'observation des spectres Raman associés à ces échantillons, on note une nette amélioration de la qualité chimique des cristaux lorsque l'oxygène est présent. Autrement dit, pour une qualité chimique équivalente et pour une température relativement faible, la présence d'oxygène permet d'agrandir le domaine de concentration en méthane. Cette

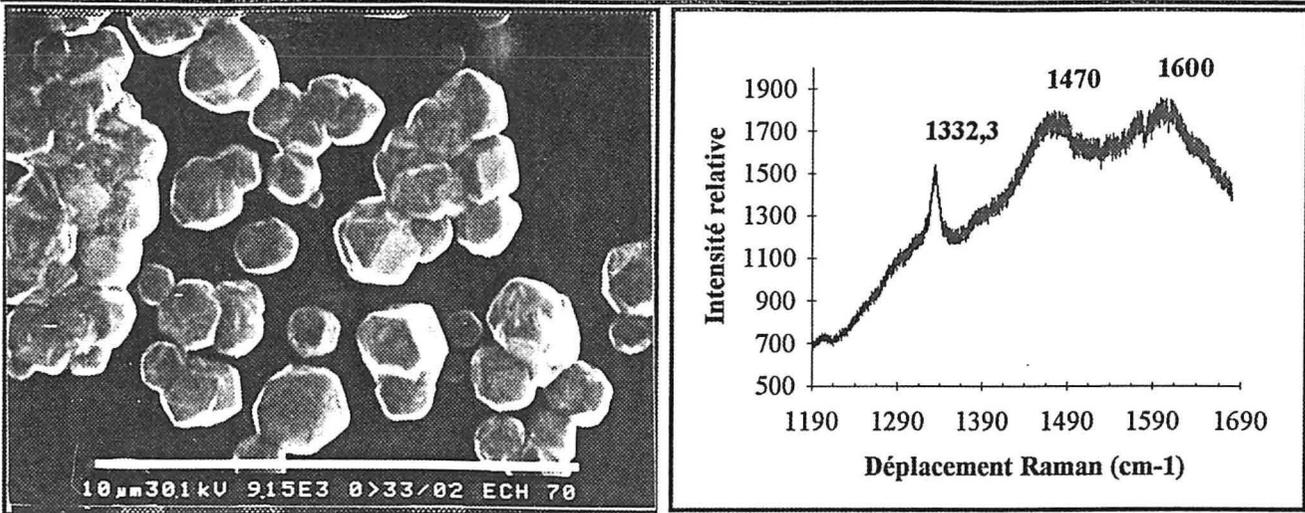


Figure III.18. : effet de l'argon (échantillon n°10)

Morphologie (MEB) et spectre Raman. [Ar] = 30 vol%, [CH₄] = 1,5 vol%, \bar{T} = 1030 K.

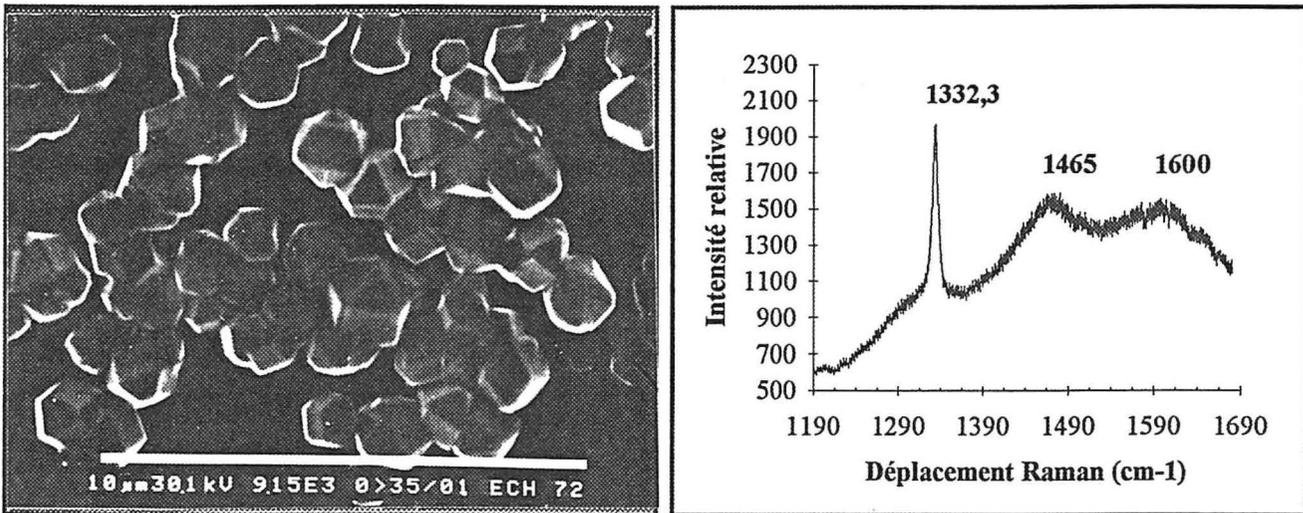


Figure III.19. : effet de l'argon (échantillon n°11)

Morphologie (MEB) et spectre Raman. [Ar] = 50 vol%, [CH₄] = 1,5 vol%, \bar{T} = 1030 K.

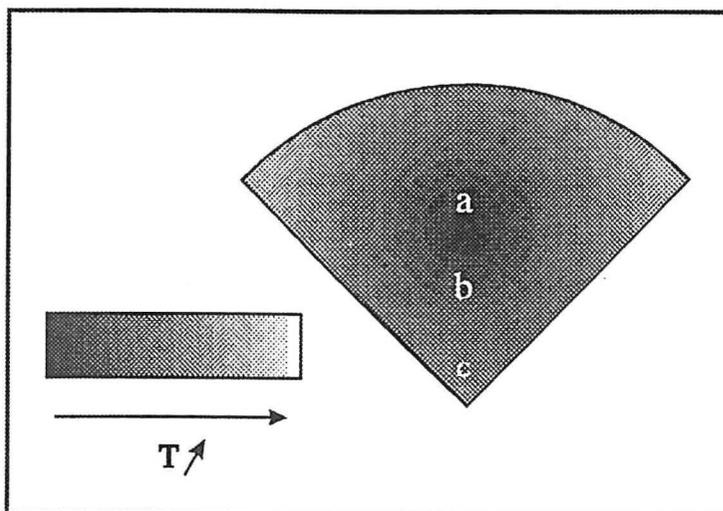


Figure III.20. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°12)

Points d'analyse (a,b,c) du secteur de silicium soumis au plasma hétérogène.

amélioration est confirmée par les photos MEB, en particulier l'absence de germination secondaire pour l'échantillon n°8.

III.2.2.3. Influence de la teneur en argon

Les figures III.17. à III.19. correspondent aux variations morphologiques et chimiques des échantillons n°9 à n°11, obtenues dans le cas d'une élévation de la teneur en argon à une température moyenne $\bar{T} = 1030$ K. Les paramètres d'élaboration sont reportés dans le tableau III.3. :

| n° échantillon | 9 | 10 | 11 |
|------------------------------------|---|------|------|
| Substrat | Si (110) poli pâte diamant 3 μ m en secteur | | |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 | | |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 1000 | | |
| \bar{T} (K) | 1030 | | |
| temps de synthèse (h) | 2 | | |
| P _{μ0} (W) | 700 | | |
| [CH ₄] vol% | 1,5 | | |
| [Ar] vol% | 10 | 30 | 50 |
| [H ₂] vol% | 88,5 | 68,5 | 48,5 |

Tableau III.3.

Conditions d'élaboration des échantillons n°9 à n°11 : effet de la teneur en argon.

L'influence bénéfique de l'argon est sans ambiguïté. La teneur importante en méthane (1,5 vol%) induit une forte détérioration cristalline lorsque la teneur en argon est faible (échantillon n°9). Dans ce cas, le spectre Raman (figure III.17.) révèle un pic diamant très faible, et une structure de bande des composés graphitiques très prononcée. La photo MEB correspondante met en évidence des particules sphéroïdes polycristallines représentatives de cette qualité. L'élévation de la teneur en argon à 30 vol% permet d'améliorer notablement la qualité cristalline. Le spectre Raman figure III.18. comprend un pic diamant bien défini à $\bar{\nu} = 1332,3$ cm⁻¹, mais l'intensité de la bande située vers 1400 et 1600 cm⁻¹ est toujours très importante. La photo MEB met en évidence l'apparition du facettage des cristaux, qui sont cependant le siège de phénomènes de germination secondaire. Enfin, pour une teneur de 50 vol% en argon, le spectre Raman figure III.19. comprend un pic diamant intense ($\bar{\nu} = 1332,3$ cm⁻¹), et la bande relativement limitée des composés graphitiques. Le gain en qualité est parfaitement illustré sur la photo MEB, où les cristaux apparaissent facettés et exempts de germination secondaire.

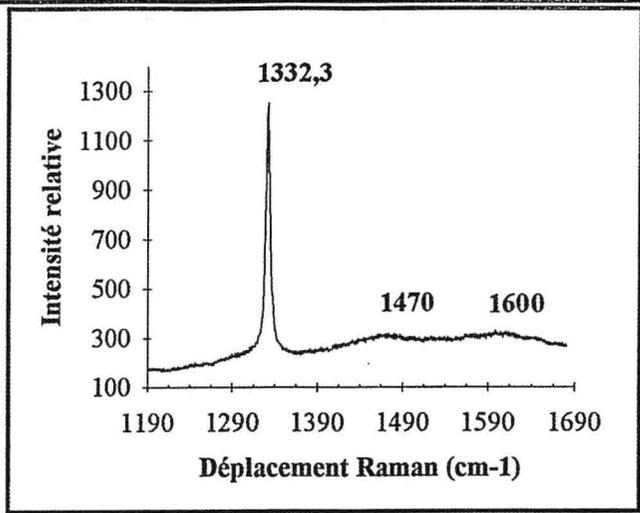
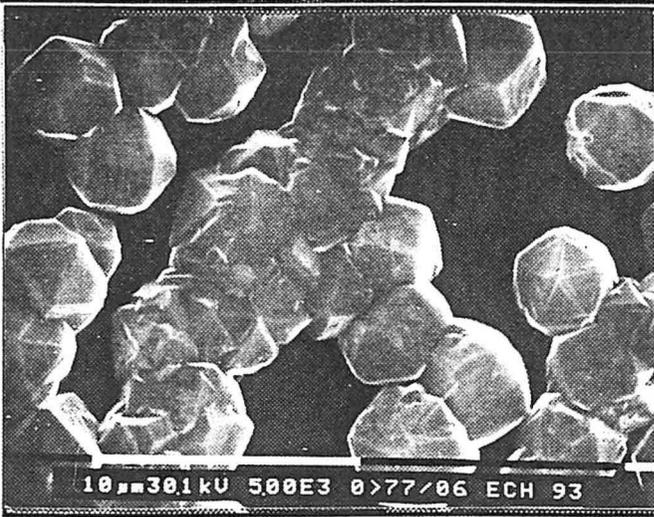


Figure III.21. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°12)
Morphologie (MEB) et spectre Raman au point "a". [CH₄] = 0,4 vol%, \bar{T} = 970 K.

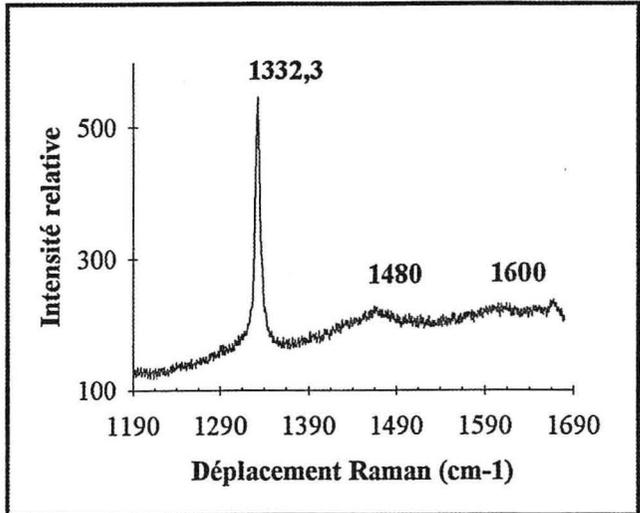
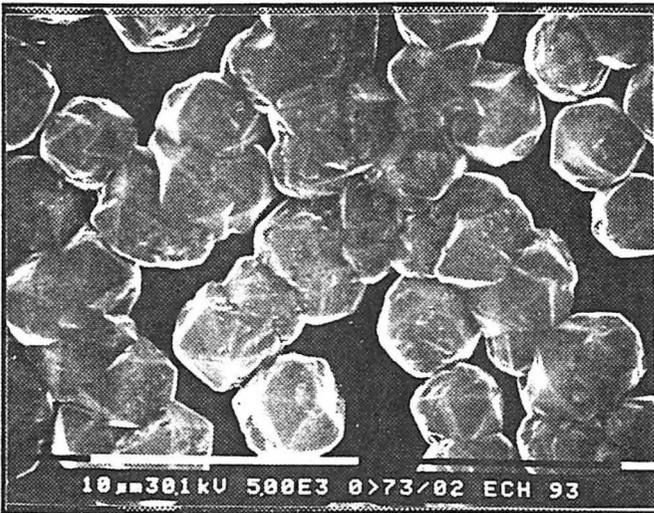


Figure III.22. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°12)
Morphologie (MEB) et spectre Raman au point "b". [CH₄] = 0,4 vol%, \bar{T} = 970 K.

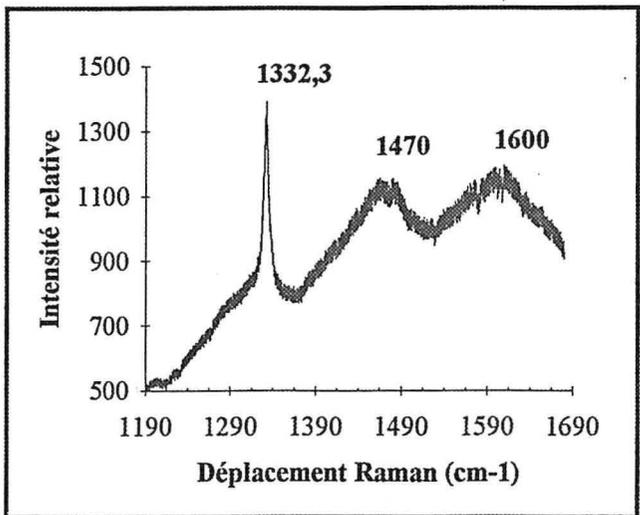
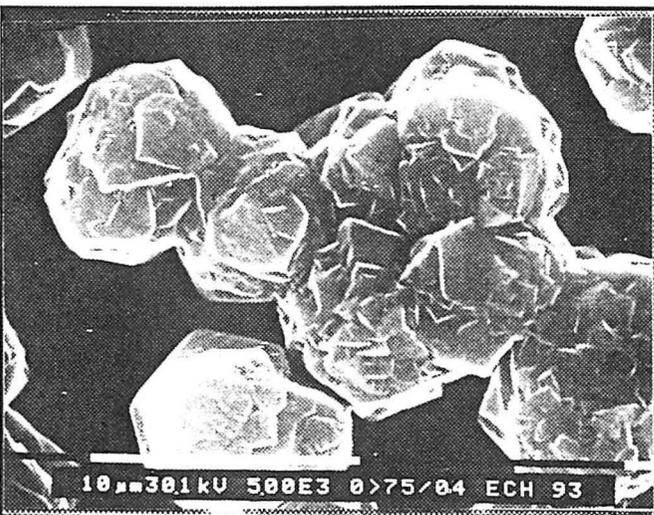


Figure III.23. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°12)
Morphologie (MEB) et spectre Raman au point "c". [CH₄] = 0,4 vol%, \bar{T} = 970 K.

Ces résultats sont en accord avec les observations reportées dans la littérature (se référer au chapitre II.4. de l'annexe 3). Cet effet bénéfique est associé à une élévation de la teneur en hydrogène atomique dans le plasma, ce qui induit un décapage accru des phases graphitiques. Nous pouvons cependant noter que, pour des synthèses réalisées à haute température ($\bar{T} > 1100$ K), nous n'avons pu mettre en évidence cet effet bénéfique. Cette limitation, au même titre que l'oxygène, peut être attribuée à un masquage de l'effet de l'argon par une détérioration cristalline due à la température importante.

III.2.3. Effet couplé de la température et de l'hétérogénéité du plasma

La configuration expérimentale avec hétérogénéité du plasma nous a conduit à considérer les évolutions morphologiques et chimiques, en fonction des deux paramètres couplés que sont la température du substrat et la densité du plasma. Les paramètres d'élaboration de cet échantillon sont reportés dans le tableau III.4. :

| | |
|------------------------------------|---|
| n° échantillon | 12 |
| Substrat | Si (111) poli pâte diamant 3 μ m en secteur |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 1000 |
| \bar{T} (K) | 970 |
| temps de synthèse (h) | 4 |
| P _{μ0} (W) | 650 |
| [CH ₄] vol% | 0,4 |
| [H ₂] vol% | 99.6 |

Tableau III.4. : conditions d'élaboration de l'échantillon n°12
Effet couplé de la température et de la densité de plasma.

Les figures III.21. à III.23. correspondent aux variations morphologiques et chimiques de l'échantillon n°12, obtenues lorsqu'on se déplace sur le substrat selon la séquence décrite sur la figure III.20. Le dégradé réalisé sur la figure III.20. illustre qualitativement les gradients de température et de densité de plasma présents sur l'échantillon. Les zones portées à haute température correspondent aux points de localisation initiaux des sphères de plasma. Elles constituent donc des zones à haute densité de plasma (point "c"). Lorsqu'on se rapproche du centre du substrat, les pertes thermiques dues au porte-substrat sous-jacent provoquent une diminution sensible de la température (point "b", puis "a"). Malgré un recouvrement du substrat par les trois sphères de plasma, la densité de ce dernier est plus faible au centre. Ainsi, les gradients de température et de densité de plasma évoluent dans le même sens. D'une façon qualitative, le gradient thermique peut atteindre trois à quatre cents degrés dans les cas les plus défavorables (voir paragraphe II.1.3.3.).

La microscopie électronique à balayage révèle une modification importante de la morphologie cristalline lorsque l'on passe d'une zone centrale (point "a") à une zone externe (point "c"). Les cristaux, initialement bien facettés et comportant peu de germination secondaire, tendent vers une morphologie sphéroïde polycristalline. Parallèlement, on observe une augmentation de la taille des cristallites. La spectroscopie Raman, associée à ces zones, confirme la détérioration cristalline avec augmentation progressive des bandes 1400 et 1600 cm^{-1} . Cette détérioration est confirmée par de nombreuses études morphologiques^(2,32) et chimiques^(22,31,33), qui indiquent l'apparition progressive de germination secondaire sur les cristaux, puis la formation de particules sphéroïdes contenant une quantité de plus en plus importante de phases non-diamant.

La détérioration cristalline que nous observons s'accompagne d'une élévation de la vitesse de croissance jusqu'à une température probablement proche de 1250 K, au-delà de laquelle elle diminue. Cette évolution, également reportée dans la littérature^(1,33,34), peut être expliquée à partir des phénomènes de désorption de l'hydrogène atomique qui a lieu vers 1200 K. Pour une température inférieure, la croissance du diamant est favorisée par l'équilibre dynamique qui existe entre les sites carbonés sp^3 stabilisés par l'hydrogène chimisorbé, et la création de sites actifs obtenus par la désorption de ces radicaux. L'augmentation de température fait croître la vitesse de croissance par élévation du nombre de ces sites actifs. Cependant, au-delà d'une température limite proche de 1200 K, le temps de séjour de l'hydrogène atomique sur le diamant devient insuffisant pour stabiliser la structure de surface qui se reconstruit. Cette reconstruction favorise alors la croissance des phases graphitiques, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de croissance du diamant et une détérioration cristalline des particules.

III.2.4. Conclusions

Les études morphologiques et chimiques menées de façon qualitative à partir d'une configuration expérimentale non optimisée, ont montré que la qualité des dépôts dépendait des conditions d'élaboration. La nature du mélange plasmagène, en particulier l'utilisation de gaz additifs tels que l'oxygène ou un gaz rare, doit être choisie afin d'optimiser la qualité du diamant déposé. Ce choix devra également tenir compte de paramètres tels que la température du substrat ou la configuration de la décharge qui déterminent les processus fondamentaux de formation des composés susceptibles de se déposer.

Les conditions de synthèse sous plasma hétérogène induisent des gradients de température trop importants pour réaliser des dépôts homogènes sur toute la surface des substrats. Il nous est donc apparu primordial de modifier la configuration expérimentale, afin de limiter ces gradients et d'augmenter les surfaces de dépôt (se reporter au paragraphe II.2.).

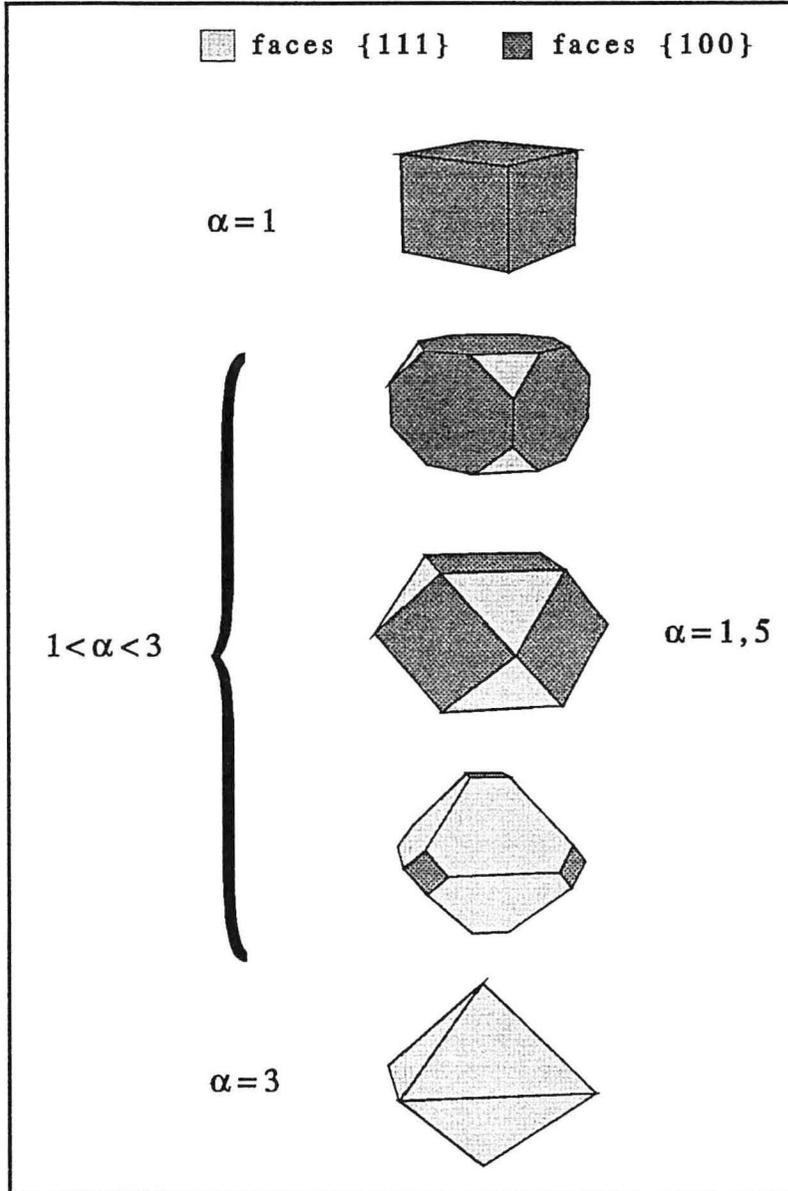


Figure III.24.

Evolution morphologique en fonction du paramètre de croissance α .

III.3. ETUDE QUANTITATIVE DE LA MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE DIAMANT

III.3.1. Introduction

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à quantifier la morphologie cristalline, en nous limitant au domaine où les cristaux sont facettés, et en faisant varier les paramètres teneur en méthane et température de dépôt. Le domaine d'obtention des cristaux facettés, dont les limites ont été définies dans le paragraphe précédent, permet d'obtenir une qualité chimique suffisante du diamant, bien qu'une certaine proportion de phases non-diamant soit incluse dans les particules. L'étude qualitative du paragraphe III.2. a montré que la morphologie cristalline était étroitement liée aux phénomènes de surface, et en particulier, aux vitesses de croissance des faces cristallines du diamant. Ces vitesses, que nous avons précédemment globalisées par le paramètre v_{\square}^d , peuvent être précisées dans le cas des particules de diamant, par les vitesses de croissance v_{100} et v_{111} , respectivement associées aux faces $\{100\}$ et $\{111\}$ qui limitent les cristaux. La variation de ces vitesses modifie la forme des particules, qu'elles soient monocristallines ou multimaclées. Dans le cas des monocristaux, il est possible de quantifier la forme à l'aide du rapport des vitesses de croissance, ou plus exactement, à partir du **paramètre de croissance** α , initialement établi par Wild et al.⁽³⁵⁾, et de la forme :

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

Des considérations géométriques simples, détaillées dans le chapitre I. de l'annexe 6, permettent d'associer des valeurs remarquables de α à chaque domaine d'existence d'une forme. La figure III.24. illustre ces associations. Pour $\alpha \geq 3$, le monocristal croît selon la forme octaédrique, limitée par 8 faces $\{111\}$. Pour $\alpha \leq 1$, le monocristal croît selon la forme cubique, limitée par 6 faces $\{100\}$. Enfin, pour $1 < \alpha < 3$, le cristal croît selon une forme cuboctaédrique présentant les deux types de faces. Dans ce dernier domaine, on peut noter la valeur remarquable $\alpha = 1,5$ qui sépare les formes cuboctaédriques possédant des faces $\{111\}$ triangulaires ($1 < \alpha < 1,5$), des formes cuboctaédriques possédant des faces $\{111\}$ hexagonales ($1,5 < \alpha < 3$). La morphologie des **particules multimaclées** (MTP), dont la structure est développée dans l'annexe 7, est également fonction de la valeur du paramètre de croissance, mais la relation quantitative est plus délicate à déterminer compte tenu de leur structure polycristalline. Néanmoins, les évolutions morphologiques expérimentales seront quantitativement corrélées aux valeurs de α dans le paragraphe III.3.3.

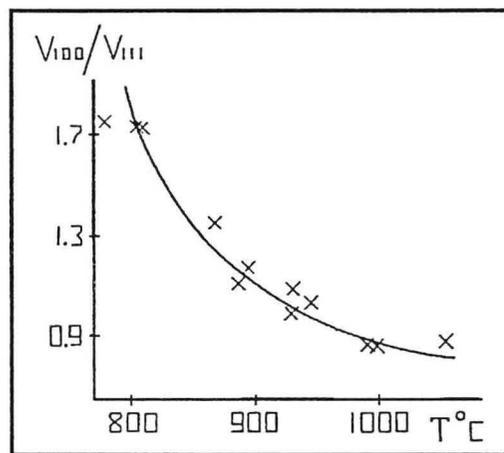


Figure III.25.⁽³⁷⁾

Variations morphologiques en fonction de la température du substrat.

L'évolution de la forme des particules, en fonction des conditions d'élaboration, a souvent été reportée dans la littérature^(2,10,21,35-37). Deryagin⁽³⁶⁾ et Spitsyn⁽³⁷⁾ ont initialement observé une dépendance de α en fonction de la température. Cette relation, illustrée sur la figure III.25., montre que l'on tend vers la morphologie cubique lorsque la température s'élève. Cette évolution, qui a été confirmée par la suite^(2,10,21), est en accord avec la description théorique exposée dans le paragraphe III.1., où la tendance à évoluer vers la forme cubique à haute température correspond à une augmentation de la vitesse de croissance v_{111} par rapport à v_{100} par élévation de la réactivité des faces $\{111\}$.

Matsumoto et al.⁽²⁾ observent une élévation de la proportion des MTP lorsque la température augmente. Cette évolution doit être reliée au processus qui est à l'origine de la formation de ces particules. Matsumoto et Matsui⁽³⁸⁾ envisagent la présence de composés hydrocarbonés possédant initialement une symétrie quinaire, et jouant le rôle de précurseurs des MTP. Cette explication a été fortement mise en doute compte tenu de la faible probabilité d'existence de ces composés dans un plasma. Les calculs de stabilité thermodynamique, initialement développés par Ino⁽³⁹⁾ dans le cas des MTP métalliques, peuvent être partiellement étendus aux particules de diamant. Ces calculs montrent que les MTP peuvent être les édifices thermodynamiquement stables par rapport aux formes cuboctaédriques, dans un domaine de taille restreint. Elles peuvent, par conséquent, se former préférentiellement à haute température. La croissance ultérieure de ces germes serait guidée par des cinétiques d'avancement de faces cristallines, qui n'imposeraient plus de tailles critiques à ces particules (se référer au paragraphe IV. de l'annexe 7).

La nature du mélange plasmagène constitue le second paramètre faisant varier la morphologie des particules facettées. La variation des teneurs en oxygène^(10,21), mais surtout en hydrocarbure^(2,21,37), permet de modifier le paramètre de croissance α . L'évolution morphologique des cristaux en fonction de l'oxygène, semble surtout due à la translation du domaine de température, que nous avons décrite dans le paragraphe III.1. Dans la suite de cette étude, nous nous limiterons aux variations de la teneur en hydrocarbure, et les résultats expérimentaux présentés portent sur l'évolution de α en fonction de la teneur en méthane.

Dans toutes les synthèses reportées dans la littérature, les auteurs observent une évolution de la morphologie des cristaux vers la morphologie octaédrique lorsque la teneur en méthane augmente. A notre connaissance, aucune explication globale n'en a été donnée. On peut cependant remarquer que, si la réactivité d'une face $\{100\}$ est supérieure à celle d'une face $\{111\}$ lorsque celles-ci ne font pas l'objet d'une reconstruction de surface (voir paragraphe III.1.), il semble logique d'observer une augmentation préférentielle de la vitesse v_{100} lorsque la teneur en CH_4 s'élève. A partir de ce raisonnement, on peut également avancer que le domaine de variation de α , lorsque la teneur en méthane varie, est d'autant plus faible que la température est élevée. En effet, l'augmentation de la température provoquera un accroissement de la réactivité des faces $\{111\}$, qui pourra masquer progressivement la réactivité initialement plus importante des faces $\{100\}$.

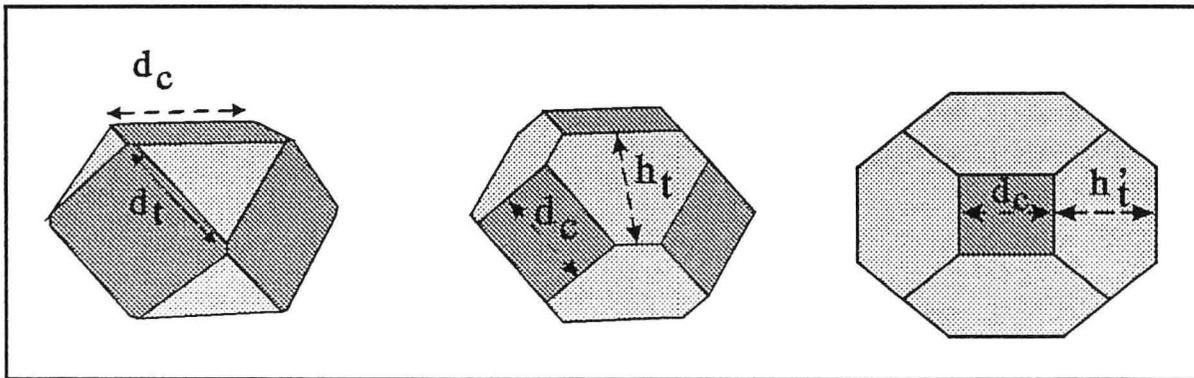


Figure III.26.

Définitions des paramètres géométriques utilisés pour la détermination de α^P .

Bien que Spitsyn et al.⁽³⁷⁾ aient reporté la détermination de α^P par microscopie optique, aucune étude, à notre connaissance, n'a été réalisée sur la détermination quantitative du paramètre de croissance en fonction des conditions d'élaboration, telles que la teneur en méthane et la température du substrat.

Dans la suite de cette étude, nous nous attacherons à évaluer précisément ce paramètre, noté α^P dans le cas de particules isolées, pour des variations couplées de température du substrat et de teneur en méthane. Ces variations seront volontairement restreintes aux valeurs permettant l'obtention de monocristaux et de MTP facettés, ne présentant peu ou pas de germination secondaire.

III.3.2. Evolution morphométrique des particules monocristallines

III.3.2.1. Mesure du paramètre de croissance α^P

La détermination expérimentale de α^P est réalisée par microscopie électronique à balayage. Ce paramètre est directement relié au rapport des dimensions de chaque type de face d'un cristal. Ces relations, établies dans le paragraphe II de l'annexe 6, ont été développées à partir de quatre paramètres géométriques accessibles au MEB (figure III.26.), et sont rappelées ci-dessous :

$$\alpha^P = \frac{6.h_t + 3.\sqrt{3}.d_c}{3.\sqrt{3}.d_c + 2.h_t}$$

$$\alpha^P = \frac{d_c + d_t}{d_c + \frac{d_t}{3}}$$

$$\alpha^P = \frac{6.h'_t + 3.d_c}{3.d_c + 2.h'_t}$$

d_c correspond à la largeur d'une face $\{100\}$, d_t la longueur d'arête d'une face $\{111\}$ triangulaire (cuboctaèdre avec $\alpha^P < 1,5$), h_t la largeur d'une face $\{111\}$ hexagonale (cuboctaèdre avec $\alpha^P > 1,5$), et h'_t la projection de h_t selon un plan $\{100\}$. Pour chacune des mesures réalisées sur un monocristal, nous avons utilisé l'une des trois relations précédentes, en fonction de la forme de la particule, et de son orientation par rapport au faisceau d'électrons. L'association d'une valeur de α^P à un échantillon, nécessite l'établissement de plusieurs hypothèses qui déterminent le domaine de validité des analyses quantitatives :

- **Le paramètre de croissance α^P ne se modifie pas au cours de la croissance du cristal**
Cette hypothèse revient à énoncer que la croissance d'un cristal est homothétique, et que la vitesse d'avancement d'une face est indépendante de sa surface (diffusion de surface infinie). Expérimentalement, ces conditions sont vérifiées lorsque la décharge reste stable durant la synthèse, et que la taille des cristallites n'excède pas 20 à 30 μm .

- **La vitesse de croissance est isotrope**

La vitesse de croissance v_{hkl} est identique pour toutes les faces $\{hkl\}$ du cristal. Autrement dit, les cristaux choisis pour le calcul de α^P doivent être symétriques, et non déformés. Ceux qui ne satisfont pas à ces conditions, ne peuvent faire l'objet d'une détermination du paramètre de croissance.

- **Pas d'effet du substrat de silicium**

L'expérience montre que les cristaux sont systématiquement tronqués par le substrat sous-jacent, et constituent des demi-polyèdres. On admet que cet état n'a pas de répercussion sur les vitesses de croissance associées aux cristaux. D'autre part, les synthèses étant réalisées sur le même type de substrat (silicium de même orientation cristallographique, et échantillons préparés de la même façon), on admet que les variations morphologiques dues à des modifications de la surface des substrats, sont négligeables.

III.3.2.2. Conditions expérimentales

Tous les échantillons ont été réalisées selon la configuration porte-substrat/substrat décrite dans le paragraphe II.2., qui permet de localiser le plasma de façon homogène sur l'ensemble du substrat. Le tableau III.5. résume les conditions opératoires choisies pour cette étude :

| | |
|------------------------------------|--|
| n° échantillons | 13 à 32 |
| Substrat | Si (100) poli pâte diamant 3 μm , carré de 1 cm^2 épaisseur 500 μm |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 500 |
| T (K) (\pm 5 K) | varie entre 920 K et 1172 K |
| temps de synthèse (h) | varie entre 1 et 10 h |
| $P_{\mu 0}$ (W) | varie entre 400 et 850 |
| [CH ₄] vol% | varie entre 0,2 et 0,8 |
| [H ₂] vol% | varie entre 74,2 et 74,8 |
| [Ar] vol% | 25 |

Tableau III.5.

Conditions expérimentales des échantillons de l'étude morphométrique.

| vol% (CH ₄) | 0,2 | | | 0,4 | | | 0,6 | | | 0,8 | | |
|-------------------------|-----|------------|--------------|-----|------------|--------------|-----|------------|--------------|-----|------------|--------------|
| Température (± 5 K) | | | | | | | | | | | | |
| | ech | α^P | 100 σ |
| 920 | 13 | 1,73 | 9,80 | - | 1,96 | - | - | 2,17 | - | 28 | 2,11 | 5,96 |
| 927 | - | 1,70 | - | - | 1,86 | - | 23 | 2,12 | 9,60 | - | 2,08 | - |
| 943 | - | 1,65 | - | 18 | 1,76 | 3,11 | - | 2,00 | - | - | 2,02 | - |
| 973 | - | 1,55 | - | - | 1,58 | - | 24 | 1,79 | 4,25 | 29 | 1,92 | 4,99 |
| 981 | - | 1,52 | - | 19 | 1,54 | 2,60 | - | 1,76 | - | - | 1,89 | - |
| 989 | 14 | 1,50 | 0,30 | - | 1,53 | - | - | 1,73 | - | - | 1,87 | - |
| 1035 | - | 1,34 | - | 20 | 1,45 | 2,00 | - | 1,55 | - | - | 1,74 | - |
| 1050 | - | 1,29 | - | - | 1,44 | - | 25 | 1,50 | 1,60 | 30 | 1,70 | 2,45 |
| 1058 | 15 | 1,27 | 3,10 | - | 1,44 | - | - | 1,49 | - | - | 1,66 | - |
| 1080 | - | 1,22 | - | 21 | 1,43 | 0,70 | - | 1,46 | - | - | 1,54 | - |
| 1103 | - | 1,17 | - | - | 1,38 | - | - | 1,44 | - | 31 | 1,43 | 2,97 |
| 1111 | 16 | 1,16 | 2,77 | - | 1,37 | - | 26 | 1,43 | 0,82 | - | 1,43 | - |
| 1157 | 17 | 1,14 | 2,85 | 22 | 1,28 | 4,20 | - | 1,41 | - | - | 1,45 | - |
| 1165 | - | 1,14 | - | - | 1,26 | - | - | 1,41 | - | 32 | 1,46 | 1,60 |
| 1172 | - | 1,13 | - | - | 1,25 | - | 27 | 1,41 | 3,53 | - | 1,46 | - |

Tableau III.6.

Valeurs de α^P en fonction de [CH₄] et T. Les valeurs de α^P , dont les numéros d'échantillons ne sont pas reportés, ont été interpolés par une loi exponentielle. La moyenne des écarts-types $\sigma = 0,04$.

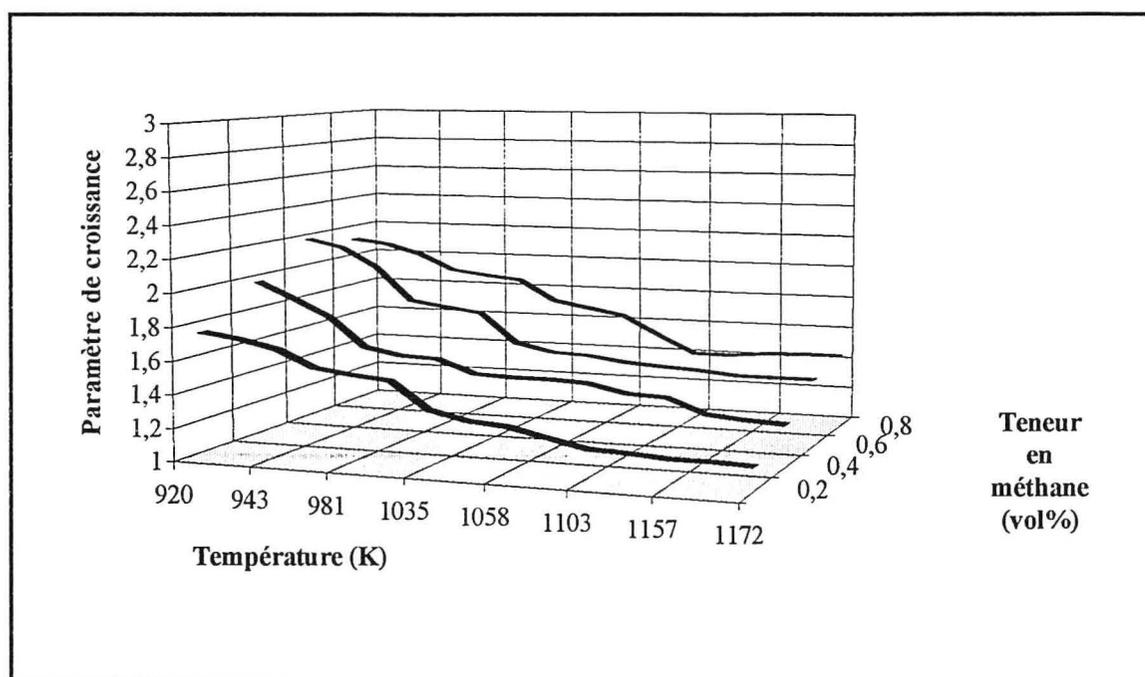


Figure III.27.

Représentation tridimensionnelle de l'évolution de α^P en fonction de la température du substrat et de la teneur en méthane.

La pression totale P_t a été fixée afin d'obtenir un bon compromis entre l'homogénéité du plasma et la vitesse de croissance globale du diamant. Dans le but de maintenir une bonne réactivité du plasma à basse température, une teneur en argon de 25 vol% a été systématiquement utilisée pour toutes les synthèses. La précision du paramètre de croissance dépendant de la taille des particules observées au MEB, l'analyse morphométrique a été réalisée sur des cristallites d'une taille comprise entre 1 et 10 μm . Le temps de synthèse a donc été choisi en fonction de la vitesse de croissance globale du diamant, propre à chaque condition d'élaboration. Le domaine de température exploré a été défini à partir des variations de la puissance micro-onde, et élargi grâce à l'utilisation du porte-substrat haute température, décrit dans le paragraphe II.2.3., et comprenant une céramique entre le cylindre en graphite et le substrat.

III.3.2.3. Résultats

Le tableau III.6. reporte les différentes valeurs de α^P obtenues expérimentalement lors des variations de la température du substrat et de la teneur en méthane, ainsi que les valeurs interpolées du paramètre de croissance pour les conditions de synthèse n'étant pas associées à un échantillon élaboré. Conformément aux travaux de Spitsyn illustrés sur la figure III.25.⁽³⁷⁾, nous avons choisi d'interpoler les valeurs intermédiaires de α^P à partir d'une loi exponentielle du type :

$$\alpha^P = A + B \exp\left[\frac{1}{T}\right]$$

Dans la suite de ce travail, et en particulier lors de l'élaboration de films texturés (voir chapitre IV.), l'interpolation nous permettra d'associer une valeur précise du paramètre de croissance, à des échantillons dont les paramètres d'élaboration ne coïncident pas exactement avec ceux des échantillons présentés ici. Chaque valeur expérimentale du paramètre de croissance est une donnée moyenne, établie à partir de mesures réalisées sur une dizaine de monocristaux, aléatoirement répartis sur la surface du substrat. Les écarts-types (σ), déduits de ces valeurs moyennes, donnent un aperçu de la dispersion des mesures. Par la suite, nous avons associé l'incertitude du paramètre de croissance, à la moyenne des écarts-types reportés dans le tableau III.6., soit $\overline{\sigma} = 0,04$.

La représentation tridimensionnelle figure III.27., met en évidence les évolutions de α^P . Celles-ci sont conformes aux différents travaux précédemment cités : on tend vers la morphologie cubique lorsque la température augmente, ou lorsque la teneur en méthane diminue. D'une façon plus quantitative, on note que α^P augmente avec la teneur en méthane, puis se stabilise pour les valeurs les plus élevées. On peut également noter l'absence des valeurs du paramètre de croissance comprise entre $\alpha^P = 2,12$ et $\alpha^P = 3$. Des études morphométriques

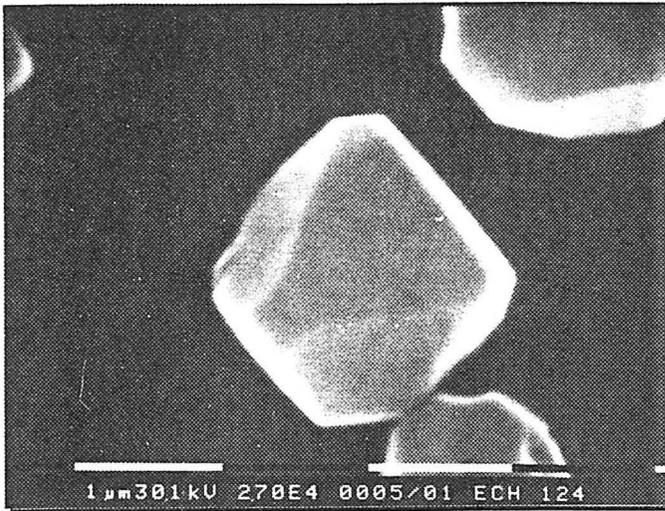


Figure III.28. : ech n°23, $\alpha^P = 2,12 \pm 0,04$.

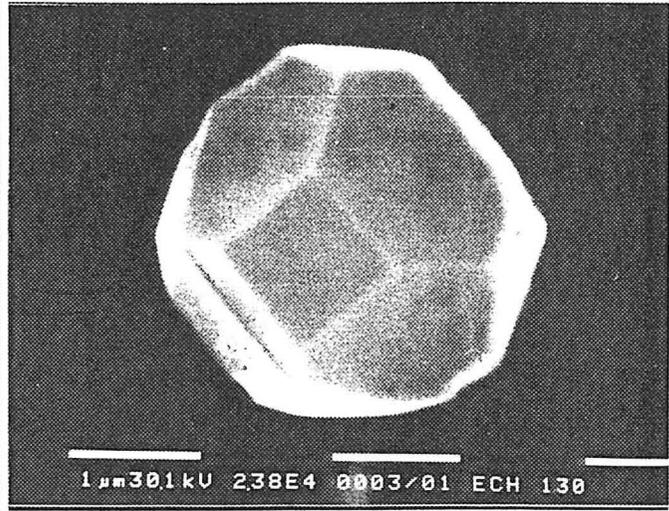


Figure III.29. : ech n°29, $\alpha^P = 1,92 \pm 0,04$.

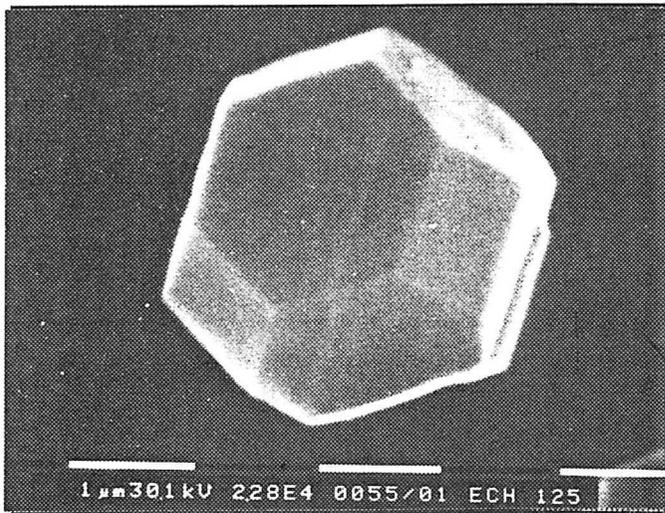


Figure III.30. : ech n°24, $\alpha^P = 1,79 \pm 0,04$.

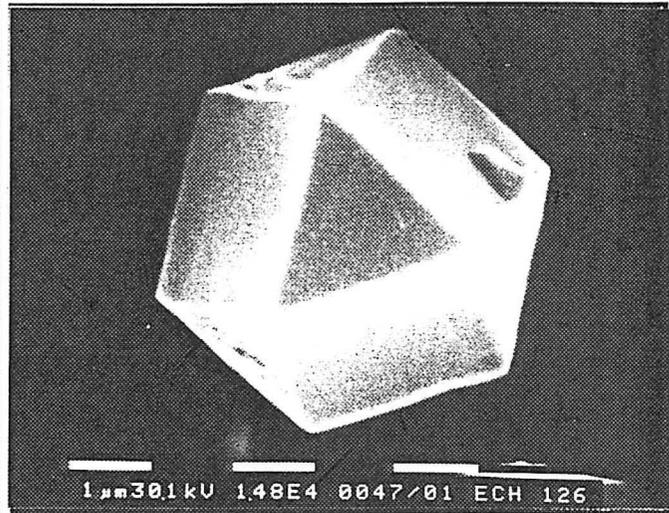


Figure III.31. : ech n°25, $\alpha^P = 1,50 \pm 0,04$.

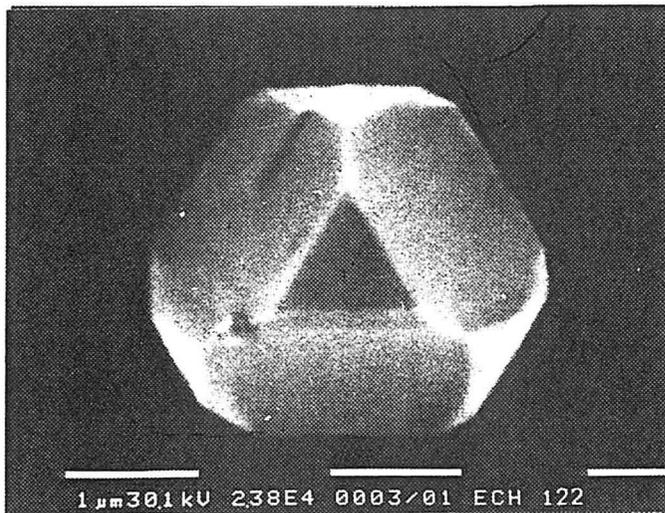


Figure III.32. : ech n°15, $\alpha^P = 1,27 \pm 0,04$.

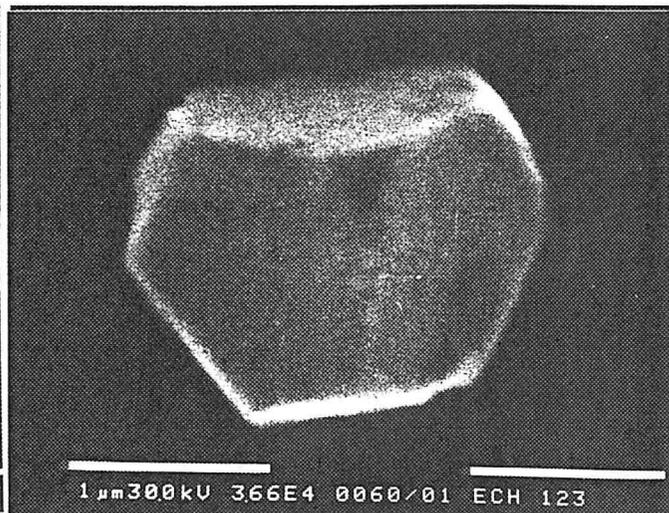


Figure III.33. : ech n°16, $\alpha^P = 1,16 \pm 0,04$.

réalisées pour des températures inférieures à 920 ± 5 K, devraient permettre d'approcher la valeur limite $\alpha^P = 3$. Ces études n'ont pas pu aboutir, car la diminution de température, réalisée par une réduction sensible de la puissance micro-onde, s'accompagne d'une perte de l'homogénéité du plasma sur le substrat, voire son extinction. La figure III.27. souligne également l'impossibilité d'obtenir $\alpha^P = 1$. En effet, une valeur de température supérieure au domaine défini, provoque une détérioration cristalline telle qu'il n'est plus possible de mesurer α^P . Ce phénomène a également lieu lorsque la teneur en méthane devient supérieure à 0,8 vol%. A partir de ces différentes observations, il est difficile de définir la loi de variation globale du paramètre de croissance en fonction de la température, compte tenu du nombre limité de valeurs expérimentales et du domaine de température relativement restreint.

Les figures III.28. à III.33. illustrent les résultats précédents, en visualisant les différentes morphologies cuboctaédriques obtenues pour certaines valeurs remarquables du paramètre de croissance. Lorsque l'on passe de $\alpha^P = 2,12 \pm 0,04$ (figure III.28.) à $\alpha^P = 1,16 \pm 0,04$ (figure III.33.), la surface des faces $\{100\}$ augmente progressivement aux dépens des faces $\{111\}$. Le cuboctaèdre figure III.30. est représentatif d'une croissance homothétique sans face privilégiée ($\alpha^P \approx \sqrt{3}$), alors que le cuboctaèdre figure III.31., obtenu pour $\alpha^P = 1,50 \pm 0,04$ ne possède pas de faces adjacentes du même type (voir annexe 6).

Enfin, les observations microscopiques réalisées pour tous les échantillons, n'ont pas permis de détecter une éventuelle orientation préférentielle des cristaux par rapport au substrat.

III.3.3. Evolution morphologique des particules multimaclées

III.3.3.1. Préambule

Les variations du paramètre de croissance α^P modifient également la morphologie des particules multimaclées (MTP). Quelques travaux reportent de façon partielle^(2,10) ces évolutions propres aux MTP, en particulier la présence de **faces réentrantes** à l'émergence des plans de macles. Les différentes morphologies des MTP peuvent être facilement décrites à partir des modèles structuraux utilisés pour représenter ces polycristaux (modèles développés en détail dans l'annexe 7). Sommairement, ces particules sont construites par empilement de tétraèdres de structure cubique faces centrées, limités par des plans $\{111\}$, et séparés par des plans de macle. Ainsi, l'association de cinq tétraèdres mettant en commun une arête $\langle 110 \rangle$, et subissant chacun une troncature $\{100\}$, induit la formation du polyèdre décaèdre de Wulff, représenté schématiquement figure III.34a. Ce polyèdre présente donc cinq faces $\{100\}$ et dix faces $\{111\}$. L'icosaèdre, quant à lui, est constitué par empilement de vingt tétraèdres partageant un sommet, et présente extérieurement vingt faces $\{111\}$ (figure III.34b). Enfin le

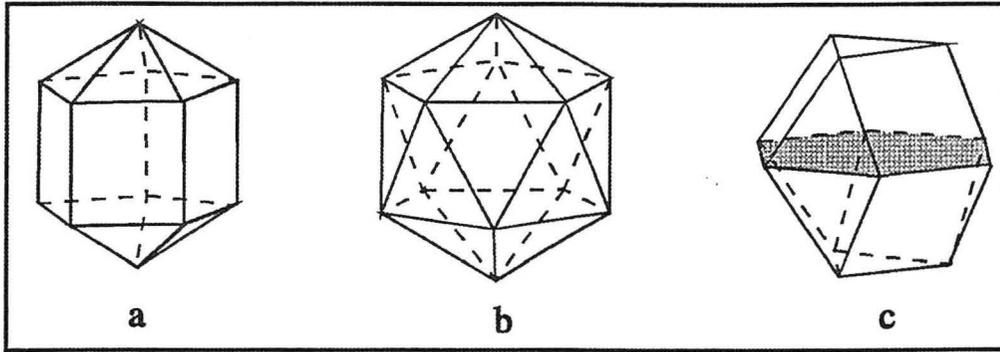


Figure III.34.

Structure des particules multimacées

a : polyèdre décaèdre de Wulff b : icosaèdre c : bicristal (plan de macle en gris).

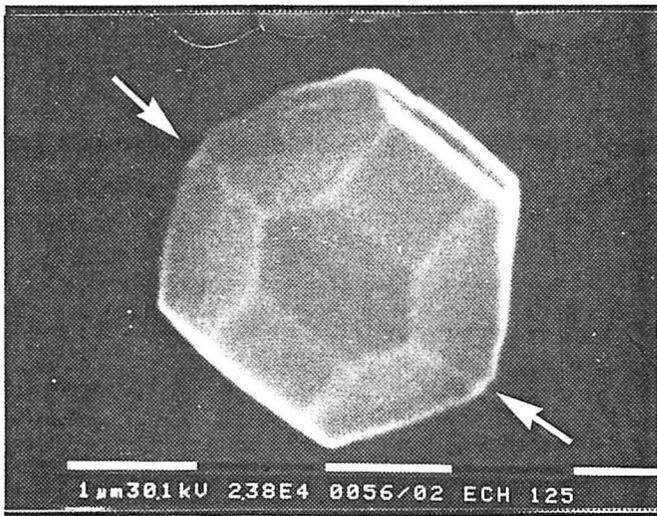


Figure III.35. : ech n°24, $\alpha^P = 1,79 \pm 0,04$.

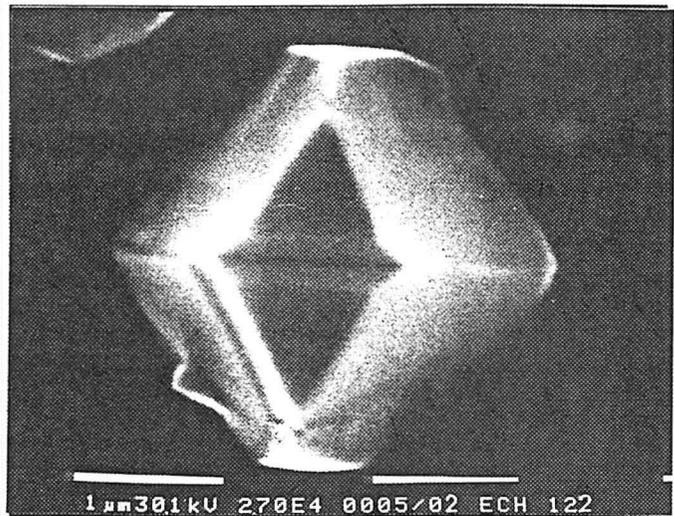


Figure III.36 : ech n°15, $\alpha^P = 1,27 \pm 0,04$.

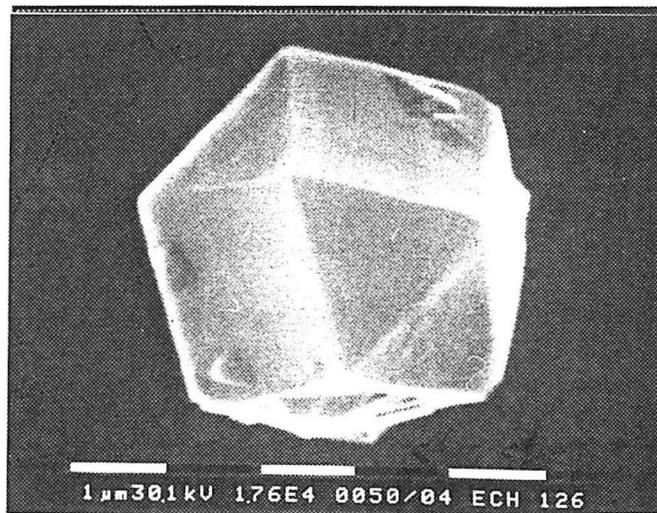


Figure III.37. : ech n°25, $\alpha^P = 1,50 \pm 0,04$.

bicristal, schématisé figure III.34c, possède une structure plus simple obtenue par l'association de deux cuboctaèdres selon une face $\{111\}$.

III.3.3.2. Cas des bicristaux

Les modifications morphologiques du bicristal sont les plus simples à décrire, puisqu'il ne possède qu'un plan de macle. Les figures III.35. et III.36. illustrent ces variations pour deux valeurs particulières du paramètre de croissance, préalablement calculé à l'aide des monocristaux présents sur le substrat. Pour la valeur de α^P élevée (figure III.35.), le plan de macle du bicristal, qui sépare la particule selon un plan dont la trace est approximativement parallèle à l'une des diagonales de la photo (diagonale repérée par deux segments blancs), est symbolisé par une ligne lorsque celui-ci émerge selon les faces $\{111\}$ de la particule. Par contre, lorsque ce plan émerge entre deux faces $\{100\}$, on observe la formation d'un angle réentrant, constitué de deux faces $\{111\}$ supplémentaires, qui séparent les deux faces $\{100\}$. La nature et la position de l'angle réentrant sont complètement inversées, dans le cas d'un bicristal associé à un paramètre de croissance α^P plus faible. Ainsi, la figure III.36. représente un bicristal, où l'angle réentrant est localisé entre deux faces $\{111\}$, et est constitué de deux faces $\{100\}$. Parallèlement, le plan de macle est uniquement symbolisé par une ligne lorsqu'il émerge entre deux faces $\{100\}$ (ligne pratiquement horizontale sur la photo).

Ces observations montrent l'existence d'angles réentrants, constitués de faces dont le type correspond aux faces privilégiées associées à une valeur de α^P . La formation de ces angles provoque systématiquement une séparation de deux faces de même nature, appartenant chacune à un des monocristaux constituant la particule. Ainsi, pour une valeur α^P élevée, le développement des faces $\{111\}$ est privilégié. On observe donc des angles réentrants, localisés entre des faces $\{100\}$ adjacentes, et constitués de faces $\{111\}$ dont l'extension dépend de la valeur de α^P . De la même façon, une valeur α^P faible induit un développement privilégié des faces $\{100\}$. Le bicristal possède alors des angles réentrants, localisés entre deux faces $\{111\}$ adjacentes, et constitués de deux faces $\{100\}$. Le cas particulier où $\alpha^P = \sqrt{3}$ devrait révéler l'absence totale d'angle réentrant, compte tenu de l'égalité des vitesses de croissance v_{100} et v_{111} . Dans ce sens, la figure III.37. illustre le cas où α^P est égal à $1,50 \pm 0,04$, c'est-à-dire où le développement des faces $\{100\}$ est très légèrement favorisé. On note la présence d'une rainure très fine entre les deux faces $\{111\}$ adjacentes, qui correspond probablement à un angle réentrant de type $\{100\}$. Cependant, la résolution du MEB ne nous permet pas de le vérifier avec certitude. D'une façon qualitative, on note que la proportion de bicristaux s'élève lorsque la température du substrat augmente.

III.3.3.3. Cas du polyèdre décaèdre de Wulff

Les figures III.38. à III.41. correspondent à l'évolution morphologique du polyèdre décaèdre de Wulff, selon les valeurs de α^P déduites de mesures réalisées sur les monocristaux.

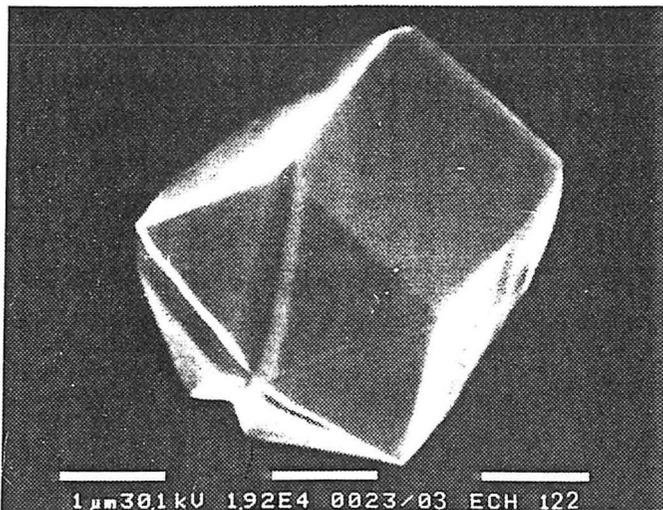


Figure III.38. : ech n°15, $\alpha^P = 1,27 \pm 0,04$.

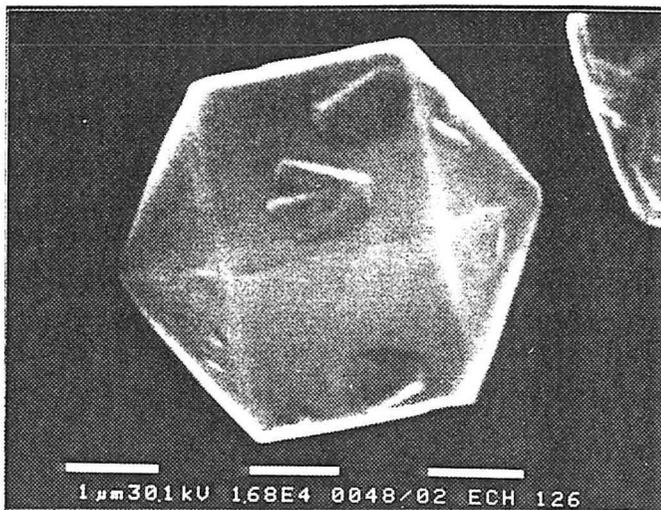


Figure III.39. : ech n°25, $\alpha^P = 1,50 \pm 0,04$.

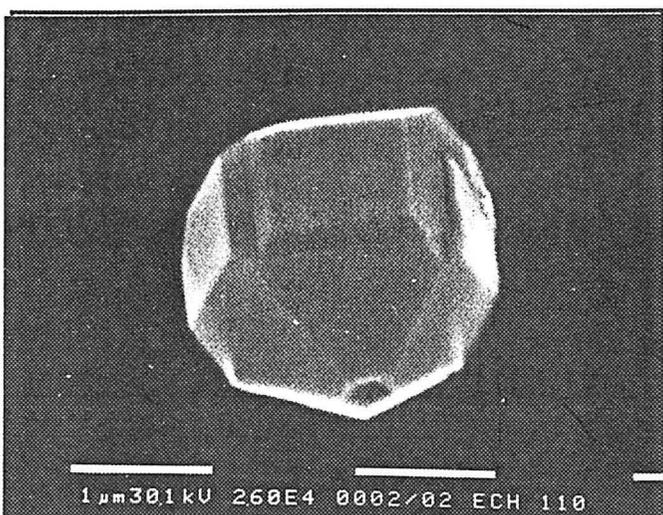


Figure III.40. : ech n°18, $\alpha^P = 1,76 \pm 0,04$.

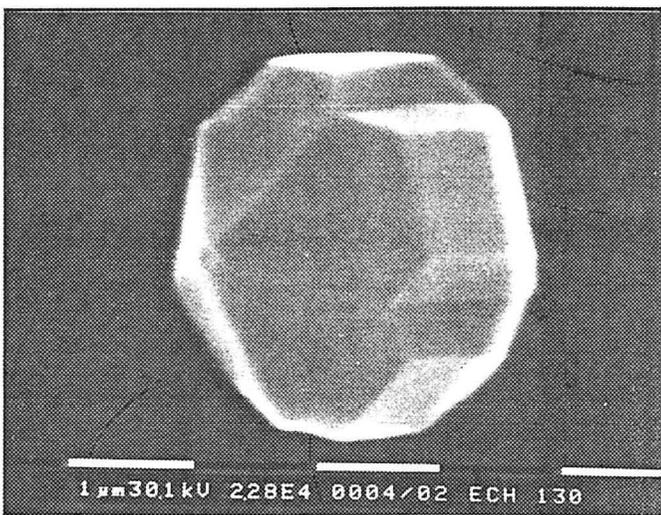


Figure III.41. : ech n°29, $\alpha^P = 1,92 \pm 0,04$.

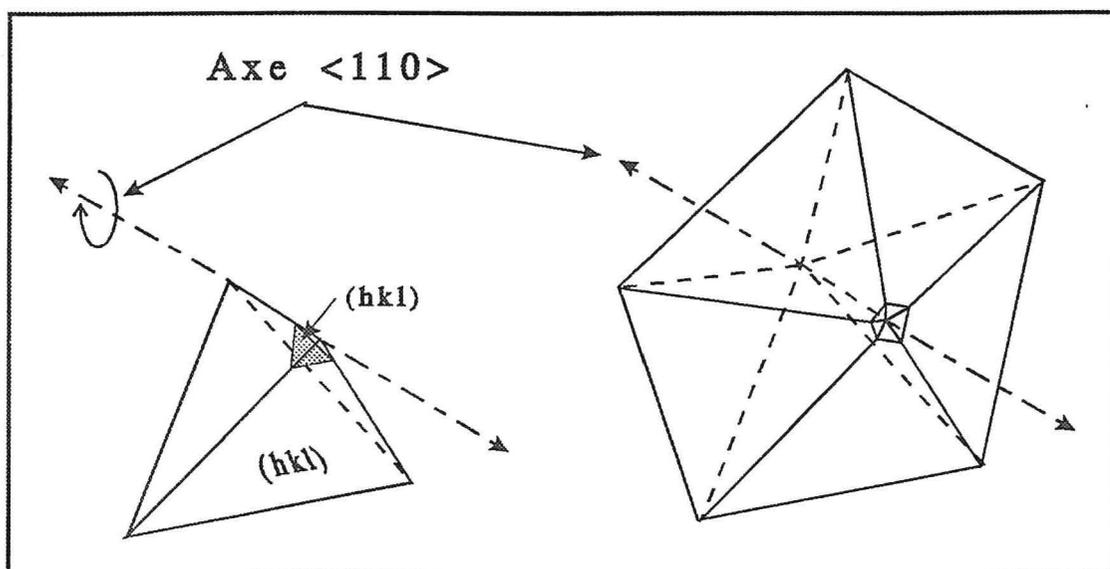


Figure III.42.

Mécanisme de formation d'une cavité réentrante sur un décaèdre, par formation de faces $\{111\}$.

Pour une valeur de α^P faible, le décaèdre de Wulff possède des faces réentrantes $\{100\}$ entre les faces $\{111\}$ des tétraèdres constituant la particule multimaclée. Les faces réentrantes $\{111\}$ ne sont en revanche pas présentes. On peut également noter un allongement important de la particule selon l'axe $\langle 110 \rangle$, significatif d'une extension préférentielle des faces $\{100\}$. Cette morphologie est illustrée par la figure III.38.

Pour des valeurs de α^P proches de $1,50 \pm 0,04$, on observe un décaèdre sans face réentrante visible (figure III.39.), mais qui doit présenter des faces $\{100\}$ légèrement favorisées. Cela se traduit par un allongement sensible selon l'axe $\langle 110 \rangle$. Pour des valeurs de α^P supérieures (figures III.40. et III.41.), les faces réentrantes $\{111\}$ sont systématiquement présentes entre les faces $\{100\}$ adjacentes du décaèdre. On peut noter l'aspect compact de la particule, dû à une extension importante des faces $\{111\}$ par rapport aux faces $\{100\}$. En outre, une observation détaillée de la particule décaédrique, permet de mettre en évidence une cavité dite **réentrante**, centrée sur l'axe $\langle 110 \rangle$. On peut expliquer sa formation par la croissance d'une face $\{111\}$ supplémentaire pour chacun des tétraèdres constituant la particule. La figure III.42. illustre ce mécanisme dans le cas d'un décaèdre pur (non troncaté), où l'empilement de cinq tétraèdres, possédant chacun une nouvelle face $\{111\}$, provoque la formation d'une cavité réentrante. Comme dans le cas des bicristaux, la proportion de polyèdres décaèdres de Wulff s'élève lorsque la température du substrat augmente.

III.3.3.4. Cas de l'icosaèdre

L'évolution morphologique de l'icosaèdre est illustrée sur les figures III.43. à III.46. Celle-ci est plus simple que dans le cas du polyèdre décaèdre de Wulff, puisque l'icosaèdre ne présente pas initialement de faces $\{100\}$. Selon le rapport α^P , on pourra faire apparaître, soit des angles réentrants de type $\{100\}$ (α^P faible), soit des cavités réentrantes centrées sur chaque axe de symétrie cinq (α^P élevée). Ainsi, pour une valeur de α^P très proche de 1 (figure III.43.), l'icosaèdre possède des angles réentrants si développés que les faces $\{111\}$ ont pratiquement disparu, et font place à des pyramides à base triangulaire, limitées par des faces $\{100\}$. Pour une valeur de α^P égale à $1,50 \pm 0,04$ (figure III.45.), les angles réentrants deviennent difficiles à observer, et apparaissent plutôt sous la forme de fines rainures entre les faces $\{111\}$. Pour une valeur de α^P plus proche de 3 (figure III.46.), les angles réentrants ont complètement disparu, et on observe la présence systématique de cavités réentrantes, centrées sur chaque pseudo axe d'ordre cinq de la particule. La proportion d'icosaèdres est toujours assez élevée, et augmente très fortement lorsque la température du substrat s'élève.

III.3.4. Conclusions

L'analyse morphométrique appliquée aux particules monocristallines, a permis de quantifier l'évolution de la morphologie cristalline des cristaux facettés, en fonction des paramètres

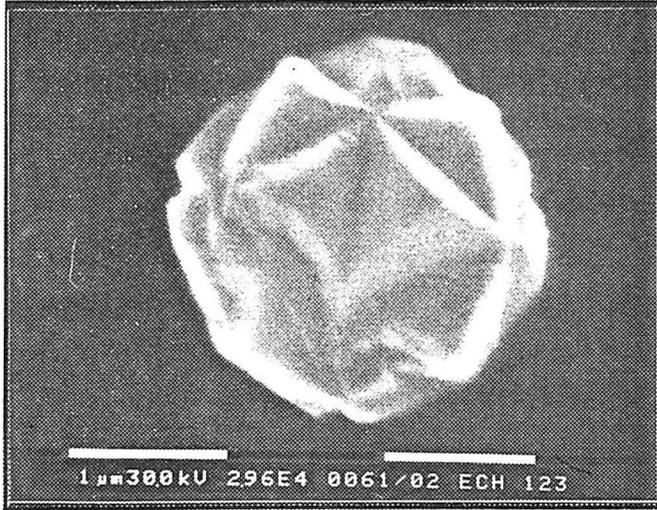


Figure III.43. : ech n°16, $\alpha^P = 1,16 \pm 0,04$.

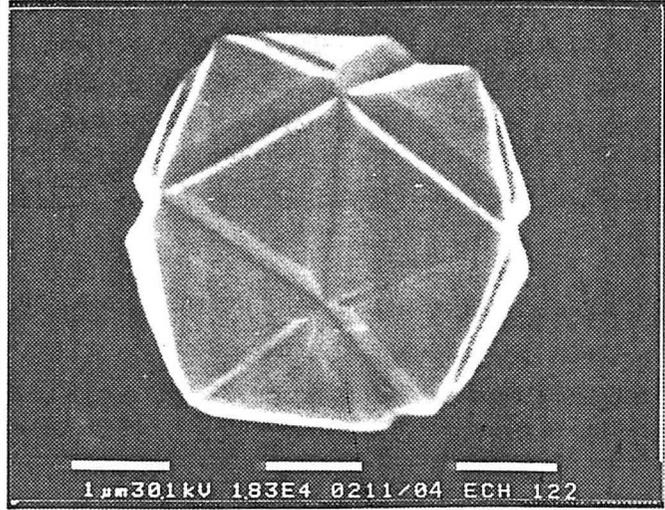


Figure III.44. : ech n°15, $\alpha^P = 1,27 \pm 0,04$.

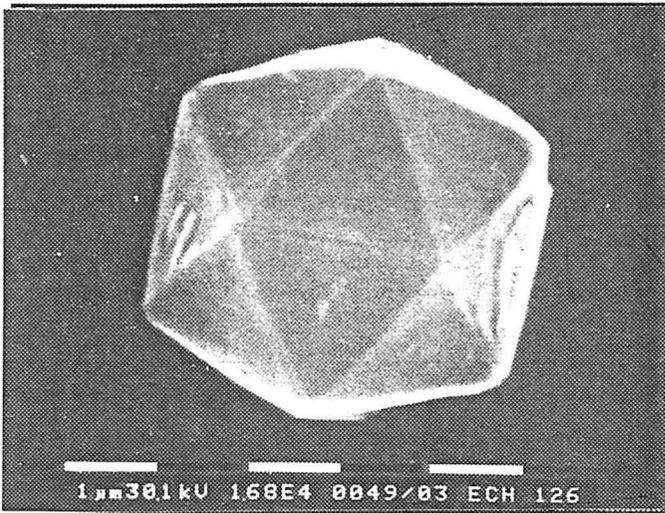


Figure III.45. : ech n°25, $\alpha^P = 1,50 \pm 0,04$.

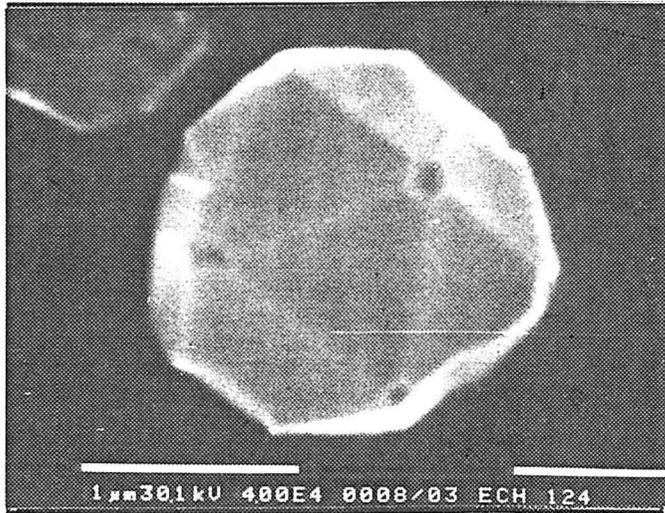


Figure III.46. : ech n°23, $\alpha^P = 2,12 \pm 0,04$.

d'élaboration que sont la teneur en méthane et la température du substrat. Les résultats obtenus montrent que les monocristaux évoluent vers la morphologie cubique lorsque la température s'élève, ou lorsque la teneur en méthane diminue. Ces tendances peuvent être associées à l'évolution de la réactivité des faces cristallines vis-à-vis des espèces gazeuses responsables de la croissance du diamant. Ainsi, pour des températures relativement faibles ($T < 1000$ K) où les faces $\{100\}$ et $\{111\}$ sont entièrement chimisorbées par l'hydrogène atomique, la réactivité naturelle plus importante des faces $\{100\}$ est à l'origine d'une augmentation de v_{100} lorsque la teneur en méthane s'élève. Parallèlement, une augmentation de la température, accentue la réactivité des faces $\{111\}$ par leur désorption progressive, et par conséquent induit une évolution vers la morphologie cubique. Ces deux effets sont toutefois limités par la détérioration cristalline, qui intervient lorsque la teneur en méthane est trop élevée (insertion graphitique), ou lorsque la température est trop importante (reconstruction de surface).

Les évolutions morphologiques des particules monocristallines peuvent être étendues aux particules multimaclées, qui peuvent développer des faces réentrantes (angles réentrants aux joints de macle, et cavités réentrantes selon les axes de symétrie quinaire), dont la nature et la position renseignent sur la valeur du paramètre de croissance α^p . La proportion de ces particules augmente lorsque la température s'accroît. Cette constatation, en accord avec les observations reportées dans la littérature, semble correspondre à une tendance à former préférentiellement les germes multimaclés, thermodynamiquement les plus stables à haute température (se reporter à l'annexe 7).

III.4. ETUDE DE LA DENSITE DES PARTICULES

III.4.1. Introduction

Les applications des revêtements de diamant, qu'elles soient optiques, électroniques ou mécaniques, nécessitent le plus souvent la formation d'un film continu. La formation du diamant CVD sur des substrats non-diamant, s'effectue selon le mode de **croissance par îlot** type Volmer-Weber, illustré sur la figure III.47., et détaillé dans plusieurs travaux⁽⁴⁰⁻⁴²⁾. Il s'agit d'une germination hétérogène, suivie d'une croissance tridimensionnelle des germes indépendants les uns des autres, qui se produit lorsque l'énergie de surface du dépôt est plus importante que celle du substrat. Cette croissance conduit à un processus de **grossissement de grains** (figures III.47a et III.47b). Lorsque la densité de germes (notée ρ_g) est suffisante, ce grossissement de grains se termine par l'étape de **coalescence**, qui correspond à la jonction des grains. Cette jonction, dont la nature dépend de l'orientation des cristaux entre eux, constitue le début de la formation d'un film continu. Nous pouvons atteindre ρ_g moyennant l'hypothèse que le nombre de particules observées sur la surface d'un substrat, est égal au nombre de germes initialement formés. Cette hypothèse sera utilisée dans la suite de cette étude.

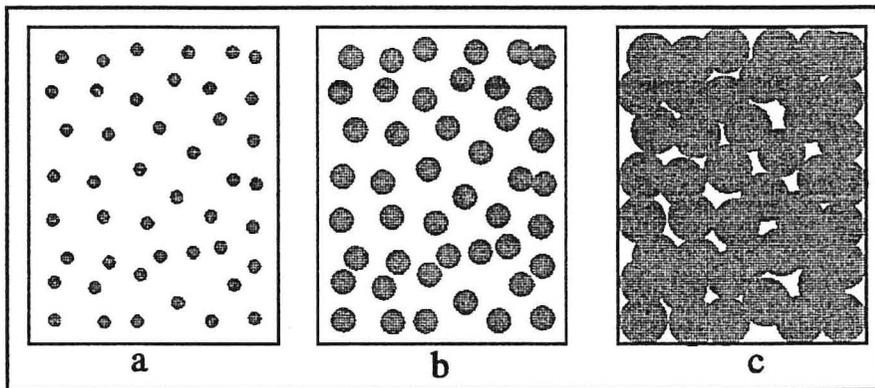


Figure III.47.

Représentation schématique de la croissance par îlot selon Volmer-Weber après germination
a, b : grossissement des grains c : coalescence.

Comme nous venons de le rappeler, la formation d'un film est dépendante de la densité de germes. Ainsi, l'étape de coalescence aura lieu d'autant plus rapidement que ρ_g sera élevée. Pour un temps de synthèse permettant d'obtenir un film, la taille des particules constituant ce film, sera d'autant plus faible que la densité de germes sera initialement élevée. Dans le but de contrôler les premières étapes de formation d'un film, un nombre important d'articles ont été consacrés aux variations de ρ_g en fonction des paramètres d'élaboration. Ces études montrent que la densité de germes est dépendante de la nature du mélange gazeux⁽⁴³⁻⁴⁵⁾, de la température du substrat^(45,46), mais surtout de l'état de surface de ce dernier. Dans le cas particulier du silicium monocristallin, cet état de surface est généralement modifié par action mécanique d'un abrasif^(20,47-56), mais également par faisceau d'ions^(51,57-60), par faisceau électronique⁽⁵²⁾, par polarisation continue^(43,45,61), par impact laser⁽⁶²⁾, par action d'un plasma d'hydrogène^(47,53), ou par décapage chimique^(60,63).

Pour un état de surface donné, l'augmentation de la teneur en méthane élève la densité de germes. Cette évolution peut être associée à une augmentation de la concentration en carbone en surface, qui facilite la germination. Malheureusement, l'utilisation d'une teneur élevée en méthane, s'accompagne d'une dégradation cristalline du diamant, conformément aux résultats du paragraphe III.2.2.1. Certains auteurs réalisent alors des synthèses dynamiques, où la teneur élevée en méthane n'est maintenue que quelques minutes, afin d'obtenir une densité de germes importante, puis est abaissée pour assurer une croissance de bonne qualité⁽⁴⁴⁾. D'autres auteurs polarisent négativement le substrat, pour créer un bombardement ionique, qui semble limiter la détérioration cristalline à haute teneur en méthane^(43,45).

L'évolution de ρ_g en fonction de la température a été étudiée par Jiang et al.⁽⁴⁵⁾, ainsi que Hayashi et al.⁽⁴⁶⁾. Ils observent une élévation de ρ_g avec T jusqu'à une valeur limite proche de 1173 K, au-delà de laquelle la densité de germes diminue sensiblement. Cet effet est associé à une modification de la nature de l'adsorption des espèces carbonées à la surface du silicium⁽⁴⁶⁾. Ces évolutions sont toutefois fonction de l'état de surface du substrat, et sont limitées par la modification de la qualité cristalline lorsque la température varie (voir paragraphe III.2.3. à cet effet).

La densité de germes ρ_g est fortement dépendante de l'état de surface du substrat de silicium. D'une façon globale, ρ_g augmente lorsque la densité de défauts en surface s'élève. Les substrats de silicium classiquement utilisés pour les synthèses CVD sont toujours monocristallins, et souvent d'orientations (100) ou (111). Leur prétraitement correspond à un polissage mécanique jusqu'à la pâte diamant de quelques microns. Cela conduit à un état de surface possédant un aspect "miroir", qui correspond au niveau microscopique, à un enchevêtrement de fines rayures, créées par les particules de diamant constituant la pâte de polissage. Ce traitement standard conduit, dans des conditions de synthèse classiques, à une densité de germes comprise entre 10^2 et 10^5 mm⁻², ce qui est largement insuffisant pour former un film continu dans un temps raisonnable de synthèse, mais

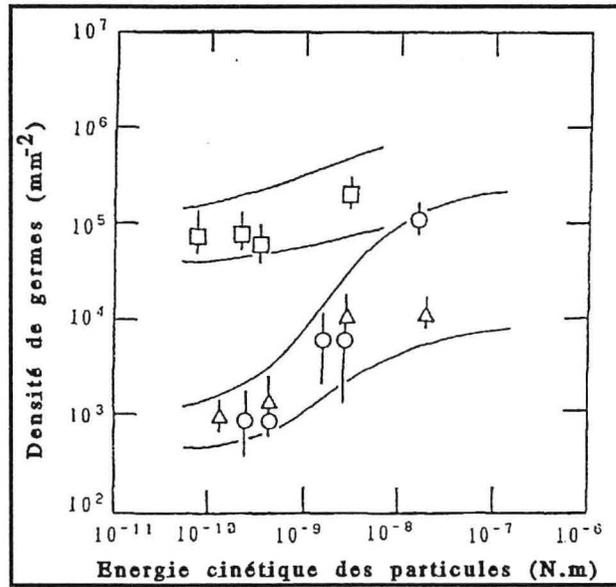


Figure III.48.⁽⁴⁸⁾

Evolution de ρ_g en fonction de l'énergie des particules (\square : diamant, \circ : SiC, Δ : SiO₂).

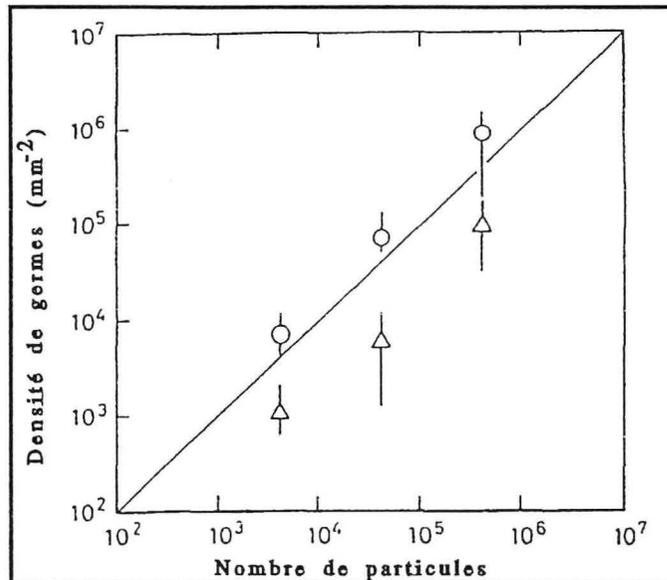


Figure III.49.⁽⁴⁸⁾

Evolution de ρ_g en fonction du nombre de particules (\circ : diamant, Δ : SiC).

permet par contre d'étudier des cristaux isolés. L'action d'un abrasif, appelée improprement sablage, est un procédé courant qui augmente la densité de défauts. Ce traitement peut être réalisé par voie sèche, où le substrat est rayé par l'abrasif mis en mouvement par vibration. Une technique par voie humide, plus répandue, consiste à rayer le substrat en le plongeant dans une suspension d'abrasif soumis à une vibration ultrasonique. Une multitude de composés ont été testés (nitrures, carbures, borures, oxydes), mais il semble que le carbure de silicium α -SiC, et surtout le diamant, conduisent à une densité de germes maximale. Les figures III.48. et III.49. illustrent les seules études quantitatives réalisées par Takarada et al.⁽⁴⁸⁾ concernant les effets sur ρ_g , de l'énergie des particules abrasives ainsi que de leur nombre. Les auteurs observent que la germination effective des cristaux de diamant dépend de l'énergie des particules utilisées, et que cette germination est toujours plus importante dans le cas de poudre de diamant.

Un certain consensus semble actuellement se dégager concernant l'origine physico-chimique des variations de ρ_g , lors d'un prétraitement par des particules abrasives. Un premier mécanisme, associé à l'endommagement mécanique du substrat, correspondrait à une modification de son énergie de surface⁽⁶³⁾. Un second mécanisme ferait appel à une germination préférentielle des cristallites de diamant sur des résidus d'abrasifs incrustés dans le substrat, qui joueraient le rôle d'inoculants. Ces incrustations ont été mises en évidence par microscopie électronique à haute résolution sur des substrats de silicium prétraités par de la poudre de diamant^(52,56). Iijima et al.⁽⁵²⁾ précisent que ces incrustations ont une taille de quelques centaines de nanomètres, et proviennent de la dégradation des abrasifs, qui s'émoussent progressivement lors de l'utilisation répétée de la même poudre. Ainsi, la germination du diamant puis sa croissance se réalisent de façon homoépitaxiale sur les incrustations de diamant créées lors du prétraitement par la poudre de diamant synthétique. Ce mécanisme est conforté par la diminution de ρ_g lorsque les substrats prétraités au diamant, subissent un traitement particulier visant à détruire ces incrustations. Bienk et al.⁽⁵⁵⁾ reportent une diminution notable de ρ_g lorsque le temps de nettoyage du substrat, précédant la synthèse CVD, est augmenté. Ma et al.⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾ ainsi que Higuchi⁽⁵¹⁾, observent une diminution importante de ρ_g sur des substrats prétraités qui ont subi un décapage par faisceau d'ions Ar^+ . Cette évolution peut être attribuée à une élimination partielle des incrustations sous l'action des cations. Iijima et al.⁽⁵²⁾ ont d'ailleurs observé le processus d'amorphisation des incrustations de diamant, sous l'impact d'un faisceau électronique. D'une façon plus générale, le prétraitement des substrats de silicium par des abrasifs, conduit à un phénomène d'incrustation. L'augmentation effective de la densité de germes sera observée si ces incrustations favorisent la germination et la croissance du diamant par un effet chimique, ou par un effet d'épitaxie. Ainsi, la densité de germes peut être augmentée par action de particules abrasives telles que SiC^(20,47,48) ou SiO_2 ⁽⁴⁸⁾, mais la nature de l'interaction entre les incrustations et le diamant n'a pas été déterminée. Une étude concernant l'effet des particules telles que c-BN et α - Al_2O_3 a été menée par Maeda et al.⁽⁴⁹⁾. Ils confirment la présence d'incrustations dans les deux cas. Pour le nitrure de bore, la croissance épitaxiale du diamant sur les incrustations permet d'élever notablement ρ_g . Au contraire, les incrustations d'alumine sont inefficaces, et la densité de germes reste très faible.

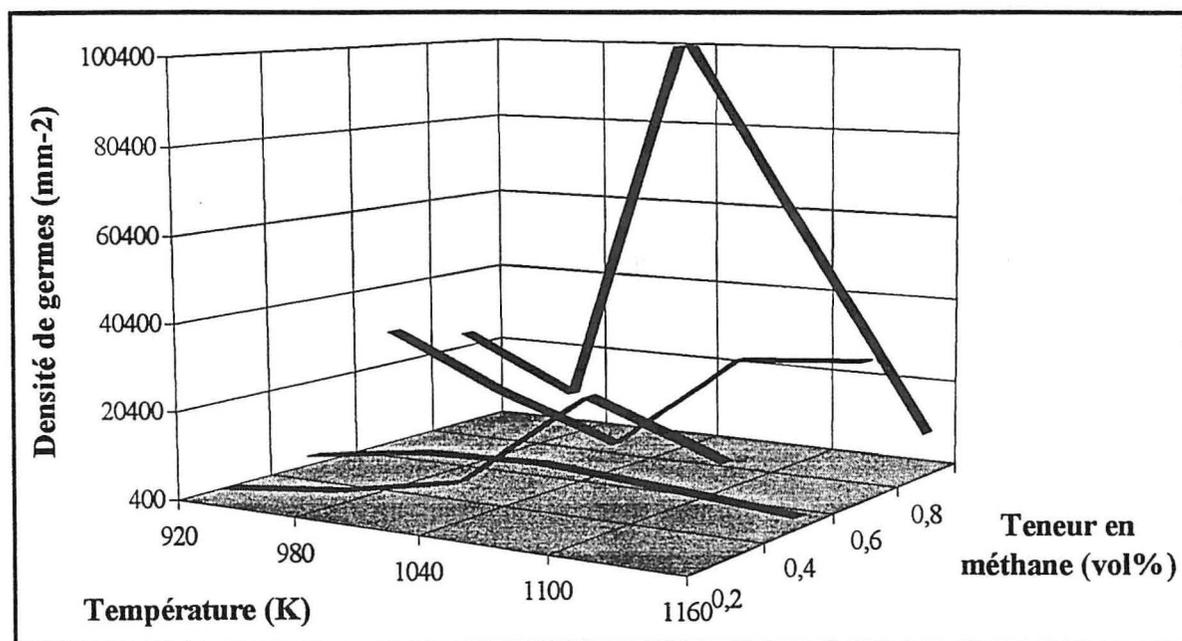


Figure III.50.

Représentation tridimensionnelle de l'évolution de ρ_g en fonction de la température du substrat et de la teneur en méthane.

Il apparaît donc que l'augmentation de la densité de germes à la surface des substrats est en partie due à un phénomène d'incrustation provoqué par le prétraitement par les particules abrasives. L'efficacité des incrustations sera fonction de leur nombre, de leur nature, et de leur aptitude à provoquer une germination de diamant. Il semble que le mécanisme prépondérant qui favorise cette germination, soit un facteur d'épitaxie incrustation/diamant. On ne peut cependant pas exclure un effet purement chimique des incrustations, ou même un effet géométrique des surfaces prétraités indépendant de la nature des abrasifs.

Afin de répondre à ces quelques interrogations dans le cadre des synthèses réalisées dans notre laboratoire, nous avons étudié l'évolution de la densité de germes sur des substrats peu fautés, en fonction des principaux paramètres d'élaboration que sont la température du substrat et la teneur en méthane. Dans un second temps, nous avons tenté de corrélérer la densité de germes à la nature cristallographique de substrats de silicium non fautés. Enfin, nous avons voulu comparer les densités de germes obtenues pour différents prétraitements par des particules abrasives, en fonction de la nature de l'abrasif et du temps de prétraitement. Cette dernière étude nous a permis d'optimiser le prétraitement des substrats, nécessaire à la formation de films dont nous reportons les résultats dans le chapitre IV.

III.4.2. Etude de la densité de germes sur substrats peu fautés

III.4.2.1. Evolution de ρ_g en fonction de la teneur en méthane et de la température

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier la loi d'évolution de la densité de germes en fonction de la température du substrat et de la teneur en méthane, proposée par Mitsuda et al.⁽⁴⁴⁾ ainsi que Hayashi et al.⁽⁴⁶⁾. Ces mesures, réalisées à l'aide d'un microscope optique couplé à un système d'analyse d'image, ont été entreprises sur les échantillons n°13 à n°32, parallèlement aux études morphométriques reportées dans le paragraphe III.3.2. (conditions d'élaboration résumées dans le tableau III.5.). La figure III.50. reporte les valeurs de ρ_g obtenues pour ces échantillons. Les évolutions de la densité de germes sont conformes à celles reportées dans le paragraphe III.4.1. Une élévation de la teneur en méthane provoque une augmentation de ρ_g , et il existe pour chaque teneur en méthane, un maximum de cette densité lorsque la température augmente. Ces évolutions sont à exploiter avec prudence, car malgré nos efforts à maintenir un polissage constant pour tous les échantillons, des différences d'état de surface des substrats perturbent l'évolution de la densité de germes en fonction des paramètres d'élaboration.

III.4.2.2. Evolution de ρ_g en fonction de la cristallographie de surface du substrat

L'étude de ρ_g en fonction des deux paramètres précédents sera certainement plus reproductible en limitant l'effet des défauts de surface. Cette condition pourra facilement être

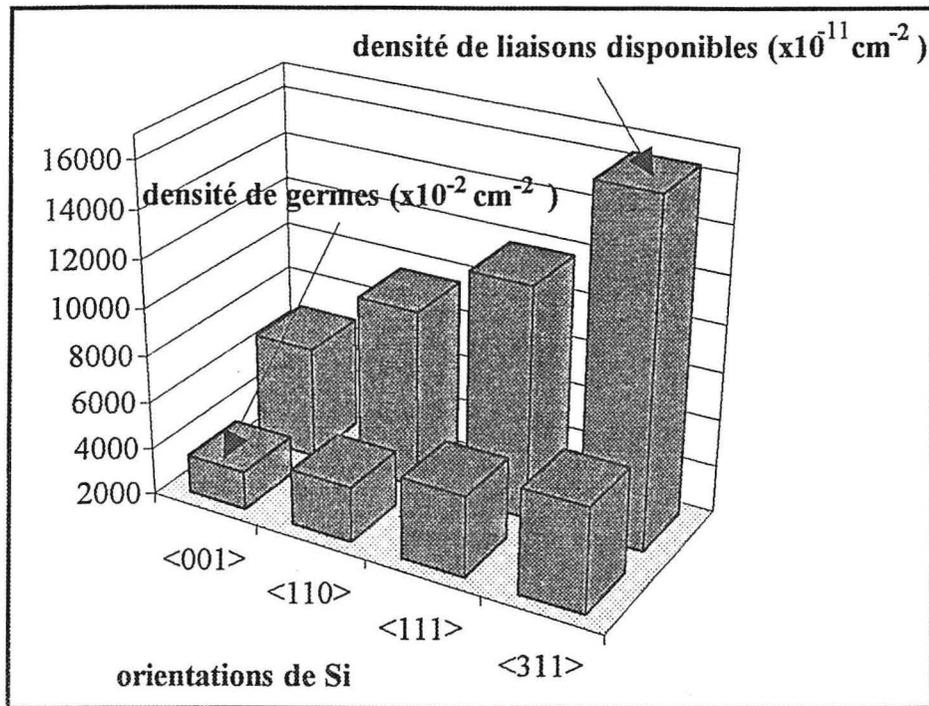


Figure III.51.

Evolution de ρ_g et de la densité de liaisons disponibles pour des substrats de silicium de différentes orientations.

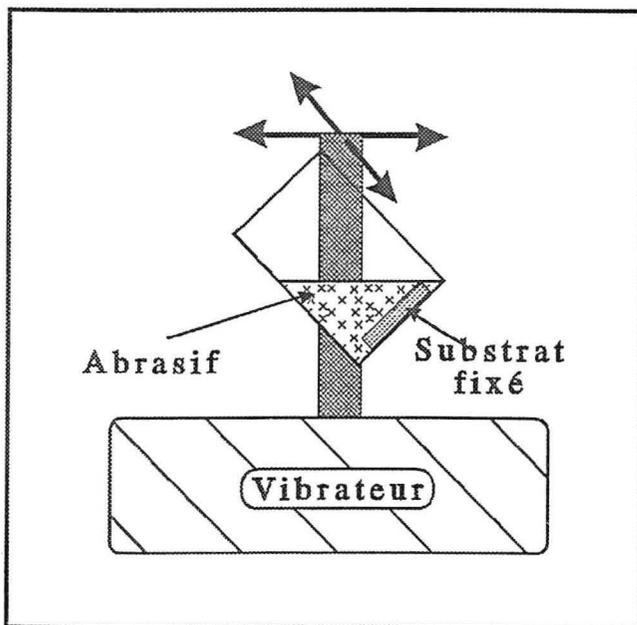


Figure III.52.

Représentation schématique du système de prétraitement par voie sèche.

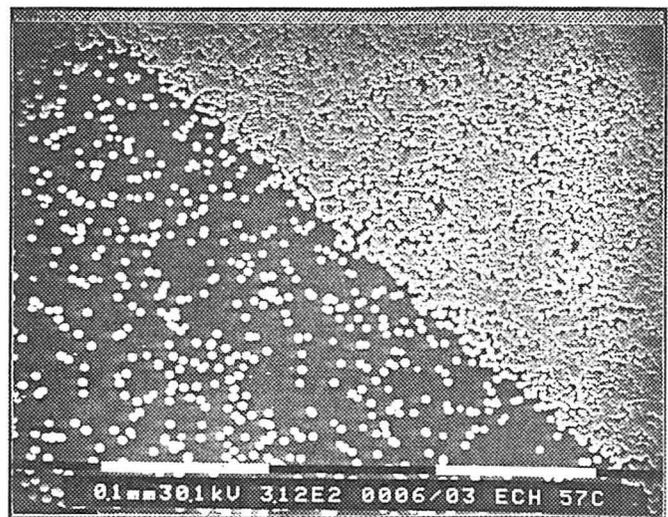


Figure III.53.

Vue globale de l'effet du prétraitement par SiC (30 min par α -SiC 500 μm).

atteinte dans le cas de substrats de silicium monocristallin, dont la fabrication par la méthode de la zone flottante, permet d'élaborer des volumes importants de matériau, sans aucun défaut structural (silicium "zéro défaut"), et avec un minimum d'impuretés résiduelles^(64,65). Cette étude n'a pas encore été réalisée au laboratoire, et nous reportons seulement une campagne d'essais menée dans le cadre de pôle diamant CNRS-DRET, visant à suivre l'évolution de la densité de germes sur des substrats "zéro défaut", en fonction de leur orientation cristallographique. Le tableau III.6. donne les principales conditions d'élaboration choisies pour cette étude.

| | |
|------------------------------------|---|
| Substrats | Silicium monocristallin orienté (100), (110), (111) et (311) obtenu par la technique de la zone flottante ("zéro défaut") <u>Impuretés résiduelles :</u> Oxygène : 10^{16} at.cm ⁻³ Carbone : 5.10^{15} at.cm ⁻³ <u>Impuretés de dopage (N) :</u> Phosphore : 10^{15} at.cm ⁻³ |
| Prétraitement des substrats | a : polissage mécanique (pâte diamant $\frac{1}{4}$ μ m) b : rinçage trichloro-éthylène (C ₂ HCl ₃) c : polissage chimique pendant 2 min (50 vol% C ₂ H ₅ OH, 32,5 vol% HNO ₃ , 17,5 vol% HF) d : rinçage eau déionisée |
| Pt (hPa) | 35 ± 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 500 |
| T (K) | 1060 ± 5 |
| temps de synthèse (h) | 3 |
| P _{μ0} (W) | 750 |
| [CH ₄] vol% | 0,4 |
| [H ₂] vol% | 99.6 |

Tableau III.6.

Conditions d'élaboration des échantillons sur substrat silicium "zéro défaut".

Les étapes de prétraitement des échantillons assurent une reproductibilité totale des états de surface sans création de défaut structuraux, et les conditions d'élaboration ont été choisies afin d'obtenir des cristaux facettés de bonne qualité. La figure III.51. reporte les différentes valeurs de ρ_g en fonction de l'orientation cristallographique du silicium. Nous avons également reporté, pour comparaison, l'évolution de la densité de liaisons pendantes, théoriquement calculée par Ligenza⁽⁶⁶⁾ pour des surfaces non reconstruites de silicium. Ces évolutions soulignent la parfaite corrélation entre les valeurs expérimentales de ρ_g et la densité de liaisons pendantes, pour différentes orientations cristallographiques de la surface des substrats. Ainsi, indépendamment des effets majoritaires dus à l'état de surface, il existe une proportion de cristallites dont la germination se produit grâce à une interaction entre la phase gazeuse et la structure atomique de surface du substrat. La nature de cette interaction peut être, soit directe avec une relation entre le diamant et les atomes de silicium, soit indirecte avec formation d'une couche épitaxiale de carbure de silicium. Cette dernière hypothèse, souvent reportée dans la

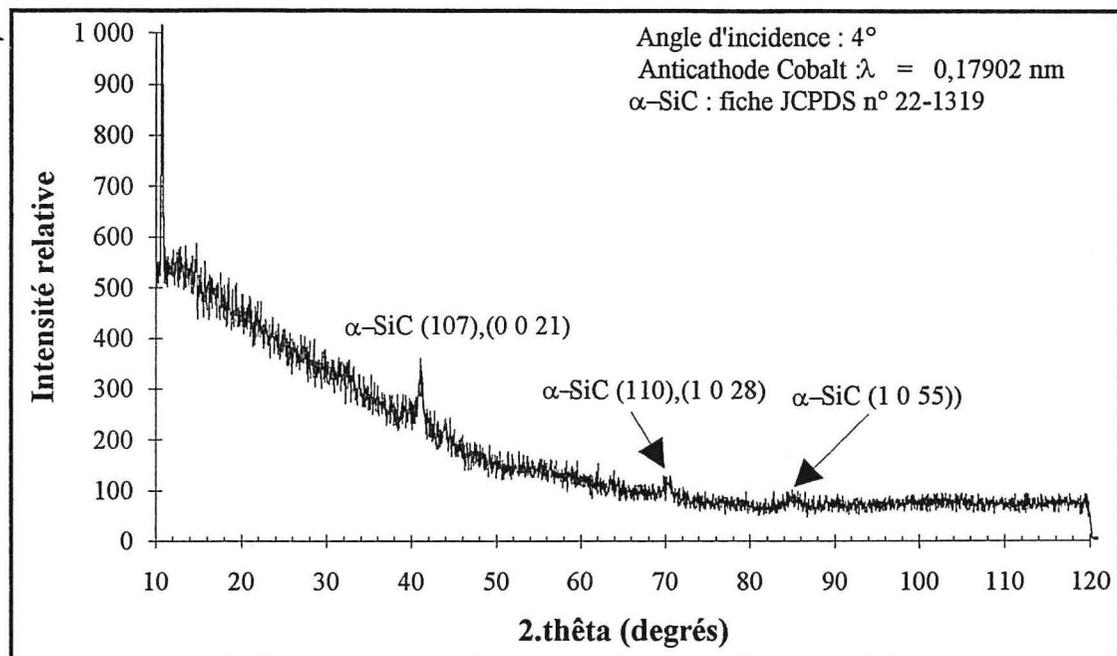


Figure III.54.

Diffractogramme d'un substrat silicium prétraité par α -SiC avant synthèse.
Prétraitement : α -SiC 500 μm pendant 5 heures.

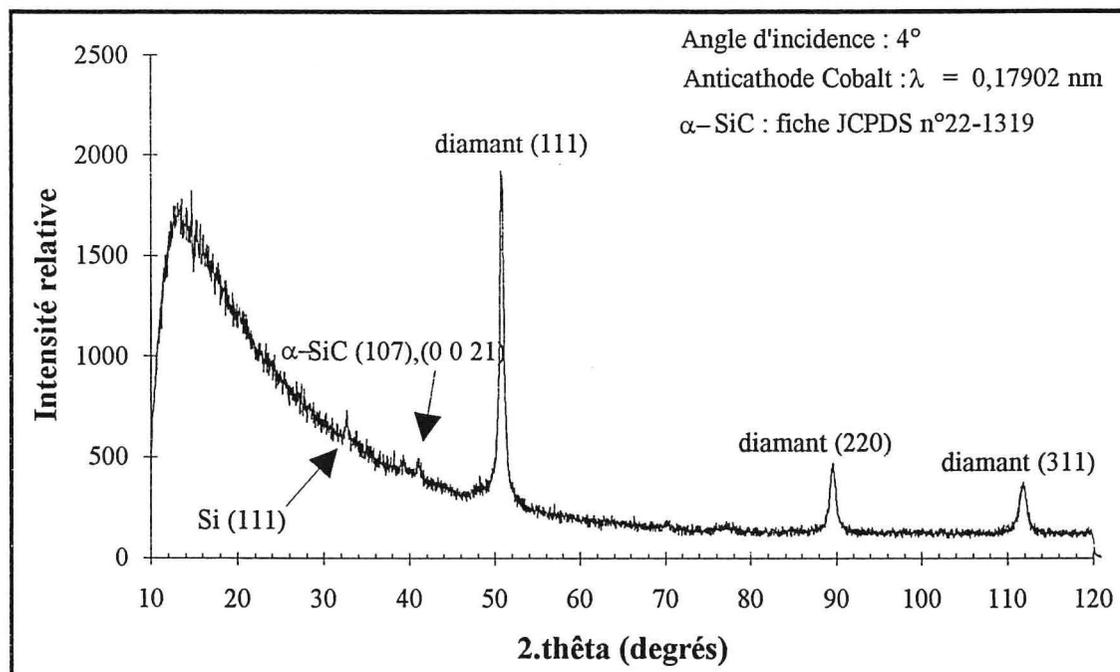


Figure III.55.

Diffractogramme d'un substrat silicium prétraité par α -SiC après synthèse
Prétraitement : α -SiC 500 μm pendant 5 heures

$P_{\mu 0} = 700 \text{ W}$, $T = 1030 \pm 5 \text{ K}$, $[\text{CH}_4] = 1,5 \text{ vol\%}$, $[\text{O}_2] = 0,5 \text{ vol\%}$, temps de synthèse : 6 h.

littérature⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾, semble la plus probable, puisque la couche de carbure intermédiaire constitue une structure qui limite les écarts à la cohérence entre le diamant et le silicium.

III.4.3. Influence sur ρ_g du prétraitement du substrat par des particules abrasives

Dans le but d'optimiser le prétraitement des substrats de silicium, nous avons réalisé une série de rayage par de la poudre de carbure de silicium α -SiC de différentes granulométries. Nous avons utilisé la technique par voie sèche, illustrée sur la figure III.52., où le substrat est fixé dans un cylindre contenant un volume précis d'abrasif. Un système électromécanique assure la vibration du cylindre à une fréquence de l'ordre de 50 Hz, et provoque la mise en mouvement de la poudre. A partir d'un tel système, il est difficile de quantifier les dommages infligés au substrat. Néanmoins, une série de tests nous ont permis d'établir les conditions pour lesquelles la densité de germes, après synthèse CVD, était augmentée par rapport à un substrat classiquement poli jusqu'à la pâte diamant. Ainsi, nous avons expérimentalement observé :

- **Existence d'une granulométrie minimale**

Au-dessous d'une granulométrie proche de 50 μm , aucune élévation de ρ_g n'est détectée, qu'elle que soit le temps de traitement par l'abrasif.

- **Augmentation de la densité de germes avec la taille moyenne des abrasifs**

La densité de germes augmente avec la granulométrie, mais on observe une détérioration de plus en plus marquée du substrat. Lors de l'utilisation des particules abrasives d'une taille moyenne de 1 mm, cette détérioration peut correspondre à la formation de cratères de plusieurs dizaines de micromètres.

- **Augmentation de la densité de germes avec le temps de traitement**

conformément aux résultats bibliographiques reportés dans le paragraphe III.4.1., la densité de germes augmente avec le temps de traitement, jusqu'à une limite qui dépend de la granulométrie de l'abrasif.

La photo III.53. illustre l'effet du traitement par α -SiC possédant une granulométrie moyenne de 500 μm . L'échantillon de silicium de forme triangulaire, a été partiellement traité par l'abrasif, et la synthèse CVD a été ensuite réalisée selon la configuration expérimentale décrite dans le paragraphe II.1. (plasma hétérogène). On observe une augmentation importante de ρ_g dans la zone traitée (en haut et à droite sur la photo).

Les figures III.54. et III.55. correspondent aux analyses radiocristallographiques d'un échantillon de silicium, avant et après synthèse CVD (figures III.54. et III.55. respectivement). Dans ce cas précis, le prétraitement par α -SiC provoque une incrustation de l'abrasif, dont la

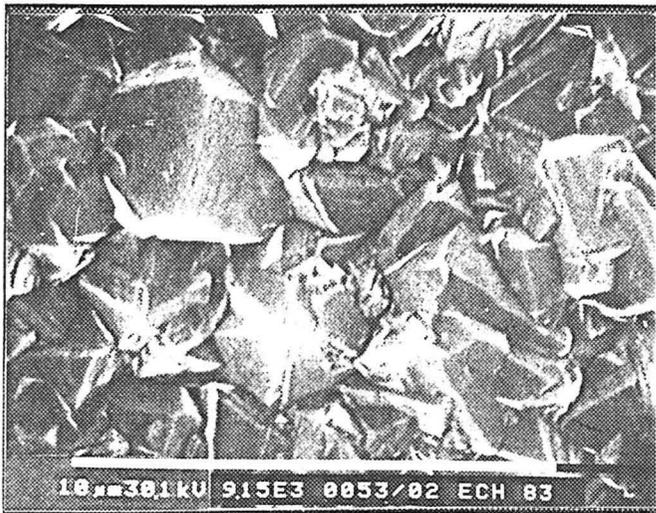


Figure III.56. : échantillon n°33
Topographie d'un film de diamant sur substrat
de Silicium prétraité par α -SiC (30 min).



Figure III.57. : échantillon n°34
Topographie d'un film de diamant sur substrat
de Silicium prétraité par α -SiC (60 min).

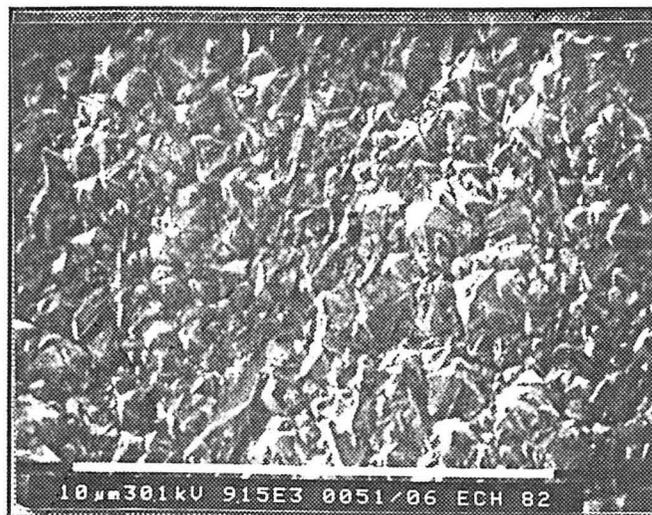


Figure III.58. : échantillon n°35
Topographie d'un film de diamant sur substrat de Silicium prétraité par α -SiC (120 min).

réflexion (107) est parfaitement visible avant synthèse. L'analyse MEB après synthèse, montre que ρ_g a été suffisant pour permettre la formation d'un film continu d'une épaisseur d'environ 3 μm . Le diffractogramme III.55. visualise les réflexions (111), (220) et (311) du diamant, ainsi que la réflexion (107) de α -SiC toujours présente.

La densité de germes modifie la topographie des films continus, et en particulier la taille des grains. Le tableau III.7. résume les conditions opératoires choisies pour les échantillons n°33 à n°35, où le temps de prétraitement par α -SiC varie :

| n° échantillon | 33 | 34 | 35 |
|------------------------------------|---|----|-----|
| Substrat | Si (111) en secteur | | |
| Prétraitement durée (min) | rayage par voie sèche avec α -SiC (500 μm) | | |
| | 30 | 60 | 120 |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 | | |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 1000 | | |
| \bar{T} (K) | 1110 | | |
| temps de synthèse (h) | 8 | | |
| $P_{\mu\text{o}}$ (W) | 700 | | |
| [CH ₄] vol% | 0,4 | | |
| [O ₂] vol% | 0,5 | | |
| [Ar] vol% | 30 | | |
| [H ₂] vol% | 69,1 | | |

Tableau III.7.

Conditions de prétraitement et d'élaboration des échantillons n°33 à n°35.

Les photos III.56. à III.58. révèlent la topographie des films obtenus pour le même temps de synthèse. L'augmentation du temps de prétraitement élève la densité de germes, ce qui provoque une diminution de la taille des grains constituant le film. Cet effet sera également observé lors de l'étude des films texturés (chapitre IV.), où l'évolution de la qualité de l'abrasif utilisé modifiera la densité de germes et par conséquent la taille des grains pour un temps de synthèse donné.

Afin de démontrer l'effet de la nature de l'abrasif utilisé, nous avons procédé à deux prétraitements de surface, en utilisant α -SiC ou α -Al₂O₃ de même granulométrie (500 μm). Les temps de prétraitement ont été choisis de façon à obtenir des surfaces endommagées assez proches. Dans ce sens, nous avons réalisé une surfométrie pour chacun des substrats, afin de quantifier leur topographie. Le tableau III.8. regroupe les principaux paramètres tribologiques retenus pour cette comparaison. Les paramètres tels que la rugosité arithmétique moyenne (Ra), ou la hauteur maximale pic à vallée (Rt) sont proches. Les coefficients Ek et Sk , qui déterminent la forme de la fonction de densité de probabilité des hauteurs du profil, sont également assez proches :

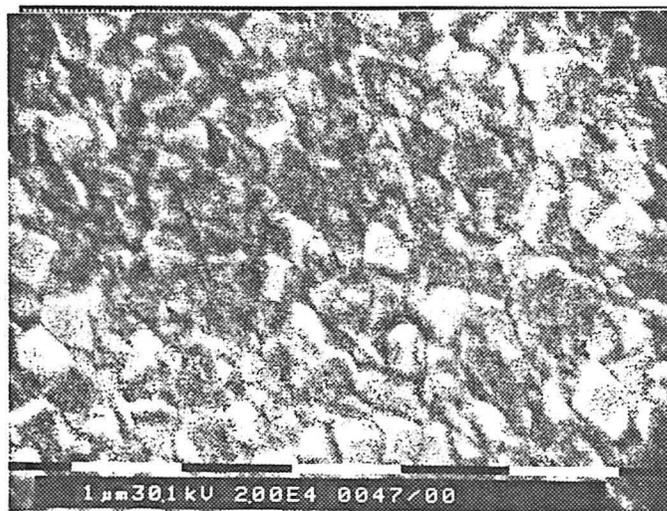


Figure III.59. : échantillon n°38

Topographie d'un film de diamant sur substrat de Silicium prétraité par suspension de diamant.

| | Ra (μm) Rugosité moyenne | Rt (μm) Rugosité totale | Ek (μm) Coefficient de Kurtosis | Sk (μm) Obliquité |
|--|--|---|---|-----------------------------------|
| ech n°36 α -SiC | 0,01 | 0,10 | 3,87 | 0,80 |
| ech n° 37 α -Al ₂ O ₃ | 0,01 | 0,14 | 5,98 | -0,90 |

Tableau III.8.

Paramètres tribologiques moyens des substrats silicium (échantillons n°36 et n°37) prétraités par abrasifs.

Ainsi, les surfaces peuvent être considérées comme topographiquement proches. Les synthèses CVD réalisées sur ces substrats, montrent que ρ_g est peu modifié lors d'un traitement par l'alumine, par rapport à un substrat classiquement poli ($\rho_g \approx 10^4$ à 10^5 cm^{-2}). Dans le cas du prétraitement par le carbure de silicium, la densité de germes est telle qu'un film continu est obtenu. On démontre ainsi l'influence mineure de la topographie de surface engendrée par le rayage, et l'inaptitude des incrustations d'alumine, à favoriser la germination du diamant.

Dans un dernier temps, nous avons testé le prétraitement par une suspension de diamant dans l'éthanol (quelques grammes de poudre de diamant $25 \mu\text{m}$, dans environ 50 cm^3 d'éthanol), afin de comparer les différents modes de préparation des films continus. La photo III.59. est représentative de la topographie d'un film de diamant, obtenu selon les conditions expérimentales définies dans le tableau III.9. :

| | |
|---|---|
| n° échantillon | 38 |
| Préparation Substrat | Si (100) : carré de 1 cm^2 poli diamant $3 \mu\text{m}$ puis 1 h sous ultrasons (diamant+C ₂ H ₅ OH) |
| Pt (hPa) | 40 ± 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 1000 |
| T (K) | 980 ± 5 |
| temps de synthèse (h) | 3 |
| P _{μo} (W) | 650 |
| [CH ₄] vol% | 0,4 |
| [Ar] vol% | 25 |
| [H ₂] vol% | 74,6 |

Tableau III.9.

Conditions d'élaboration de l'échantillon n°38 : effet du prétraitement par une suspension de diamant dans l'éthanol.

L'élaboration s'est réalisée selon la configuration du plasma homogène, à partir de l'ensemble porte-substrat/substrat décrit dans le paragraphe II.2. Le film continu est obtenu pour un temps de synthèse inférieur à 3 heures, et les cristaux ont une taille de l'ordre de 500 nm . Le mode de prétraitement par voie humide faisant appel au diamant, est sans conteste le plus performant, puisque dans le cas d'un prétraitement par α -SiC (ech n°35), il faut huit heures pour obtenir un

film. La formation d'un dépôt continu se produit pour une épaisseur comprise entre 100 et 500 nm, constituant ainsi des revêtements interférentiels.

III.4.4. Conclusions

La germination du diamant CVD sur des substrats de silicium monocristallin est un processus hétérogène, qui dépend de plusieurs facteurs dont les conditions d'élaboration, la nature cristallographique de la surface, et surtout de la présence d'incrustations lorsque le substrat est soumis à un prétraitement par rayage à l'aide des particules abrasives.

Un facteur particulier peut être étudié lorsque l'on est capable de limiter l'effet des autres facteurs. Ainsi, nous avons confirmé que les conditions d'élaboration telles que la teneur en méthane et la température du substrat, modifiaient la densité de germes ρ_g sur des substrats de même nature possédant un état de surface peu fauté.

Pour des conditions d'élaboration fixées, mais pour des substrats non fautés d'orientations cristallographiques différentes, nous avons montré que la densité de germes est proportionnelle au nombre de liaisons disponibles à la surface des substrats. Dans les deux cas précédents, la densité de germes est généralement inférieure à 10^6 - 10^7 cm^{-2} , ce qui est insuffisant pour former un film continu.

Le prétraitement des substrats de silicium par des particules abrasives est alors couramment employé pour augmenter ρ_g . L'étude des deux abrasifs classiques α -SiC et α -Al₂O₃, nous a permis de confirmer que le carbure de silicium était le composé le mieux adapté pour obtenir des densités de germes importantes. Dans ce cas, ρ_g est augmenté par une croissance préférentielle du diamant sur les incrustations de α -SiC. Néanmoins, ce mode de prétraitement induit une forte détérioration du substrat, et la densité de germes reste modeste puisque la formation d'un film continu se produit pour une taille de grains de 2 ou 3 μm .

Un prétraitement par voie humide, à l'aide d'une suspension de diamant dans l'éthanol, permet d'obtenir une densité de germes très élevée ($10^8 < \rho_g < 10^{10}$ cm^{-2}). La coalescence des cristaux se produit pour un temps de synthèse inférieur à trois heures, et l'épaisseur du film est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ce mode de préparation sera systématiquement utilisé pour l'élaboration des films continus, dont l'étude est reportée dans le chapitre IV.

III.5. CONCLUSIONS GENERALES

Les études morphologique et chimique des cristaux élaborés sous plasma hétérogène, nous ont permis de définir de façon qualitative le domaine de fonctionnement du réacteur. Nous avons mis en évidence la détérioration cristalline provoquée par une température et une teneur en méthane trop

élevées. L'utilisation de gaz particuliers, tels que l'argon ou l'oxygène, semble pouvoir jouer un rôle important sur l'amélioration de la qualité cristalline, par une modification du domaine de fonctionnement précité. Ces effets devront être précisés dans une étude ultérieure.

L'optimisation du procédé d'élaboration, et en particulier une localisation homogène de la décharge, nous permet de quantifier l'évolution morphologique des monocristaux et des particules multimaclées, en fonction de la température de dépôt et de la teneur en méthane. Cette analyse morphométrique, basée sur une reconnaissance de la forme des cuboctaèdres, montre que les monocristaux évoluent vers la forme cubique lorsque la température augmente, ou lorsque la teneur en méthane diminue. A l'heure actuelle, le domaine de fonctionnement du réacteur ne permet pas d'élaborer les formes limites du cuboctaèdre qui correspondent au cube et à l'octaèdre.

L'étude de l'effet de plusieurs prétraitements mécaniques de la surface des substrats de silicium sur la densité de germes, confirme l'importance de l'incrustation des particules abrasives utilisées. Néanmoins, l'endommagement mécanique qui modifie l'énergie de surface du substrat, participe probablement aux variations de densités de germes observées. Une étude plus complète des évolutions de ρ_g devra tenir compte des deux mécanismes précités. L'élaboration de diamant sur des substrats prétraités par des particules de carbure α -SiC, d'alumine α -Al₂O₃, et de diamant, nous a permis de comparer l'efficacité de ces abrasifs. Un prétraitement ultrasonique par voie humide à l'aide d'une suspension de diamant dans l'éthanol, permet d'élever la densité de germes à une valeur proche de 10^8 - 10^{10} cm⁻². Pour une telle densité de germes, l'étape de coalescence se produit très rapidement, et un dépôt continu de quelques centaines de nanomètres est obtenu pour un temps de synthèse inférieur à trois heures.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude des films de diamant réalisés sur des substrats de silicium prétraités par une suspension de diamant. Les conditions d'élaboration choisies restent incluses dans le domaine de fonctionnement établi dans ce présent chapitre, afin d'assurer une certaine qualité cristalline, et de profiter des données quantitatives issues des analyses morphométriques réalisées sur les cristaux isolés.

Références bibliographiques

- [1] **A.R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K.E. Spear**
"Crystallization of diamond crystals and films by microwave assisted CVD"
Materials Research Bulletin, Vol.23 p.531-548 (1988)
- [2] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka**
"Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas"
Journal of Materials Science, Vol.17 p.3106-3112 (1982)
- [3] **N. Setaka**
"Diamond synthesis from vapor phase and its growth process"
Journal of Materials Research, Vol.4 n°3 p.664-670 (1990)
- [4] **J.C. Angus, C. Hayman**
"Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases"
Science, Vol.241 p.913-921 (1988)
- [5] **K.E. Spear**
"Diamond-Ceramic coating of the future"
Journal of the American Ceramic Society, Vol.72 n°2 p.171-191 (1989)
- [6] **J.C. Angus, F.A. Buck, M. Sunkara, T.F. Groth, C.C. Hayman, R. Gat**
"Diamond growth at low pressures"
Materials Research Society, p.38-47 (Octobre 1989)
- [7] **S. Barrat, H. Michel, E. Bauer-Grosse**
"A microstructural and morphological study of diamond crystals and films elaborated by microwave plasma assisted CVD"
Surface and Coatings Technology, Vol.59 p.330-337 (1993)
- [8] **A.R. Badzian**
"Defect structure of synthetic diamond and related phases"
Advances in X-ray Analysis, Vol.31 p.113-128 (1987)
- [9] **A.V. Hetherington, J.C.H. Wort, P. Southworth**
"Crystalline perfection of chemical vapor deposited diamond films"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°8 p.1591-1594 (1990)
- [10] **Y.J. Baik, K.Y. Eun**
"Habit modification of gas phase synthesized diamond particles in the C-H-O system"
Thin Solid Films, Vol.212 p.156-163 (1992)
- [11] **G. Vidali, M.W. Cole, W.H. Weinberg, W.A. Steele**
"Helium as a probe of the (111) surface diamond"
Physical Review Letters, Vol.51 n°2 p.118-121 (1983)

- [12] **B.B. Pate**
"The diamond surface : atomic and electronics structure"
Surface Science, Vol.165 p.83-142 (1986)
- [13] **G.D. Kubiak, A.V. Hamza, R.H. Stulen, E.C. Sowa, K.W. Kolasinski, M.A. Van Hove**
"Hydrogen desorption and subsequent reconstruction on natural diamond surfaces"
Carbon, Vol.28 n°6 p.751-752 (1990)
- [14] **K.C. Pandey**
"New dimerized-chain model for the reconstruction of the diamond (111)-(2x1) surface"
Physical Review B, Vol.25 n°6 p.4338-4341 (1982)
- [15] **S. Iarlori, G. Galli, F. Gygi, M. Parrinello, E. Tosatti**
"Reconstruction of the diamond (111) surface"
Physical Review Letters, Vol.69 n°20 p.2947-2950 (1992)
- [16] **K.C. Pandey**
"New π -bonded chain model for Si(111)-(2x1) surface"
Physical Review Letters, Vol.47 n°26 p.1913-1917 (1981)
- [17] **Y.L. Yang, M.P. D'Evelyn**
"Structure and energetics of clean and hydrogenated diamond (100) surfaces by molecular mechanics"
Journal of the American Chemical Society, Vol.114 n°8 p.2796-2801 (1992)
- [18] **P.G. Lurie, J.M. Wilson**
"The diamond surface : the structure of the clean surface and the interaction with gases and metals"
Surface Science, Vol.65 p.453-475 (1977)
- [19] **T. Sakurai, H.D. Hagstrum**
"Interplay of the monohydride phase and a newly discovered dihydride phase in chemisorption of H on Si(100)(2x1)"
Physical Review B, Vol.14 n°4 p.1593-1596 (1976)
- [20] **Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi**
"The growth of diamond in microwave plasma under low pressure"
Journal of Materials Science, Vol.22 p.1557-1562 (1987)
- [21] **Y.J. Baik, K.Y. Eun**
"Shape changes during growth of diamond particles and films synthesized from CH₄-H₂-
(O₂) by tungsten-filament chemical vapour deposition"
Surface and Coatings Technology, Vol.47 p.545-552 (1991)

- [22] **M. Mermoux, F. Roy, B. Marcus, L. Abello, G. Lucazeau**
"Raman characterization of diamond and carbon films grown by remote microwave plasma enhanced CVD"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.519-524 (1992)
- [23] **K. Fabisiak, M. Maar-Stumm, E. Blank**
"Defects in chemically vapour-deposited diamond films studied by electron spin resonance and Raman spectroscopy"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.722-727 (1993)
- [24] **K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi**
"Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition : morphology and growth of diamond films"
 Physical Review B, Vol.38 n°6 p.4067-4084 (1988)
- [25] **A. Inspektor, Y. Liou, T. McKenna, R. Messier**
"Plasma CVD diamond deposition in C-H-O systems"
 Surface and Coatings Technology, Vol.39/40 p.211-221 (1989)
- [26] **J.A. Mucha, D.L. Flamm, D.E. Ibbotson**
"On the role of oxygen and hydrogen in diamond-forming discharges"
 Journal of Applied Physics, Vol.65 n°9 p.3448-3452 (1989)
- [27] **Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita, S. Matuda**
"Diamond synthesis from methane-hydrogen-water mixed gaz using a microwave plasma"
 Journal of Materials Science, Vol.23 p.842-846 (1988)
- [28] **P. Joeris, C. Benndorf, S. Bohr**
"Diamond deposition in an argon-methane-oxygen plasma"
 Journal of Applied Physics, Vol.71 n°9 p.4638-4639 (1992)
- [29] **S.I. Shah, M.M. Waite**
"Effect of oxygen on the nucleation and growth of diamond thin films"
 Applied Physics Letters, Vol.61 n°26 p.3113-3115 (1992)
- [30] **K. Hirabayashi**
"Surface microstructure of diamond crystals synthesized in the H₂-CH₄-O₂ system"
 Journal of Applied Physics, Vol.72 n°9 p.4083-4087 (1992)
- [31] **Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, R. Messier**
"The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2305-2312 (1990)

- [32] **A.B. Harker, J.F. DeNatale**
"Temperature and reactive etching effects on the microstructure of microwave plasma deposited diamond films"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°4 p.818-823 (1990)
- [33] **M. Kamo, Y. Sato**
"Diamond synthesis from the gas phase"
 Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol.23 p.1-22 (1991)
- [34] **A.R. Badzian, R.C. Devries**
"Crystallization of diamond from the gas phase"
 Materials Research Bulletin, Vol.23 p.385-400 (1988)
- [35] **C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski**
"Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.158-168 (1993)
- [36] **B.V. Deryagin, B.V. Spitsyn, L.L. Builov, A.A. Klochkov**
"Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates"
 Soviet Physics doklady, Vol.21 p.676 (1976)
- [37] **B.V. Spitsyn, L.L. Builov, B.V. Deryagin**
"Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces"
 Journal of Crystal Growth, Vol.52 p.219-226 (1981)
- [38] **S. Matsumoto, Y. Matsui**
"Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase"
 Journal of Materials Science, Vol.18 p.1785-1793 (1983)
- [39] **S. Ino**
"Stability of Multiply-Twinned Particles"
 Journal of the Physical Society of Japan, Vol.27 n°4 p.941-953 (1969)
- [40] **Wolf, Tauber**
 Silicon Processing for the VLSI ERA, Vol.1 *"Process Technology"*
 chapitre 4.p.109 *"Basics of thin films"* (1988)
- [41] **E.G. Bauer, B. Dodson, D.J. Ehrlich, L.C. Feldman, C.P. Flynn, M.W. Geis, J.P. Harbison, R.J. Matyi, P.S. Peercy, P.M. Petroff, J.M. Philips, G.B. Stringfellow**
"Fundamental issues in heteroepitaxy"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°4 p.852-894 (1990)
- [42] **K. Reichelt**
"Nucleation and growth of thin films"
 Vacuum, Vol.38 n°12 p.1083-1099 (1988)

- [43] **S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura**
"A new method for the generation of diamond nuclei by plasma CVD"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.388-391 (1992)
- [44] **Y. Mitsuda, T. Moriyasu, N. Masuko**
"Effect of high supersaturation at the initial stage on diamond nucleation phenomena"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.333-336 (1993)
- [45] **X. Jiang, R. Six, C.P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H.J. Füber**
"The effect of substrate bias voltage on the nucleation of diamond crystals in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition process"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.407-412 (1992)
- [46] **Y. Hayashi, W. Drawl, R. Messier**
"Temperature dependence of nucleation density of chemical vapor deposition diamond"
 Japanese Journal of Applied Physics, Vol.31 p.193-196 (1992)
- [47] **J.W. Kim, Y.J. Baik, K.Y. Eun**
"Annihilation of nucleation sites during diamond CVD"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.200-204 (1992)
- [48] **T. Takarada, H. Takezawa, K. Kato**
"Diamond synthesis on substrates treated by collision with particles"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.323-327 (1993)
- [49] **H. Maeda, S. Ikari, T. Okubo, K. Kusakabe, S. Morooka**
"Effect of substrate pretreatment on diamond deposition in a microwave plasma"
 Journal of Materials Science, Vol.28 p.129-137 (1993)
- [50] **A. Gicquel, E. Anger, M.F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, Z.Z. Wang**
"Diamond deposition in a bell-jar reactor : influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.417-424 (1993)
- [51] **K. Higuchi, S. Noda**
"Selected area diamond deposition by control of the nucleation sites"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.220-229 (1992)
- [52] **S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba**
"Growth of diamond particles in chemical vapor deposition"
 Journal of Materials Research, Vol.6 n°7 p.1491-1497 (1991)
- [53] **Y. Avigal**
"The effect of silicon surface preparation on the nucleation of diamond by chemical vapor deposition"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.216-219 (1992)

- [54] **R.L.C. Wu, A.K. Rai, A. Garscadden, P. Kee, H.D. Desai, K. Miyoshi**
"Synthesis and characterization of fine grain diamond films"
 Journal of Applied Physics, Vol.72 n°1 p.110-116 (1992)
- [55] **E.J. Bienk, S.S. Eskilden**
"The effect of surface preparation on the nucleation of diamond on silicon"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.432-437 (1993)
- [56] **S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba**
"Early formation of chemical vapor deposition diamond films"
 Applied Physics Letters, Vol.57 n°25 p.2646-2648 (1990)
- [57] **J.S. Ma, H. Yagyu, A. Hiraki, H. Kawarada, T. Yonehara**
"Large area diamond selective nucleation based epitaxy"
 Thin Solid Films, Vol.206 p.192-197 (1991)
- [58] **J.S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, Y. Yokota, A. Hiraki**
"Nucleation control and selective growth of diamond particles formed with plasma CVD"
 Journal of Crystal Growth, Vol.99 p.1206-1210 (1990)
- [59] **J.S. Ma, H. Kawarada, T. Yonehara, J. Suzuki, J. Wei, Y. Yokota, A. Hiraki**
"Selective nucleation and growth of diamond particles by plasma-assisted chemical vapor deposition"
 Applied Physics Letters, Vol.55 n°11 p.1071-1073 (1989)
- [60] **S.J. Lin, S.L. Lee, J. Hwang, C.S. Chang, H.Y. Wen**
"Effects of local facet and lattice damage on nucleation of diamond grown by microwave plasma chemical vapor deposition"
 Applied Physics Letters, Vol.60 n°13 p.1559-1561 (1992)
- [61] **S. Yugo, T. Kimura, T. Muto**
"Effects of electric field on the growth of diamond by microwave plasma CVD"
 Vacuum, Vol.41 n°4-6 p.1364-1367 (1990)
- [62] **J. Narayan, V.P. Godbole, G. Matera, R.K. Singh**
"Enhancement of nucleation and adhesion of diamond films on copper, stainless steel, and silicon substrates"
 Journal of Applied Physics, Vol.71 n°2 p.966-971 (1992)
- [63] **P.A. Dennig, H. Shiomi, D.A. Stevenson, N.M. Johnson**
"Influence of substrate treatments on diamond thin film nucleation"
 Thin Solid Films, Vol.212 p.63-67 (1992)

- [64] **E. Bauer-Grosse, S. Barrat, H. Michel, F. Bigorne, A. Georges, J.P. Michel
B. Carriere, L. Demuynck, F. Le Normand**
"Atomic scale study of the diamond-substrat set"
Proceedings of the 9th International Colloquium on Plasma Processes (CIP 93), p.137-139,
Antibes FRANCE (1993).
- [65] **J.P. Michel, F. Bigorne, A. George**
*"Préparation de substrats en silicium monocristallin d'orientation cristallographique et de
densité de défauts contrôlés"*
Actes de Conférence du Séminaire "Club couches minces diamant" p.75-79
15-17 Juillet 1993 Arcachon France
- [66] **J.R. Ligenza**
"Effect of crystal orientation on oxidation rates of silicon in high pressure steam"
Physical Chemistry, Vol.65 p.2011-2014 (1961)
- [67] **B.E. Williams, J.T. Glass**
*"Characterization of diamond thin films : diamond phase identification, surface
morphology, and defect structures"*
Journal of Materials Research, Vol.4 n°2 p.373-384 (1989)
- [68] **C. Tsai, W. Gerberich, Z.P. Lu, J. Heberlein, E. Pfender**
*"Characterization of thermal plasma CVD diamond coatings and the intermediate SiC
phase"*
Journal of Materials Research, Vol.6 n°10 p.2127-2133 (1991)
- [69] **F.X. Lu, G.S. Jiang, J. Chen, J.J. Wang, Y. Yuan**
*"X-ray study of the interface layer between low temperature deposited diamond film and the
silicon substrate"*
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.575-579 (1993)

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE DIAMANT

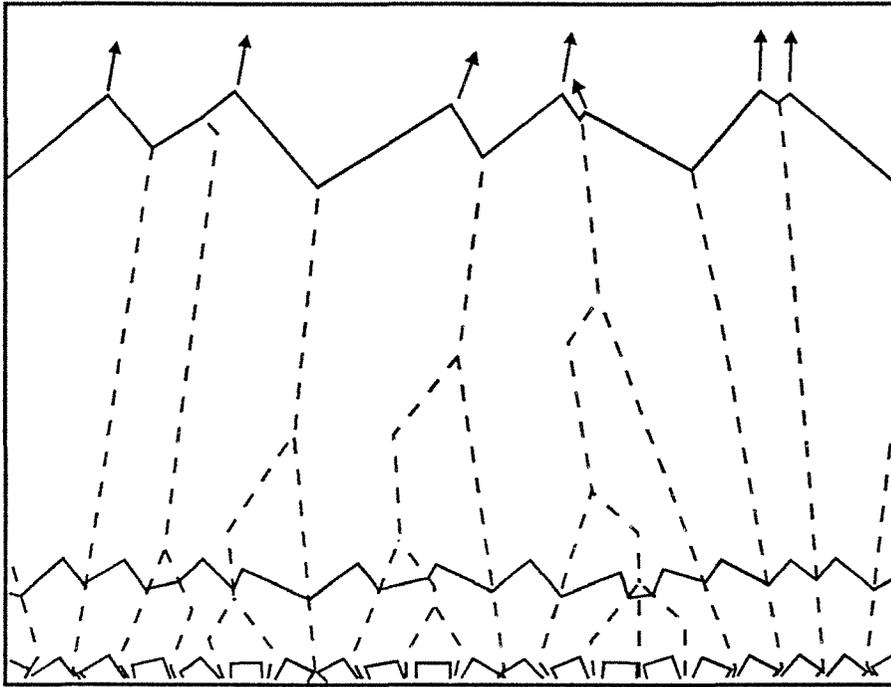


Figure IV.1.⁽¹⁾

Formation d'un axe de fibre par évolution sélective de cristaux cubiques 2D aléatoirement orientés.

IV.1. INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

IV.1.1. Mode de croissance des films de diamant

A partir du processus de coalescence des cristaux de diamant, il est généralement admis que la croissance du film est colonnaire, et fait appel au **modèle d'évolution sélective**, défini initialement par Van der Drift⁽¹⁾ dans le cas de couches d'oxyde de plomb déposées en phase vapeur. Ce modèle énonce, qu'à partir de cristaux aléatoirement orientés sur un substrat, un axe de fibre normal au plan du dépôt s'établit progressivement, par élimination de certains cristaux dont la **direction de plus grande vitesse de croissance** n'est pas normale au plan du substrat. Ces cristaux, comme l'illustre la figure IV.1., vont être sélectivement éliminés par recouvrement des cristaux possédant une orientation plus favorable. Ainsi, en dépit du caractère aléatoire de la germination, la croissance colonnaire du film conduit à la formation d'un axe de fibre parallèle à la direction de croissance. L'évolution sélective se mettant en place à partir de la coalescence, l'obtention d'un axe de fibre sera d'autant plus précoce que la densité de germes initiale sera élevée.

IV.1.2. Qualité chimique des films de diamant

La qualité chimique des films a été suivie par spectroscopie Raman⁽²⁻⁵⁾, par spectroscopie de perte d'énergie des électrons⁽⁶⁾, ou par spectroscopie d'absorption infrarouge⁽²⁾, en fonction de l'épaisseur des films et des conditions d'élaboration. L'augmentation de la teneur en hydrocarbure provoque une détérioration de la qualité chimique du diamant, de la même façon que dans le cas de cristaux isolés (se reporter au paragraphe III.2.2.1.). Cependant, comme l'observent Clausing et al.⁽⁴⁾, la qualité d'un cristal isolé sera toujours supérieure à celle d'un film élaboré dans les mêmes conditions. Ce fait d'expérience peut être relié aux analyses réalisées par spectroscopie EELS, qui montrent que le carbone amorphe présent dans les couches est préférentiellement ségrégué aux joints de grains⁽⁶⁾. Les auteurs indiquent qu'une couche terminale de carbone amorphe hydrogéné se forme systématiquement lors du refroidissement de l'échantillon après synthèse, qui assure par ailleurs l'écoulement des charges lors des observations MEB. Compte tenu des températures de synthèse relativement élevées, les cristaux de diamant⁽²⁾ et les joints de grains⁽⁶⁾ sont exempts d'hydrogène, et seule la couche terminale de carbone amorphe est hydrogénée.

IV.1.3. Morphologie des films de diamant

La topographie de la surface des films a été particulièrement étudiée pour évaluer qualitativement la qualité du diamant, mais également pour définir une ou plusieurs lois de croissance en fonction des conditions d'élaboration. Un des résultats les plus importants concerne l'évolution de la topographie de surface lorsque la teneur en méthane augmente. La figure IV.2. illustre le fait qu'à faible teneur en méthane, la surface du film est principalement composée de

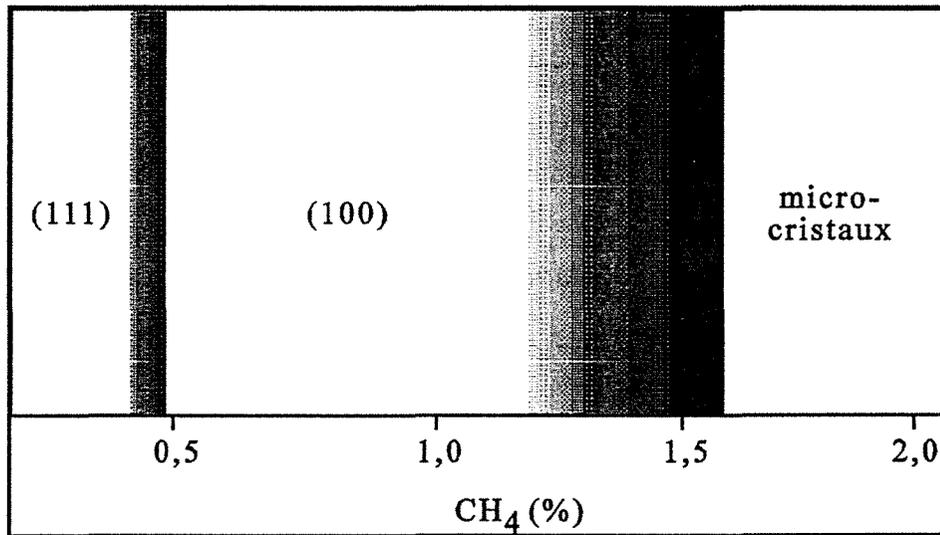


Figure IV.2.⁽²⁾

Evolution de la topographie des films en fonction de la teneur en méthane.

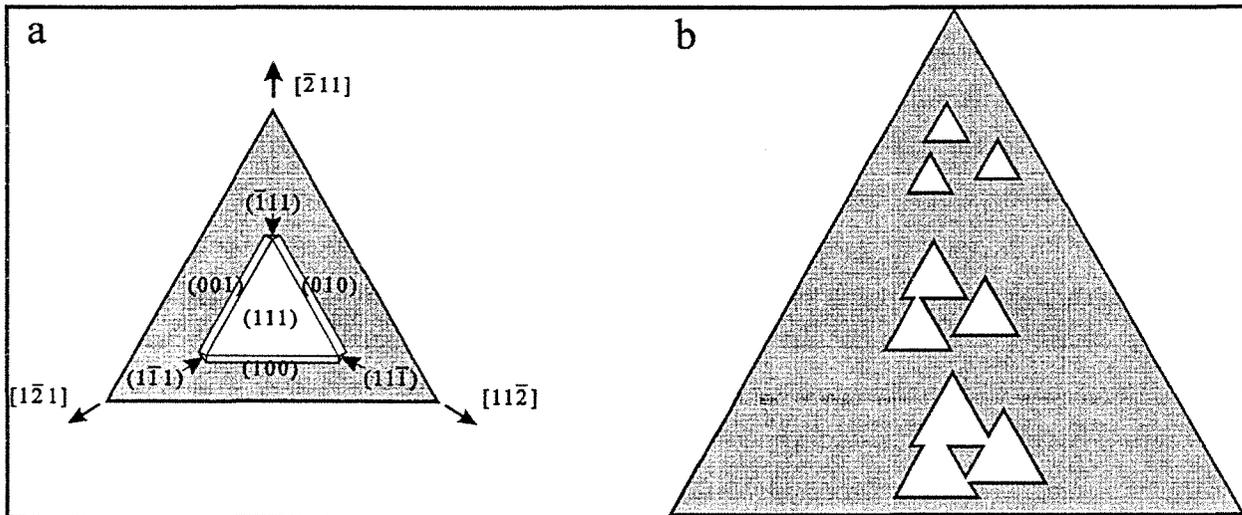


Figure IV.3.⁽¹²⁾

Processus microscopique de création des rugosités selon les plans $\{111\}$ du diamant

a : représentation schématique d'un îlot triangulaire sur une face $\{111\}$

b : séquence de formation d'un triangle inversé par coalescence des îlots initiaux.

faces {111} triangulaires. L'augmentation de la teneur en méthane provoque une modification morphologique assez brusque, centrée sur 0,4 vol%, à partir de laquelle la surface est composée de faces carrées {100}. Pour des teneurs en méthane supérieures à 1,2 vol%, la topographie de surface se modifie progressivement en laissant apparaître un aspect gaufré, peu contrasté au MEB, et caractéristique d'un film microcristallin. Cette évolution a été interprétée comme une prédominance de la forme octaédrique à faible teneur en hydrocarbure, et de la forme cubique à plus forte concentration. Cette interprétation simple, reportée dans la littérature^(7,8), et qui contredit l'évolution morphologique des particules isolées (voir le paragraphe III.3.2.), est inexacte car elle ne tient pas compte des effets de texture créés par l'épaississement du film (effets étudiés dans le paragraphe IV.4.). Ainsi, comme l'ont indiqué Baik et Eun⁽⁹⁾, la morphologie des films permet de remonter aux vitesses de croissance des faces cristallines, seulement si l'on tient compte de la formation d'un axe de fibre lors de l'épaississement des films. La vitesse d'épaississement d'un film de diamant dépendant des paramètres d'élaboration tels que la température ou la teneur en hydrocarbure, la comparaison morphologique de films élaborés dans des conditions différentes reste donc assez délicate.

L'observation détaillée de la morphologie des faces cristallines constituant les films a été plusieurs fois reportée, compte tenu des différences de rugosité entre les faces {100} et {111}^(4,7,10). Ces travaux, réalisés par microscopie électronique à balayage, mettent en évidence une rugosité importante des faces {111}, alors que les faces {100} apparaissent toujours lisses. De telles différences de rugosité ont été également observées dans le cas de cristaux isolés⁽¹¹⁾, mais leur faible taille (souvent inférieure à 10 μm), nécessite un MEB haute résolution. Dans le cas des films continus, la taille des cristaux en surface peut atteindre 50 μm , et l'observation de la rugosité est alors facilitée. Nakamura et al.⁽¹²⁾ ont associé la rugosité des faces {111}, à une croissance bidimensionnelle d'îlots épitaxiaux de forme triangulaire, qui s'étendent préférentiellement selon trois directions (directions $[\bar{2}11]$, $[1\bar{2}1]$ et $[11\bar{2}]$ sur la figure IV.3a), et qui se joignent en formant des cavités triangulaires dont les sommets sont décalés de 60° par rapport à ceux de la face {111} sous-jacente (figure IV.3b). Clausing et al.⁽¹³⁾ ont observé ces cavités triangulaires, dont la multiplication est à l'origine de la rugosité des faces {111}.

IV.1.4. Qualité structurale des films de diamant

Une analyse structurale des films de diamant peu épais (de 1 à 2 μm), a été réalisée par Kobashi et al.⁽²⁾ par diffraction des rayons X. Pour des teneurs en méthane inférieures à 1 vol%, c'est-à-dire pour la majorité des synthèses MPCVD, les cristaux sont aléatoirement orientés, et les diffractogrammes associés sont proches d'un diffractogramme de poudre. Pour des teneurs en méthane supérieures à 1 vol%, l'auteur observe une légère orientation préférentielle correspondant à un axe de fibre $\langle 110 \rangle$. La formation de cet axe de fibre semble être facilitée, puisque la majorité des études microstructurales MET sont réalisées sur des cristaux dont l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ est très proche de la normale au plan des films. Ces études mettent en évidence des défauts

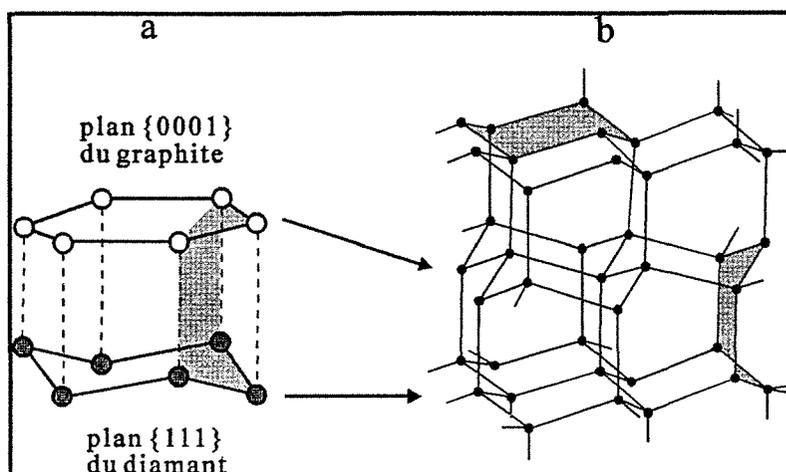


Figure IV.4.

Représentation schématique de la formation d'un cycle en configuration *bateau*, à partir de la superposition des plans {111} du diamant, et {0001} du graphite

a : superposition approximative des deux types de plans

b : représentation tridimensionnelle de la structure diamant comportant un défaut d'empilement.

structuraux bidimensionnels tels que les **défauts d'empilement**, ainsi que des défauts unidimensionnels comme les **dislocations**. Dans le but d'alléger cette introduction, la description de ces différents défauts est réalisée de façon générale, puis étendue au cas du diamant, dans le paragraphe II. de l'annexe 4.

Dans le cas d'observations MET en axe de zone $\langle 110 \rangle$, les cristaux possèdent un contraste essentiellement dû aux défauts d'empilement⁽¹⁴⁾. Ainsi, dans la grande majorité des travaux reportés dans la littérature, l'imagerie permet d'observer une quantité importante de ces défauts, répartis de façon hétérogène au sein des cristaux. Ces défauts n'existant que selon les plans $\{111\}$, une partie d'entre eux est parallèle au faisceau d'électrons, et apparaît sous la forme de lignes noires sur fond clair, plus ou moins rapprochées. Conformément au symbolisme introduit dans l'annexe 4, on peut distinguer des **jointes de grains**, et des **zones microfautées**. Les jointes de grains constituent les zones de jonction des cristaux, ou limitent les sous-domaines monocristallins des particules multimaclées. Les zones microfautées comportent un nombre très important de défauts d'empilement tels que les **fautes d'empilement** ou les **micromacles**, espacés entre eux de quelques plans atomiques. Ces zones sont observées dans les particules monocristallines, mais aussi à l'intérieur des sous-domaines monocristallins qui constituent les MTP.

Le volume des zones microfautées augmente lorsque la teneur en hydrocarbure s'élève^(5,15). Il est difficile d'associer un phénomène physique précis à cette évolution. On peut néanmoins remarquer que la superposition approximative d'un plan $\{0001\}$ de graphite, et d'un plan $\{111\}$ de diamant (représentée figure IV.4a), préfigure la formation d'un cycle hexacarboné en configuration *bateau* dans la structure diamant (figure IV.4b). Ce type de configuration correspond à un défaut d'empilement selon les plans $\{111\}$ du diamant. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe III.2.1., l'élévation de la teneur en méthane s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de déposition des phases graphitiques v_{D}^{G} . Des plans $\{0001\}$ de graphite peuvent alors subsister suffisamment longtemps sur les plans $\{111\}$ de diamant, et se réarranger pour former des cycles en configuration *bateau*. Ce processus se produira d'autant plus fréquemment que v_{D}^{G} augmentera, et contribuera à l'élévation du volume des zones microfautées.

L'augmentation de la température de dépôt, participe également à l'élévation de la quantité de défauts structuraux⁽¹⁶⁾. On peut associer cette évolution, à la faible énergie de création d'une faute d'empilement^(15,17). Celle-ci a été évaluée à $290 \pm 40 \text{ mJ.m}^{-2}$, à partir de la mesure de l'écartement de deux dislocations partielles par la technique du faisceau faible⁽¹⁸⁾ (voir annexe 4). Une valeur plus précise de $171 \pm 19 \text{ mJ.m}^{-2}$, a été obtenue par une observation en microscopie électronique à haute résolution (HREM)⁽¹⁹⁾.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la microstructure des particules multimaclées, et en particulier à l'étude des jointes de grains limitant chaque sous-domaine monocristallin des particules

décaédriques^(5,17,20-24). Comme nous l'avons développé dans l'annexe 4, l'association de cinq sous-domaines monocristallins, limités par des plans $\{111\}$, ne permet pas de remplir l'espace, et un **défait de fermeture** de $7,35^\circ$ subsiste (se reporter à la figure 7.3. de l'annexe 7). L'existence d'une cavité dans la particule étant exclue, certains auteurs ont recherché la façon dont ce défaut était comblé. Il semble qu'il existe plusieurs processus d'accommodations selon les conditions de synthèse. Narayan et al.⁽²⁰⁾ observent une accommodation du défaut de fermeture, par déformation élastique des sous-domaines, et chaque joint de grains est un pseudo **joint de macle** $\Sigma=3$. Chacun de ces joints limite deux sous-domaines monocristallins, qui font entre eux un angle de 72° par rapport à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$ (voir la figure 4.14a de l'annexe 4).

La déformation élastique homogène n'est par le seul processus d'accommodation dans ce type de particules, et plusieurs travaux en microscopie électronique conventionnelle^(5,25), ou en microscopie HREM^(17,20-22,24), mettent en évidence une répartition hétérogène du défaut de fermeture sur un ou plusieurs joints de grains. A titre d'exemples, Shechtman et al.⁽²²⁾ observent par HREM, la présence de quatre joints de macle $\Sigma=3$, et d'un cinquième joint qui intègre complètement le défaut. Ce joint de grains singulier, d'indice $\Sigma=81$, comble le défaut de fermeture par ajout de demi-plans $\{110\}$ parallèles à l'axe de symétrie quinaire. Ces demi-plans constituent ainsi des murs de dislocations coin, tels qu'ils sont envisagés dans les sous-joints de flexion. Williams et al.⁽²⁴⁾, ainsi que Shechtman et al.⁽²¹⁾ reportent la présence de trois joints $\Sigma=3$, et de deux joints déformés plus complexes, qui accommodent le défaut de fermeture par une série de dislocations et de défauts d'empilement. Narayan⁽¹⁷⁾ observe également des particules où le défaut de fermeture est plus ou moins réparti sur les cinq joints de grains, possédant des angles de désorientation variant entre $70,53^\circ$ (valeur d'équilibre) et 74° . Enfin, on peut noter qu'à partir de l'observation de clichés de diffraction électronique, Marciniak et al.⁽²³⁾ reportent l'existence de particules multimaclées possédant un, voire deux sous-domaines supplémentaires, qui s'insèrent au niveau du défaut de fermeture.

Parallèlement à ces joints de grains singuliers, caractéristiques des MTP et appelés improprement macles principales, les sous-domaines monocristallins contiennent des zones microfautées qui sont particulièrement visibles en microscopie conventionnelle^(7,16,24). Curieusement, les zones cristallines proches des joints de grains semblent relativement exemptes de ces bandes de défauts⁽²⁴⁾. Narayan⁽¹⁷⁾ a effectivement observé une diminution importante de ces zones microfautées à proximité des joints de grains, lorsque les dépôts subissaient un chauffage rapide ($T \approx 1300$ K) pendant quelques dizaines de secondes. Il a attribué ce "nettoyage" à un processus de formation de dislocations parfaites à partir du glissement de dislocations partielles à haute température, puis un mécanisme de consommation de ces dislocations par les joints de grains.

Le phénomène de coalescence provoque la formation de joints de grains complexes, dont la structure dépend de l'orientation des cristaux entre eux. De plus, la nature et le nombre de ces

joints de grains varieront au cours de la croissance du film, compte tenu de l'élimination de certains cristaux lors de la formation d'un axe de fibre. Ces défauts sont à l'heure actuelle peu étudiés, mais Narayan⁽¹⁷⁾ a observé des joints de grains singuliers de type $\Sigma=3$, $\Sigma=9$, $\Sigma=19$ et $\Sigma=33$ dans le cas de films texturés $\langle 110 \rangle$. A partir de simulations et de calculs énergétiques faisant appel au potentiel de Tersoff, l'auteur a évalué l'énergie relative de chaque type de joints. Il en a déduit que l'énergie d'une macle de type $\Sigma=3$ était négligeable par rapport à celles des joints d'indice supérieur, et que dans tous les cas, cette énergie augmentait avec l'indice de macle.

Les défauts plans et les dislocations sont souvent indissociables, puisque la formation des premiers implique la présence des secondes. On trouve cependant des études qui décrivent ces dernières, à partir de l'observation des lignes de dislocations, soit par microscopie conventionnelle^(15,18,26), soit par microscopie HREM⁽¹⁹⁾. Typiquement, les dislocations sont souvent alignées selon les directions $\langle 110 \rangle$ des plans $\{111\}$ du diamant, de façon à minimiser leur énergie. Leur densité est estimée à environ 10^8 cm^{-2} , mais la répartition est toujours très hétérogène. Du fait de cette densité de dislocations importante, il existe beaucoup d'interactions entre ces défauts, qui constituent ainsi un réseau tridimensionnel⁽²⁶⁾. A température ambiante, le glissement des dislocations est inactif, et elles sont probablement créées lors de la synthèse du dépôt. Elles sont généralement de type $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$, mais peuvent se dissocier partiellement pour former des bandes de défauts d'extension toujours très limitée^(18,19). On peut noter quelques observations ponctuelles, comme la montée de dislocations qui induit un contraste de lignes cassées⁽¹⁸⁾, ou l'existence de dislocations possédant un plan de glissement $\{100\}$ ⁽²⁶⁾.

Les interactions entre tous ces différents défauts ne sauraient être ignorées dans le cadre d'une étude microstructurale complète du diamant CVD. Cette description sort du cadre de cette introduction bibliographique, et le lecteur intéressé par ces problèmes, pourra se référer aux articles de Luyten et al.⁽¹⁹⁾, Wurzinger et al.⁽²⁶⁾, et Shechtman et al.⁽²¹⁾ qui décrivent de façon précise ces phénomènes.

Plusieurs études microstructurales^(4,10,27,28), réalisées par microscopie électronique à transmission, ont révélé une diminution importante des défauts d'empilement au sein des zones cristallines provenant de la croissance des faces $\{100\}$, alors que les zones issues de la croissance des faces $\{111\}$ contiennent une quantité importante de défauts plans. Ces observations traduisent le fait qu'une séquence hexagonale peut être insérée uniquement selon les plans $\{111\}$, puis la configuration atomique d'une surface non reconstruite $\{100\}$ de diamant, interdit toute erreur d'empilement lors de l'addition d'atomes de carbone sur cette surface (voir le paragraphe II. de l'annexe 4). Ainsi, la maîtrise de la topographie d'un film, et en particulier, la présence majoritaire de faces $\{100\}$ assurant la croissance du film, doit provoquer une diminution sensible des défauts d'empilement. Compte tenu du mode de formation des films de diamant CVD sur substrat de silicium monocristallin, l'étape de coalescence correspondant à la jonction des cristaux, conduit à

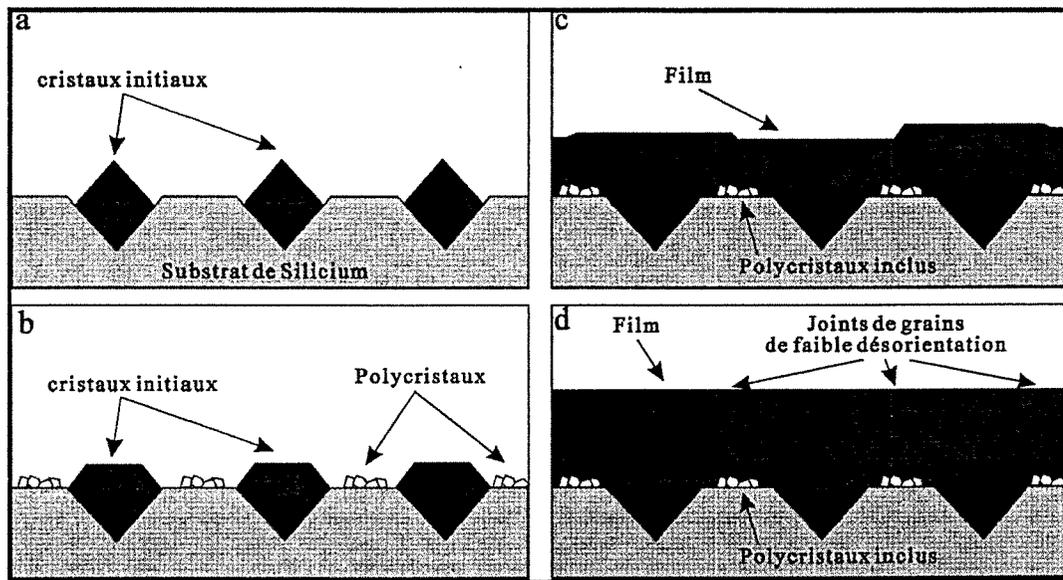


Figure IV.5.⁽³¹⁾

Séquence de formation d'un film de diamant CVD proche d'un monocristal

- a : insertion de "germes" dans des microcavités d'orientation contrôlée
 b : pendant synthèse avant coalescence c : coalescence d : pendant l'épaississement.

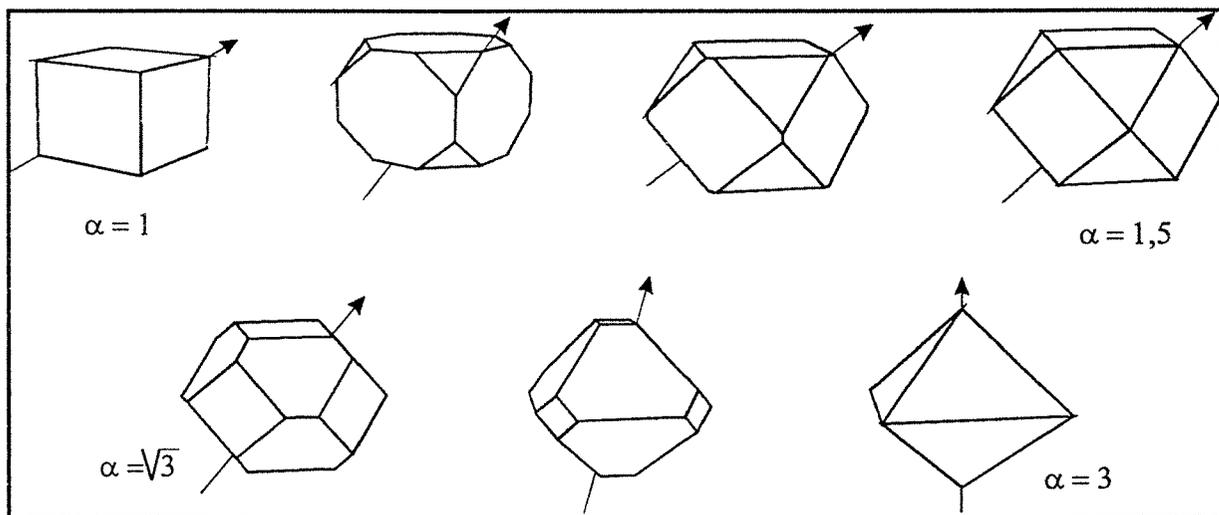


Figure IV.6.⁽³⁰⁾

Evolution de la direction de plus grande vitesse de croissance, selon la morphologie des particules monocristallines de diamant.

la formation de joints de grains. Ceux-ci sont d'orientation quelconque et contiennent une quantité importante de défauts, puisque les cristaux ne semblent pas posséder une orientation préférentielle par rapport au substrat^(9,29,30). De ce fait, la maîtrise de l'orientation des cristaux doit permettre de limiter la désorientation des joints de grains, et par conséquent, de diminuer la quantité de défauts qui y sont associés.

IV.1.5. Vers l'élaboration de films de diamant monocristallins

Les films de diamant CVD, dont les caractérisations ont été reportées dans les paragraphes précédents, présentent des défauts chimiques et structuraux qui limitent la plupart des applications potentielles. De plus, compte tenu de la croissance colonnaire, l'obtention de films épais s'accompagne d'une augmentation de la taille des cristaux en surface, ce qui induit une élévation de la rugosité préjudiciable à l'élaboration de fenêtres optiques. La minimisation de ces problèmes a conduit plusieurs équipes à rechercher les conditions de synthèse, pour lesquelles on pouvait limiter la formation de défauts structuraux, et tendre vers des dépôts de diamant monocristallins.

Une première approche envisagée par Geis⁽³¹⁾, et illustrée sur la figure IV.5., consiste à diriger la croissance du diamant à partir de petits cristaux synthétiques de morphologie bien contrôlée (octaèdres), qui sont insérés dans des microcavités gravées dans un substrat de silicium. La géométrie de ces cavités est calculée de telle façon que chacune d'entre elles ne puisse recevoir qu'un seul cristal d'orientation unique. La formation d'un film continu se produit par croissance homoépitaxiale de ces cristaux préalablement orientés, qui coalescent pour former un dépôt proche d'un film monocristallin. Cette technique très efficace, qui nécessite une préparation particulière des substrats de silicium, n'élimine pas les défauts structuraux engendrés par la croissance de faces {111}.

Une autre solution, plus développée dans la littérature^(9,13,29,30,32,33), consiste à laisser naturellement apparaître l'axe de fibre prévu par le modèle d'évolution sélective lors de l'épaississement d'un film. Dans un premier temps, le modèle d'évolution sélective n'a pas été approfondi, et a été uniquement évoqué pour expliquer la formation d'un axe de fibre de dépôts relativement épais (épaisseur supérieure à 5 μm). Ainsi, quelques travaux réalisés par diffraction des rayons X, ont confirmé l'apparition progressive d'un axe de fibre $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 110 \rangle$, et ont révélé l'absence d'orientation des cristaux selon un axe normal au plan des films (angle d'azimut)^(29,34). Par la suite, Clausing et al.^(13,32), Baik et Eun⁽⁹⁾, et surtout Wild et al.^(30,33) ont décrit la formation de l'axe de fibre à partir de la morphologie des particules monocristallines isolées. Conformément au modèle d'évolution sélective, la direction de plus grande vitesse de croissance associée à une particule isolée, est parallèle à son plus grand diamètre (voir figure IV.6.). Ainsi, l'axe de fibre obtenu par épaississement d'un film de diamant, correspond à la direction cristallographique parallèle au plus grand diamètre des particules isolées ayant engendré le film. Cette direction dépendant de la forme des particules, l'axe de fibre est directement lié au

| α | 1 | 1,5 | 3 |
|---|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| forme des particules isolées | cube | cuboctaèdre parfait | octaèdre |
| Rapport des surfaces $R_{\square/\square+\Delta} = \left[\frac{S_{\{100\}}}{S_{\{100\}} + S_{\{111\}}} \right]$ | 1 | $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{3} + 1}$ | 0 |
| Morphologie globale | $\{100\}\langle 111\rangle$ | $\{111\}\{100\}\langle 110\rangle$ | $\{111\}\langle 100\rangle$ |

Tableau IV.1.

Principales morphologies globales déduites des trois valeurs remarquables du paramètre de croissance α .

paramètre de croissance α , défini par Wild et al.⁽³⁰⁾ et présenté dans le paragraphe III.3.1. de ce mémoire. Plusieurs travaux^(9,30), ainsi que notre étude expérimentale reportée dans le paragraphe III.3.2., ont montré que le paramètre de croissance α^P , associé à des particules isolées, variait en fonction de conditions d'élaboration telles que la température du substrat ou la teneur en méthane. Ainsi, le choix de ces paramètres permet de fixer α^P et par conséquent, de connaître la direction de plus grande vitesse de croissance associée aux particules monocristallines. Si le paramètre de croissance est considéré comme constant durant l'épaississement du film, et si les conditions d'élaboration ne varient pas, la croissance du film conduira à la formation d'un axe de fibre correspondant à la direction de plus grande vitesse de croissance des particules initiales.

Comme le résumant Clausing et al.^(13,32), la connaissance du paramètre de croissance α permet de prévoir l'axe de fibre et la topographie des films, puisque α fixe à la fois $\vec{d}_{v\max}$ et la surface relative des faces $\{100\}$ et $\{111\}$. A titre d'exemple, si $\alpha = 3$, les monocristaux ont une forme octaédrique, et la direction de plus grande vitesse de croissance passe par un sommet du polyèdre (direction $\langle 001 \rangle$). L'épaississement d'un film synthétisé dans ces conditions conduira à un axe de fibre $\langle 001 \rangle$, où chaque cristal sera exempt de faces $\{100\}$. La topographie du film sera donc constituée de sommets d'octaèdres, limités par des plans $\{111\}$. A l'opposé, si $\alpha = 1$, les monocristaux ont une forme cubique, et la direction de plus grande vitesse de croissance est parallèle à une diagonale du cube (direction $\langle 111 \rangle$). L'épaississement du film dans les mêmes conditions de synthèse conduira à un axe de fibre $\langle 111 \rangle$, et la surface sera constituée par des pointes de cubes limitées par des plans $\{100\}$. Pour des valeurs intermédiaires de α , on pourra obtenir un axe de fibre compris entre les deux valeurs limites précédentes, et une topographie présentant à la fois des faces $\{100\}$ et $\{111\}$. **La morphologie globale** d'un film peut donc être décrite en terme d'orientation préférentielle (axe de fibre), et de présence de faces cristallines en surface (valeur de α). Dans le but de simplifier ces descriptions, Clausing et al.⁽¹³⁾ ont introduit une terminologie différenciant ces deux aspects. La morphologie globale d'un film pourra être qualitativement symbolisée par l'expression :

$$\{h_1 k_1 l_1\} \{h_2 k_2 l_2\} \langle h_3 k_3 l_3 \rangle$$

Les faces cristallines visibles en surface du film sont listées par ordre d'abondance décroissant (entre accolades), et suivies de l'axe de fibre remarquable le plus proche (les directions remarquables étant par convention $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$). Dans le cas général de l'expression précédente, le dépôt possède un axe de fibre proche de la direction remarquable $\langle h_3 k_3 l_3 \rangle$, et sa surface est composée des faces $\{h_1 k_1 l_1\}$ et $\{h_2 k_2 l_2\}$ avec prédominance des premières. Le tableau IV.1. regroupe les trois morphologies globales qui doivent être théoriquement obtenues pour trois valeurs remarquables du paramètre de croissance α . Dans ces trois cas, les axes de fibre théoriques correspondent exactement aux trois directions remarquables $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Clausing et al.⁽¹³⁾, Baik et Eun⁽⁹⁾, et Wild et al.⁽³⁰⁾ ont tenté d'élaborer des films correspondant à ces trois morphologies globales, en choisissant des conditions d'élaboration permettant d'obtenir,

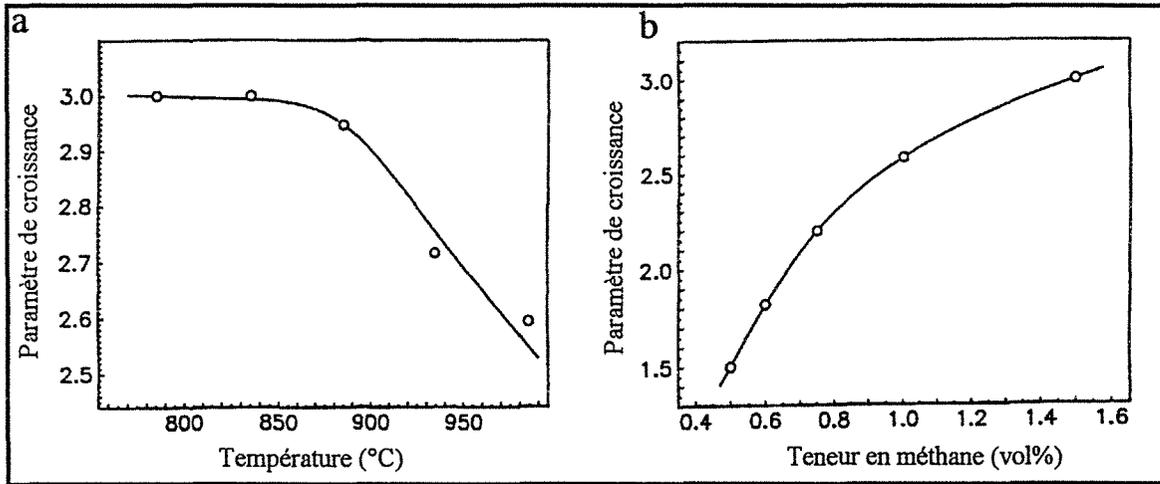


Figure IV.7.⁽³⁰⁾

Evolutions du paramètre de croissance α en fonction de la température (a) et de la teneur en méthane (b).

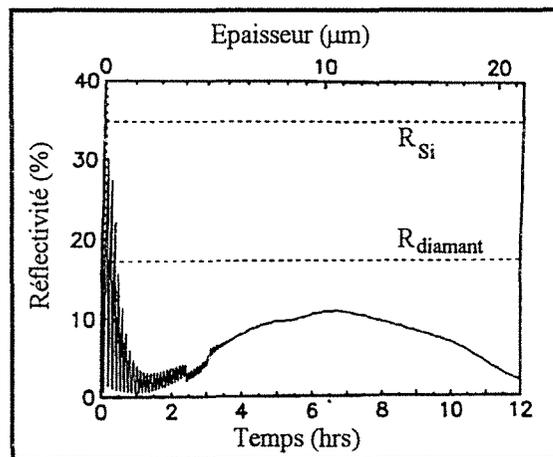


Figure IV.8.⁽³⁰⁾

Evolution de la réflectivité en fonction de la croissance d'un film de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$. Les valeurs R représentent les réflectivités associées au silicium et au diamant purs.

les formes cubique, cuboctaédrique et octaédrique lors de synthèses de cristaux isolés. A partir de leurs résultats, il semble que le modèle d'évolution sélective soit particulièrement bien adapté pour les morphologies globales $\{111\}\{100\}\langle 110 \rangle$ et $\{111\}\langle 100 \rangle$. L'élaboration de films de morphologie globale $\{100\}\langle 111 \rangle$ semble beaucoup plus délicate, et n'a pas été réellement obtenue à notre connaissance.

Wild et al.⁽³⁰⁾ ont caractérisé l'évolution de l'axe de fibre associé à des films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ par diffraction des rayons X, en fonction des conditions d'élaboration telles que la température de dépôt et la teneur en méthane. La mesure de l'angle de désorientation entre les faces $\{100\}$ présentes en surface et la normale au plan du film, leur ont permis de déduire un paramètre de croissance associé à chaque film étudié. Les figures IV.7a et IV.7b correspondent aux évolutions de α déduites des mesures de désorientation, lorsque la morphologie globale reste proche de la morphologie globale limite $\{111\}\langle 100 \rangle$ (c'est-à-dire pour α proche de 3). On peut noter que ces évolutions sont conformes aux variations du paramètre de croissance α^P , déduites de la géométrie de particules isolées : α augmente lorsque la teneur en méthane s'élève, ou lorsque la température du substrat diminue (se reporter au paragraphe III.3.2.3.).

La minimisation du nombre de défauts structuraux lors de l'épaississement des films, peut se réaliser en ne laissant apparaître en surface que des faces $\{100\}$, c'est-à-dire en choisissant une morphologie globale $\{100\}\langle 111 \rangle$. Celle-ci n'étant expérimentalement pas reportée dans la littérature, une solution souvent envisagée consiste à choisir une morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$, qui peut être obtenue par une valeur du paramètre de croissance proche de 3. La surface de tels films est constituée de sommets d'octaèdres tronqués par des faces $\{100\}$, pratiquement parallèles au plan du dépôt. La croissance de ces films se produit donc essentiellement selon les faces $\{100\}$, et la formation des défauts d'empilement est alors minimisée. Wang et al.⁽²⁸⁾, ainsi que Clausing et al.⁽¹³⁾ ont caractérisé ce type de dépôts par microscopie électronique à transmission. Ils mettent en évidence une diminution notable des défauts d'empilement, au sein des zones cristallines issues de la croissance des faces $\{100\}$.

Un autre avantage de ce type de morphologie est la diminution de la rugosité de surface du film^(30,33). Cette variation de rugosité a été suivie durant l'élaboration d'un film $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ par interférométrie laser *in situ*. Cette technique, qui consiste à mesurer l'intensité réfléchie d'un laser selon l'angle spéculaire, permet de mesurer la réflectivité du matériau en cours de croissance, et par conséquent, d'évaluer les variations de rugosité. La figure IV.8. met en évidence une augmentation de la réflectivité pouvant atteindre 70 % de celle d'une surface parfaite de diamant (ligne pointillée inférieure notée R_{diamant}). Ce maximum, obtenu pour une épaisseur d'environ 10 μm , correspond à un minimum de rugosité, estimé dans ce cas à 30 nm. Au-delà de cette épaisseur, l'évolution sélective provoque un recouvrement des facettes $\{100\}$ entre elles, ce qui se traduit par une élévation ultérieure de la rugosité.

Compte tenu des résultats précédents, il semble que l'obtention d'un film de morphologie globale $\{100\}\langle 100\rangle$ permette de diminuer de façon très importante le nombre de défauts structuraux, grâce à une croissance exclusivement régie par l'épaississement des faces $\{100\}$. De plus, ce type de revêtement posséderait une rugosité minimale, malgré l'épaississement conséquent du film. Le modèle d'évolution sélective est cependant incompatible avec ce type de morphologie, puisque l'obtention d'un axe de fibre parfait $\langle 100\rangle$ s'accompagne d'une disparition des faces $\{100\}$. Wild et al.⁽³⁰⁾ ont proposé un processus de croissance en deux étapes. La première consiste à fixer l'axe de fibre $\langle 100\rangle$ sans tenir compte de la topographie de surface, c'est-à-dire en choisissant des conditions d'élaboration qui fixent le paramètre de croissance à 3. La seconde étape est ensuite réalisée dans des conditions d'élaboration favorisant l'extension des faces $\{100\}$, c'est-à-dire en fixant α à 1.

L'évolution sélective permet la formation d'un axe de fibre parallèle à la direction de croissance. De ce fait, il existe une symétrie de rotation selon l'axe normal au substrat^(29,30), qui conduit à une désorientation importante des cristaux selon l'angle d'azimut. Très récemment, Jiang et Klages⁽³⁵⁾ ont élaboré un film de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$ sur substrat de silicium (100), comportant les relations d'orientation suivantes :

$$\begin{aligned} (001)_{\text{diamant}} &\text{ parallèle à } (001)_{\text{Si}} \\ [110]_{\text{diamant}} &\text{ parallèle à } [110]_{\text{Si}} \end{aligned}$$

Les détails expérimentaux ne sont pas reportés, mais il semble que l'orientation en azimut soit obtenue par croissance hétéroépitaxiale du diamant sur une couche de carbure de silicium β -SiC, préalablement déposée *in situ* sur le substrat de silicium (100). Dans ce sens, plusieurs auteurs ont observé l'orientation préférentielle des cristaux de diamant, élaborés sur substrats monocristallins β -SiC (100)⁽³⁶⁻³⁸⁾. Les relations d'orientation sont de même nature que précédemment :

$$\begin{aligned} (001)_{\text{diamant}} &\text{ parallèle à } (001)_{\beta\text{-SiC}} \\ [110]_{\text{diamant}} &\text{ parallèle à } [110]_{\beta\text{-SiC}} \end{aligned}$$

Néanmoins, ces relations d'orientation ne sont vérifiées que si le substrat de carbure est préalablement décapé chimiquement pour éliminer la majorité de l'oxyde de silicium présent en surface, puis polarisé négativement pendant les premières minutes de la synthèse MPCVD (typiquement $V = -150$ Volts pendant 30 minutes). Par la suite, Stoner et al.⁽³⁹⁾ ont caractérisé par spectroscopie Auger, microscopie électronique à transmission, et microscopie HREM les évolutions structurales et chimiques de la surface de substrats de silicium simultanément soumis à un plasma micro-onde CH_4/H_2 , et à une polarisation cathodique continue. Les auteurs indiquent que le décapage initial des substrats de silicium, dû au champ électrique, élimine rapidement les oxydes présents en surface tels que SiO ou SiO₂. Ils observent ensuite la formation d'une couche de carbure de silicium β -SiC sans germination de diamant. La croissance de ce carbure est

cependant cinétiquement limitée par la diffusion du silicium à travers la couche de carbure, qui atteint une épaisseur maximale d'environ 9 nm. L'arrêt de la croissance de la couche de carbure, conduit à une élévation de la teneur en carbone à sa surface. La condensation de ce carbone libre induit une germination hétéroépitaxique du diamant à la surface du carbure. Le bombardement ionique, provoqué par la polarisation continue, semble avoir un rôle prépondérant sur l'augmentation de la densité de germes^(39,40). Stoner et al.⁽³⁹⁾ ont attribué cet effet à une élévation locale de la teneur en carbone libre, par pulvérisation préférentielle du silicium issu du carbure β -SiC, et par augmentation du flux cationique carboné.

Comme l'indiquent Wolter et al.⁽⁴¹⁾, Stoner et al.⁽⁴²⁾ et Rösler et al.⁽⁴³⁾, il semble que l'orientation azimutale des cristaux se produise par une croissance hétéroépitaxique du diamant sur un carbure de silicium β -SiC, formé *in situ* et enrichi en surface par du carbone libre. Leurs observations montrent que seule une certaine proportion de cristaux croît de façon hétéroépitaxique, du fait qu'il ne soit pas possible d'obtenir une surface {100} parfaite de carbure β -SiC. Un contrôle rigoureux de l'état de surface du silicium et de l'étape de formation du carbure épitaxique, devrait permettre d'augmenter la proportion de cristaux en relation d'épitaxie. L'élimination des cristaux mal orientés pourra alors se réaliser par évolution sélective lors de l'épaississement du film.

IV.2. NATURE DES FILMS ELABORES AU LABORATOIRE

On peut scinder la nature des dépôts élaborés en deux catégories principales, selon la nature de l'ensemble porte-substrat/substrat utilisé, et la maîtrise des paramètres d'élaboration :

- Elaboration de films sous plasma hétérogène
- Elaboration de films sous plasma homogène

Les hétérogénéités de dépôt, observées dans le cas de l'élaboration de cristaux isolés (voir paragraphe III.2.), et dues aux gradients de densité de plasma et de température, se retrouvent lors de l'élaboration de films. Ce type d'hétérogénéités ont d'ailleurs été reportées par plusieurs auteurs^(2,7,16) dans le cas de synthèses MPCVD, où il existe un effet d'antenne du substrat qui génère une hétérogénéité de plasma. Ils observent généralement une détérioration de la qualité globale des films, lorsque l'on se rapproche des extrémités du substrat. Parallèlement à cette détérioration, les auteurs reportent une élévation de la taille de grains lorsque la température augmente (augmentation associée à une diminution de la densité de germes initiale). De plus, pour les élaborations reportées dans ce manuscrit, le prétraitement des substrats consiste en un rayage par voie sèche à partir du carbure α -SiC, qui induit une densité de germes ρ_g moyenne (voir paragraphe III.4.3.). Cette faible densité de germes, associée à l'impossibilité de réaliser des synthèses de longue durée, ont conduit à l'élaboration de films constitués de grains dont la morphologie et la structure évoluent en chaque

point du dépôt, et dont l'épaisseur est insuffisante pour présenter un axe de fibre. Ces films relativement minces, appelés films à **microstructure aléatoire**, sont étudiés dans paragraphe IV.3.

La diminution notable des gradients de température et de densité de plasma, obtenue grâce à l'utilisation d'un ensemble porte-substrat/substrat optimisé (voir le paragraphe II.2.), nous a permis d'élaborer des films dont la morphologie et la structure sont constantes en tout point de la surface de l'échantillon. Comme nous l'avons développé dans le paragraphe III.4.3., un prétraitement des substrats de silicium par voie humide à l'aide d'une suspension de diamant, conduit à une densité de germes élevée qui provoque la coalescence des cristaux pour un temps de synthèse de l'ordre d'une heure. Dans ces conditions, la réalisation de synthèses de longue durée induit la formation d'un axe de fibre normal au plan du film, qui limite la désorientation des cristaux entre eux. Ces films épais, appelés films à **microstructure contrôlée**, sont étudiés dans le paragraphe IV.4.

Les films élaborés au laboratoire, qu'ils soient à microstructure contrôlée ou non, ont fait l'objet de caractérisations morphologiques et chimiques, respectivement par observations MEB et spectroscopie Raman. Les analyses microstructurales par MET ont été menées, dans une large mesure, sur des films à microstructure aléatoire où l'épaisseur limitée a permis la réalisation de lames minces en sens parallèle. Dans le cas des films à microstructure contrôlée, les premières observations MET nous ont donné une bonne indication sur la nature et la position des défauts structuraux, en fonction de la microstructure choisie. D'une façon plus systématique, l'analyse de texture par diffraction des rayons X, dont nous rappelons le principe dans le paragraphe III. de l'annexe 4, nous a permis de quantifier l'axe de fibre associé à chacun de ces dépôts.

IV.3. DEPOTS SOUS PLASMA HETEROGENE

IV.3.1. Objectifs

L'étude reportée dans ce paragraphe, et qui concerne la caractérisation des films à microstructure aléatoire, a été principalement axée sur l'évolution de la qualité des dépôts en fonction de la teneur en méthane et des gradients de densité de plasma et de température. Nous nous sommes plus particulièrement attachés à décrire la microstructure des films, en évaluant la densité de défauts structuraux présents dans les cristaux, et en particulier au sein des particules multimaclées.

IV.3.2. Conditions d'élaboration

Les études présentées dans ce paragraphe, concernent deux films à microstructure aléatoire dont les paramètres d'élaboration sont donnés dans le tableau IV.2. :

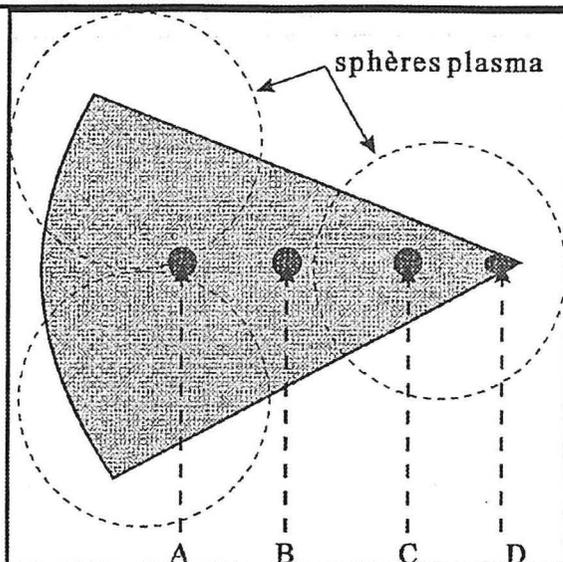


Figure IV.9.

Représentation schématique des échantillons n°39 et n°40 pendant l'élaboration, où les points A,B,C et D symbolisent les zones approximatives d'analyse.

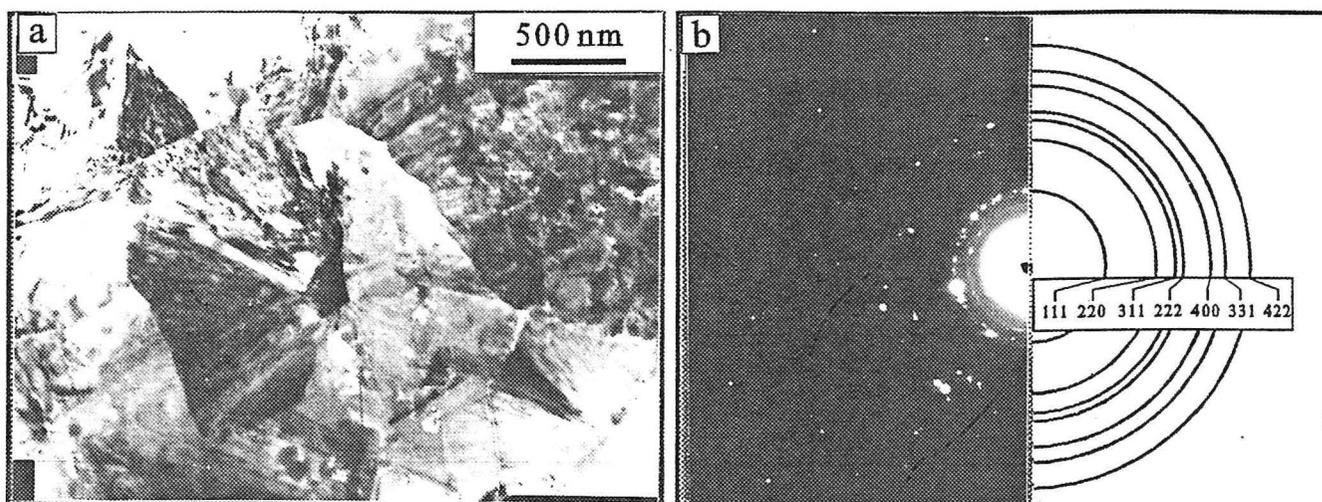


Figure IV.10. (échantillon n°39, zone B du film : 0,4 vol% en CH_4)
Micrographie en fond clair (a), et diagramme de diffraction en aire sélectionnée (b).

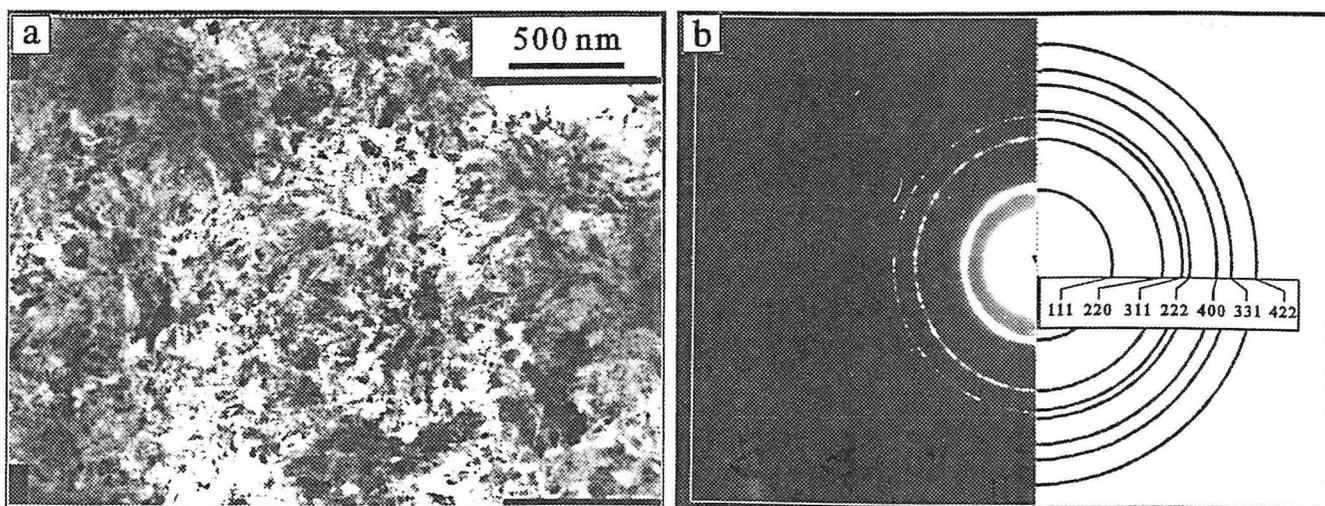


Figure IV.11. (échantillon n°40, zone B du film : 1,5 vol% en CH_4)
Micrographie en fond clair (a), et diagramme de diffraction en aire sélectionnée (b).

| n° échantillon | 39 | 40 |
|------------------------------------|---|-----|
| Substrat | Si (111) poli pâte diamant 3 μ m en secteur (0,87 cm ²) | |
| Prétraitement | rayage par SiC (500 μ m) pendant 15 mn (voie sèche) | |
| Pt (hPa) | 40 \pm 5 | |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 1000 | |
| \bar{T} (K) | 1040 | |
| temps de synthèse (h) | 8 | |
| P _{μ0} (W) | 700 | |
| [O ₂] vol% | 0,5 | |
| [Ar] vol% | 30 | |
| [CH ₄] vol% | 0,4 | 1,5 |
| [H ₂] vol% | 69,1 | 68 |

Tableau IV.2.

Conditions d'élaboration des échantillons n°39 et n°40.

Dans les deux cas, les synthèses ont été réalisées sur des secteurs de silicium où subsistent des hétérogénéités de densité de plasma et de température. L'augmentation de la densité de germes ρ_g , nécessaire à l'obtention de films continus, est obtenue grâce à un prétraitement par une poudre de carbure de silicium α -SiC (taille moyenne des grains 500 μ m). Le réacteur n'étant pas autonome, les temps de synthèse ne peuvent excéder une dizaine d'heures. Par conséquent, les films élaborés ont une épaisseur ne dépassant pas 5 μ m.

Les caractérisations microstructurales par MET ont nécessité la réalisation de lames minces en sens parallèle, selon la méthode décrite dans le paragraphe II.3. de l'annexe 4. L'effet des gradients de température et de densité de plasma sur la qualité des films, a été étudié sur l'échantillon n°39, où quatre points notés A,B,C et D correspondent aux zones d'analyse schématiquement repérées sur la figure IV.9.

IV.3.3. Effets de la teneur en méthane

Les micrographies IV.10a et IV.11a sont respectivement représentatives de la microstructure des échantillons n°39 et n°40, pour la même zone d'analyse (point B pour les deux échantillons). Le dépôt n°39, élaboré avec 0,4 vol% de méthane, est constitué de particules d'environ 1,5 μ m de diamètre. Les joints de grains sont visibles à certains endroits, mais la forme générale des particules est difficile à définir. Le contraste de diffraction révèle une quantité importante de défauts structuraux qui sont répartis de façon hétérogène au sein des cristaux. Le dépôt n°40, élaboré avec 1,5 vol% de méthane, est composé de petits cristaux d'environ 100 nm, qui semblent également très fautés. Les diagrammes de diffraction électronique en aire sélectionnée, associés aux micrographies précédentes (figures IV.10b et IV.11b), sont constitués d'anneaux plus ou moins continus dont l'indexation correspond aux plans principaux du diamant. Dans le cas de

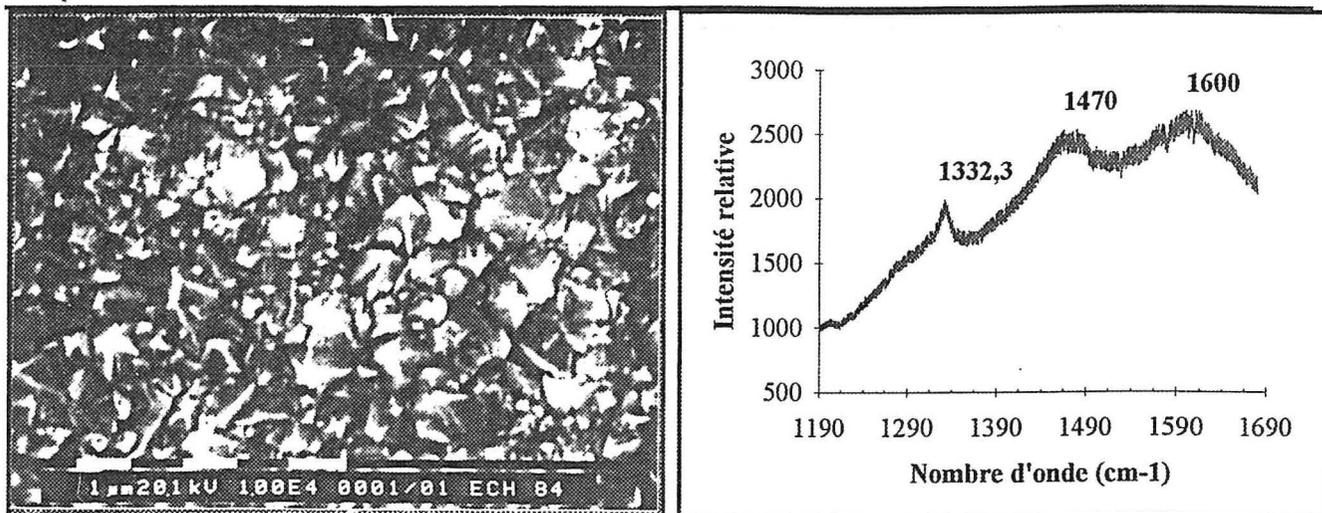


Figure IV.12. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°39)
Morphologie (MEB) et spectre Raman de la zone d'analyse A. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1040 \text{ K}$.

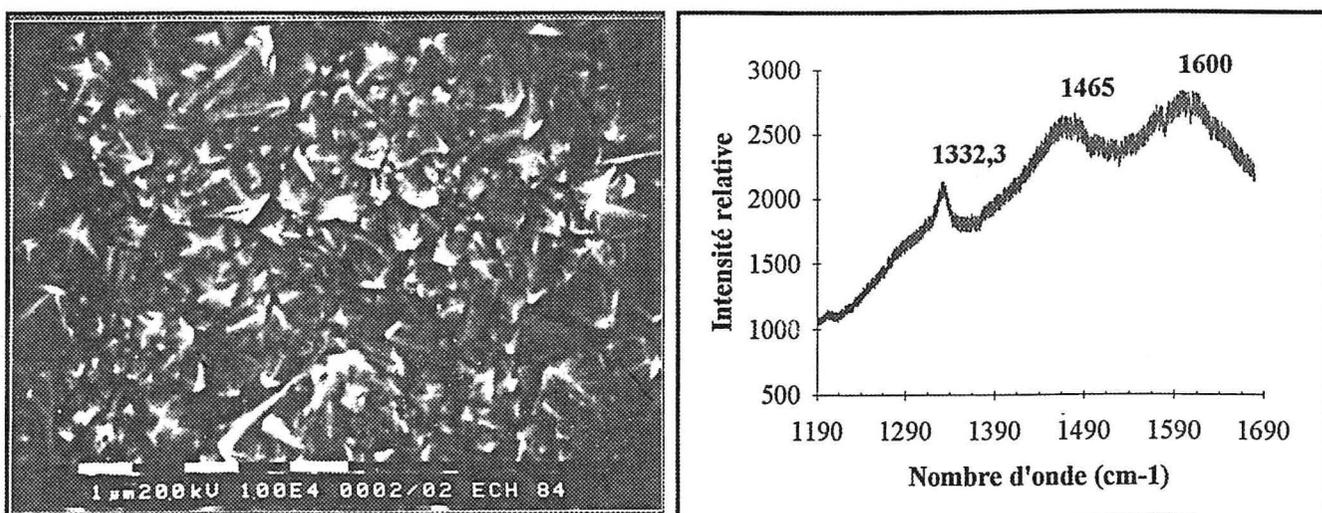


Figure IV.13. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°39)
Morphologie (MEB) et spectre Raman de la zone d'analyse B. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1040 \text{ K}$.

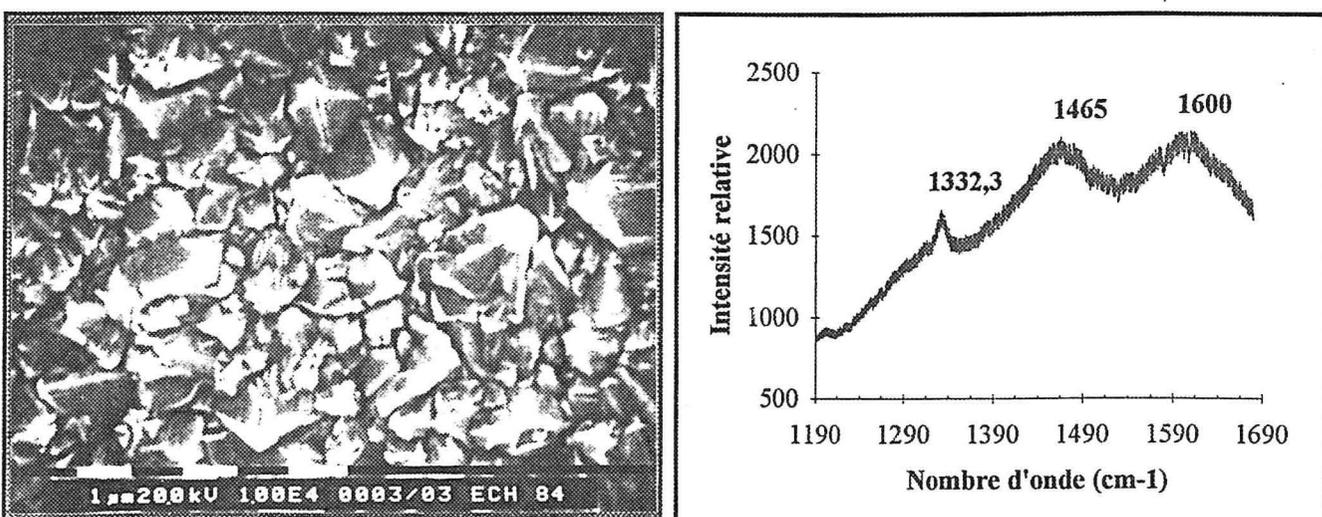


Figure IV.14. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°39)
Morphologie (MEB) et spectre Raman de la zone d'analyse C. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol\%}$, $\bar{T} = 1040 \text{ K}$.

l'échantillon n°40, la quantité importante de cristaux présents dans la zone sélectionnée induit la formation d'anneaux pratiquement continus. Pour le même volume sélectionné, le diagramme de l'échantillon n°39 présente des anneaux discontinus, caractéristiques d'un nombre beaucoup plus limité de cristaux.

Il existe entre ces deux échantillons, une différence importante de taille de grains qui peut être associée à la variation de la densité de germes ρ_g , et à la présence de germination secondaire. ρ_g augmente avec la teneur en méthane. Pour un temps de synthèse donné, la taille des cristaux constituant les films, sera d'autant plus faible que la densité de germes sera élevée. Cette constatation, que nous avons déjà évoquée dans le cas de l'étude de la densité de germes (paragraphe III.4.), s'applique aux films étudiés dans ce chapitre. Une seconde interprétation provient de l'augmentation de la germination secondaire, lorsque la concentration en méthane s'élève. Cette augmentation conduit à la multiplication anarchique de cristaux, qui croissent de façon limitée, puisqu'ils peuvent être à leur tour le siège d'une germination. Les observations morphologiques par MEB de la surface de ces films, que nous n'avons pas reportées dans le cas de l'échantillon n°40, confirment ces différences microstructurales. La surface de l'échantillon n°39 est composée de facettes $\{100\}$ et $\{111\}$ d'une surface voisine de 1 à 3 μm^2 , ne présentant pas d'orientation préférentielle particulière (figure IV.13.). La topographie de l'échantillon n°40 est au contraire d'un aspect gaufré peu contrasté, sans facettes apparentes.

IV.3.4. Effets des gradients de température et d'hétérogénéité du plasma

Les figures IV.12. à IV.15. représentent les évolutions morphologique (MEB) et chimique (spectres Raman) de l'échantillon n°39, lorsqu'on se déplace du centre (zone A) vers une pointe (zone D) du substrat. La morphologie des zones A, B et C apparaît identique, bien que les cristaux de la zone C soient de taille plus importante. Les spectres Raman associés à ces trois zones confirment cette relative constance. Le pic caractéristique du diamant, toujours localisé à $\bar{\nu} = 1332,3 \text{ cm}^{-1}$, a un profil pratiquement inchangé. La bande située entre $\bar{\nu} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{\nu} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des phases carbonées non-diamant, est similaire à celle observée dans le cas de particules isolées (voir le paragraphe III.2.). On peut tenter de comparer les spectres Raman de ce film, avec ceux obtenus dans le cas des particules isolées. On constate que le rapport des intensités du pic diamant et des composés non-diamant est particulièrement médiocre pour les trois zones précitées, puisque l'intensité du signal de diamant est toujours largement plus faible que l'intensité maximale associée à la bande des composés non-diamant. Dans le cas de particules isolées, élaborées à 0,4 vol% de méthane, le rapport des intensités est souvent beaucoup plus favorable (voir à cet effet, les spectres Raman III.5., III.17., III.18., et III.19.). Ces particules peuvent néanmoins posséder un rapport d'intensité proche du film étudié, lorsque la teneur en méthane est beaucoup plus élevée (spectres III.7. et III.14.). On met ainsi en évidence la détérioration chimique systématique lors de la coalescence des cristaux, et de la

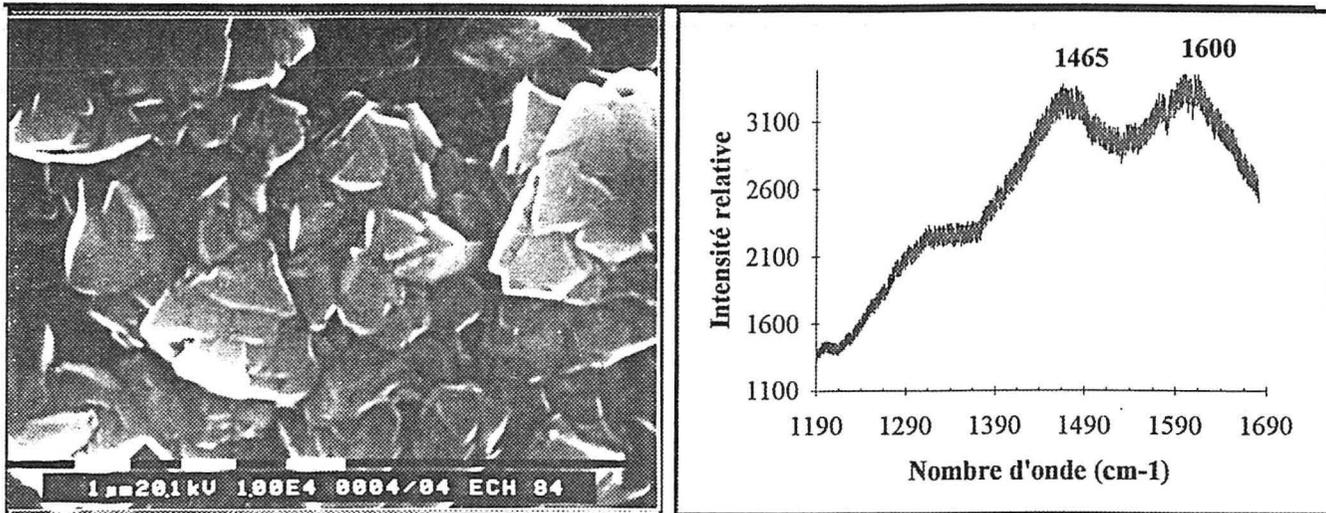


Figure IV.15. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°39)
Morphologie (MEB) et spectre Raman de la zone d'analyse D. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol\%}$, $\overline{T} = 1040 \text{ K}$.

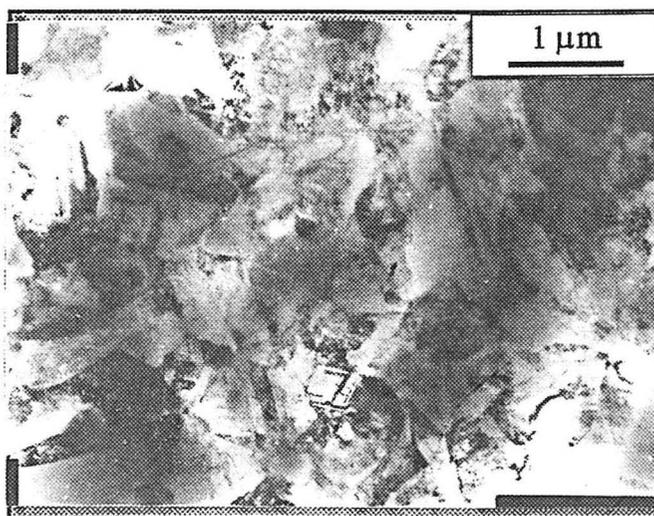


Figure IV.16. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°39)
Micrographie en fond clair du dépôt dans la zone d'analyse A. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol\%}$, $\overline{T} = 1040 \text{ K}$.



Figure IV.17. : effet de la température/densité de plasma (échantillon n°39)
Micrographie en fond clair du dépôt dans la zone d'analyse C. $[CH_4] = 0,4 \text{ vol\%}$, $\overline{T} = 1040 \text{ K}$.

croissance du film. Celle-ci est probablement liée à l'augmentation de la surface totale des joints de grains, qui contiennent une proportion importante de phases non-diamant.

La morphologie et la qualité chimique de la zone d'analyse D (figure IV.15.) sont profondément modifiées par rapport aux trois zones précédentes. Le pic caractéristique du diamant n'apparaît pas clairement, et seul un épaulement entre $\bar{\nu} = 1315 \text{ cm}^{-1}$ et $\bar{\nu} = 1365 \text{ cm}^{-1}$, signale l'existence du pic diamant, noyé dans le fond continu. Enfin, la bande caractéristique des phases carbonées non-diamant est encore plus marquée. La topographie de surface laisse apparaître un enchevêtrement de cristaux de taille assez importante, déformés par une germination secondaire très développée. Cette détérioration de la qualité globale du diamant, essentiellement due à une température trop élevée, avait déjà été observée dans le cas des particules isolées (voir figure III.19.). Elle est plus conséquente dans le cas de films continus, compte tenu de la formation des joints de grains.

Les micrographies en fond clair (figures IV.16. et IV.17.) illustrent la modification microstructurale du dépôt, lors de l'analyse des zones A et C. La zone située vers le centre de l'échantillon (zone A, figure IV.16.), apparaît beaucoup moins fautée que la zone située à proximité d'une pointe du substrat (zone C, figure IV.17.)

IV.3.5. Etude des zones microfautées

L'étude microstructurale de zones microfautées a été réalisée sur une lame possédant des surfaces amincies de façon homogène, et issue de la zone d'analyse A. La micrographie en fond clair IV.18a est représentative d'un cristal proche d'un axe de zone $\langle 110 \rangle$, qui contient plusieurs zones microfautées très proches les unes des autres. Ces zones microfautées sont composées de défauts d'empilement qui apparaissent sur la micrographie, sous la forme de stries noires parallèles entre elles. Le cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée de cette particule (figure IV.18b), correspond à une coupe de l'espace réciproque d'un monocristal en axe de zone $[110]$. On peut noter le phénomène de double diffraction, qui invalide la condition d'extinction $(h+k+l) \neq 4n$ (avec h, k et l pairs), et la présence de lignes de diffusion présentes selon les directions réciproques $\langle 111 \rangle^*$. Ces lignes de diffusion, contenues dans le plan réciproque $(110)^*$, correspondent aux défauts d'empilement présents selon les plans $\{111\}$ parallèles au faisceau d'électrons. (se reporter au paragraphe II.2.2.1. de l'annexe 4).

Les micrographies IV.19. et IV.20. correspondent à une zone microfautée fortement agrandie. Les défauts d'empilement sont alignés selon les deux plans $\{111\}$ conjugués, qui font un angle de $70,5^\circ$ entre eux (plans $(\bar{1}1\bar{1})$ et $(11\bar{1})$ dans le cas d'un axe de zone $[110]$). Enfin, la micrographie IV.20. met en évidence une interaction entre ces défauts, où l'intersection de deux défauts d'empilement conduit très souvent à la formation **d'un angle aigu**, au-delà duquel les défauts plans ne s'étendent pas (se reporter à la représentation schématique figure IV.21.).

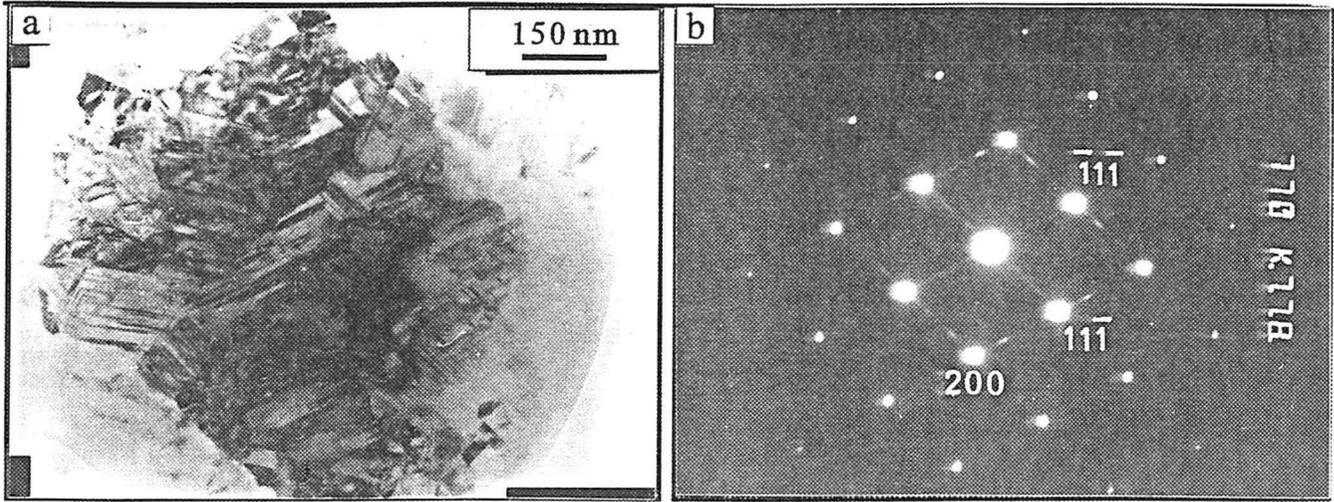


Figure IV.18. : étude des zones microfautées (échantillon n°39, zone d'analyse A)
Micrographie en fond clair (a), et diagramme de diffraction en aire sélectionnée (b).

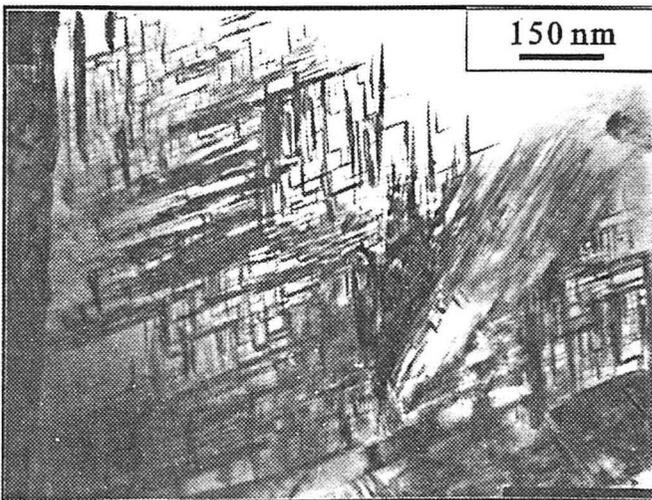


Figure IV.19. : étude des zones microfautées
(échantillon n°39, zone d'analyse A)
Micrographie en fond clair.

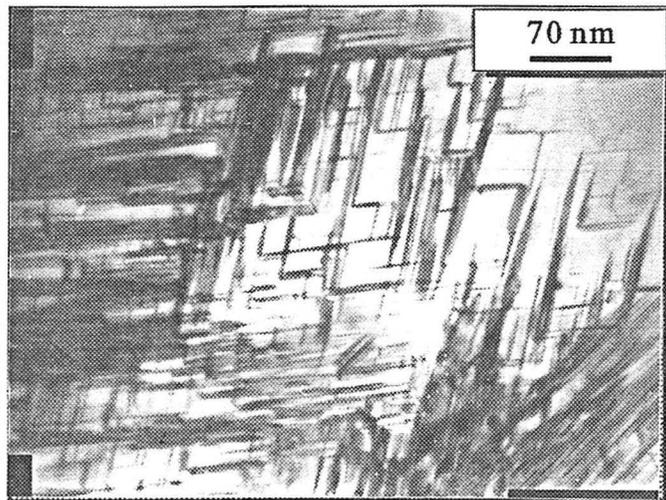


Figure IV.20. : étude des zones microfautées
(échantillon n°39, zone d'analyse A)
Micrographie en fond clair à fort grossissement.

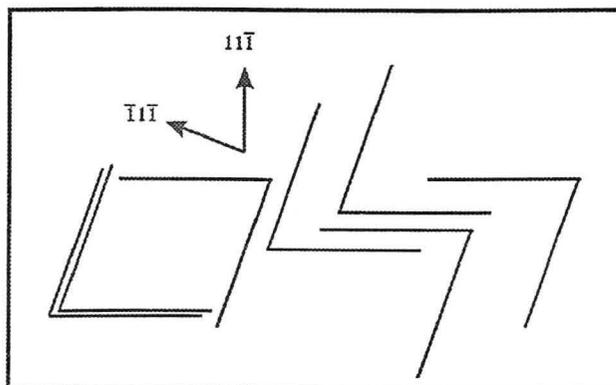


Figure IV.21.
Représentation schématique de la formation d'angles aigus lors de l'interaction entre défauts d'empilement au sein de zones microfautées.

IV.3.6. Etude des particules multimaclées

L'observation détaillée de lames minces, issues des zones d'analyse A, B et C, révèle la présence de particules multimaclées dont l'un des pseudo axe quinaire est souvent normal au plan du film. Il semble difficile de distinguer les particules décaédriques des particules icosaédriques, puisque l'amincissement d'un icosaèdre peut conduire à l'observation de cinq sous-domaines au même titre que le décaèdre de Wulff. La micrographie en fond clair IV.22., met en évidence le contraste classiquement obtenu pour ces particules, lorsqu'elles sont pratiquement en axe de zone $\langle 110 \rangle$. Les cinq sous-domaines monocristallins, limités par des joints de grains sont parfaitement discernables, et contiennent des zones microfautees. Comme nous l'avons développé dans le paragraphe II. de l'annexe 4, la structure des joints de grains dépend de la façon dont le défaut de fermeture est comblé par la particule, mais ces joints **sont souvent proches d'un joint de macle $\Sigma=3$** . La diffraction électronique en aire sélectionnée, permet d'illuminer un ou plusieurs joints selon la position du diaphragme de sélection sur la particule (figure IV.23.).

La figure IV.24a reproduit le diagramme de diffraction obtenu lors de l'illumination de deux sous-domaines voisins. On retrouve ici le cliché théorique 4.12b de l'annexe 4, où les taches de macle se déduisent des taches principales (taches indexées) par un axe binaire parallèle à la direction $[\bar{1}1\bar{1}]^*$. La formation d'une image, à partir de la sélection simultanée d'une tache principale et d'une tache de macle, conduit à la micrographie en fond noir IV.24b où les deux sous-domaines responsables du diagramme de diffraction apparaissent en clair.

Le diagramme de diffraction IV.25a résulte de l'illumination de trois sous-domaines. Il comporte trois coupes $(110)^*$ décalées les unes des autres d'environ $70,5^\circ$. La construction de ce diagramme peut être accomplie en faisant jouer deux axes binaires, selon les directions réciproques $[\bar{1}1\bar{1}]^*$ et $[11\bar{1}]^*$ (figures 4.12. et 4.13. de l'annexe 4). La formation d'une image, à partir de la sélection d'une tache principale et de deux taches de macle, conduit à la micrographie en fond noir IV.25b, où trois sous-domaines apparaissent en clair. Le phénomène de double diffraction, appliqué aux taches de macle, provoque l'apparition de taches supplémentaires, qui peuvent être obtenues par translation des taches de macle selon les deux directions $\langle 111 \rangle^*$ (figure 4.13. de l'annexe 4). Le diagramme de diffraction IV.26. illustre ce phénomène, où chaque distance entre deux taches principales (taches de forte intensité) est scindée en trois segments égaux par les taches de macle et les taches de double diffraction associées.

La mesure de la rotation entre chaque coupe $(110)^*$ constituant un diagramme de diffraction, permet de connaître la désorientation entre chaque sous-domaine avec une précision de l'ordre d'un degré. On peut donc détecter la présence éventuelle du défaut de fermeture au niveau des joints de grains en mesurant des angles supérieurs à $70,5^\circ$. Dans les deux cas précédents, les angles de désorientation mesurés sont proches de $70^\circ \pm 1$. Le défaut de fermeture, s'il est présent sur ces joints, ne dépasse pas un degré.

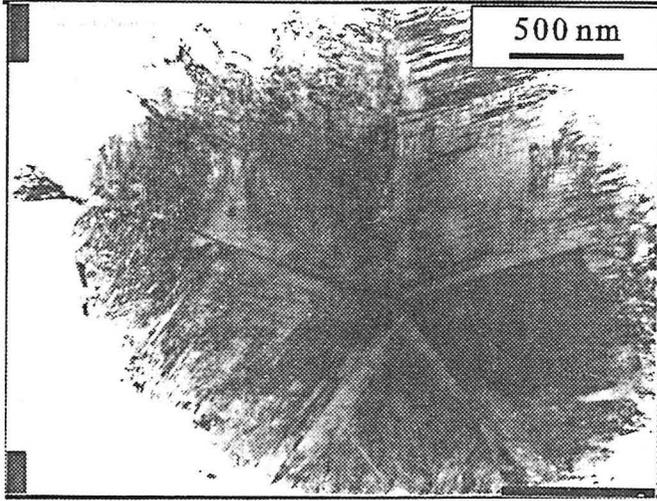


Figure IV.22.
Micrographie en fond clair d'une particule multimaclée en axe de zone $\langle 110 \rangle$.

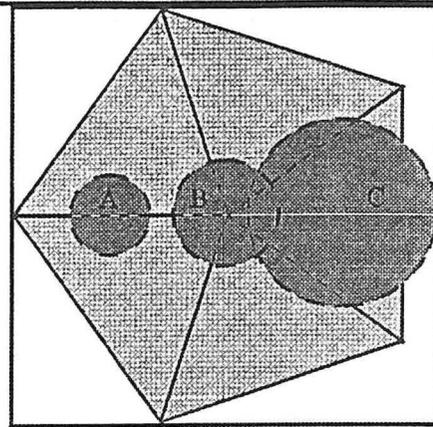


Figure IV.23.
Représentation schématique de la position du diaphragme de sélection sur une MTP :
A : sélection d'un joint B : sélection de cinq joints
C : sélection de deux joints.

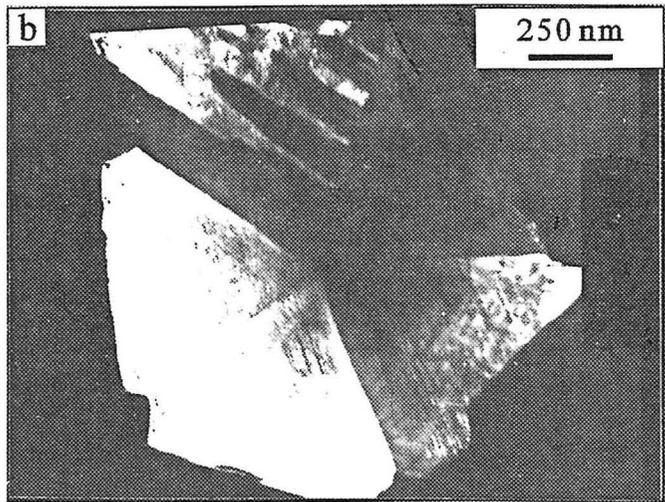
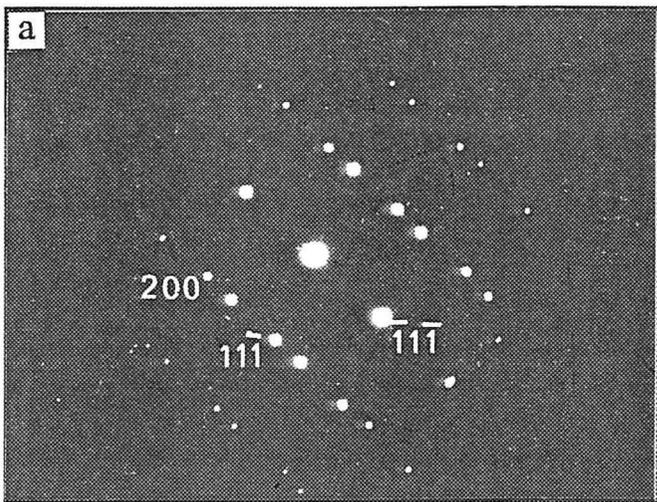


Figure IV.24.
a : diagramme de diffraction électronique de deux sous-domaines d'une MTP (axe de zone $[110]$)
b : micrographie en fond noir de la MTP.

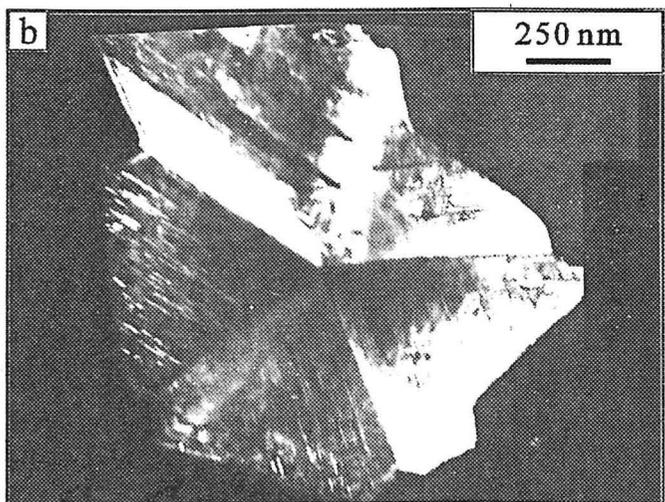
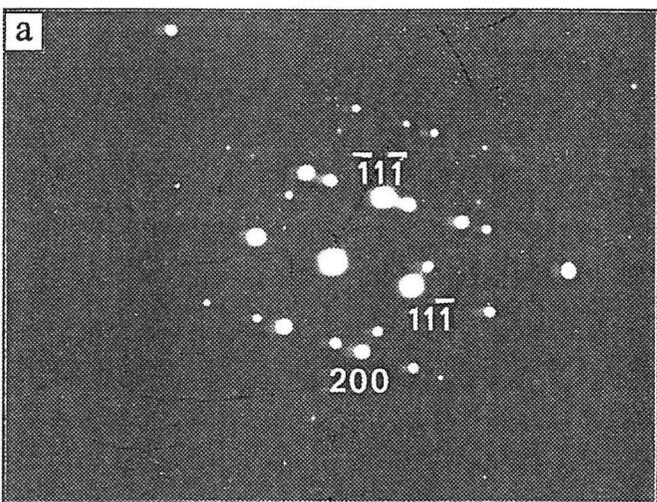


Figure IV.25.
a : diagramme de diffraction électronique de trois sous-domaines d'une MTP (axe de zone $[110]$)
b : micrographie en fond noir de la MTP.

Compte tenu de la géométrie circulaire des diaphragmes de sélection des microscopes électronique à transmission, l'illumination de quatre sous-domaines n'est pas réalisable. On peut en revanche, sélectionner les cinq sous-domaines, en alignant le diaphragme de sélection et la particule multimaclée (sélection B de la figure IV.23.). La figure IV.27b reproduit le diagramme de diffraction électronique de la particule IV.27a. On note la symétrie quinaire du cliché, mais l'observation détaillée de celui-ci révèle plusieurs **dédouplements de taches** caractéristiques de la présence du défaut de fermeture (se reporter à la figure 4.15. de l'annexe 4). Ces dédoublements, fléchés sur le diagramme, indiquent que le défaut de fermeture est réparti de façon significative sur trois joints. On peut donc penser que cette particule est constituée de cinq sous-domaines monocristallins, limités par deux joints de macle $\Sigma=3$, et trois joints de grains de structures plus complexes, qui accommodent le défaut de fermeture.

Dans certains cas favorables, où l'amincissement ionique a été suffisamment homogène sur l'ensemble de la particule, il est possible d'observer le coeur de la MTP. La micrographie IV.28. met en évidence la zone d'intersection des joints de grains, ainsi que la présence de zones microfautées au sein de chaque sous-domaine où l'on retrouve des intersections de défauts d'empilement sous la forme d'angles aigus. On peut remarquer que l'intersection des cinq joints n'est pas ponctuelle, et qu'il existe une **dissymétrie de coeur**. Celle-ci peut être plus marquée sur certaines particules, comme l'illustre la micrographie IV.27a. Enfin, pour trois des sous-domaines de la particule reproduite figure IV.28., on observe une diminution sensible des défauts d'empilement à proximité de certains joints de grains. Ce nettoyage partiel a été observé par Narayan⁽¹⁷⁾, qui propose un mécanisme d'élimination des défauts par consommation de dislocations au niveau du joint. Pour compléter cette analyse, on peut remarquer que, si le défaut de fermeture n'est pas élastiquement accommodé, ce dernier est comblé sur un ou plusieurs joints par une série de demi-plans $\{110\}$ parallèles à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$, et associés à des dislocations coin. Ainsi, la présence de défauts à proximité immédiate d'un joint, serait le signe de l'accommodation du défaut de fermeture (ou d'une partie de ce défaut). Au contraire, l'absence de ces défauts indiquerait la présence d'un joint de macle $\Sigma=3$, qui n'est pas nécessairement associé à une quantité importante de défauts structuraux.

IV.3.7. Conclusions

Les différentes caractérisations présentées dans ce paragraphe, nous ont permis de montrer qu'il existe une évolution de la qualité globale des films, du même type que celle observée dans le cas des particules isolées. Dans le cas de films, la présence d'une quantité importante de phases non-diamant, localisée essentiellement aux joints de grains, conduit à une détérioration plus marquée de la qualité du matériau. Comme pour les particules isolées, l'hétérogénéité du plasma sur l'échantillon induit un gradient de température du centre vers les pointes du substrat. L'augmentation de la température provoque une élévation de la quantité de défauts structuraux, que l'on peut qualitativement apprécier par microscopie électronique à transmission.

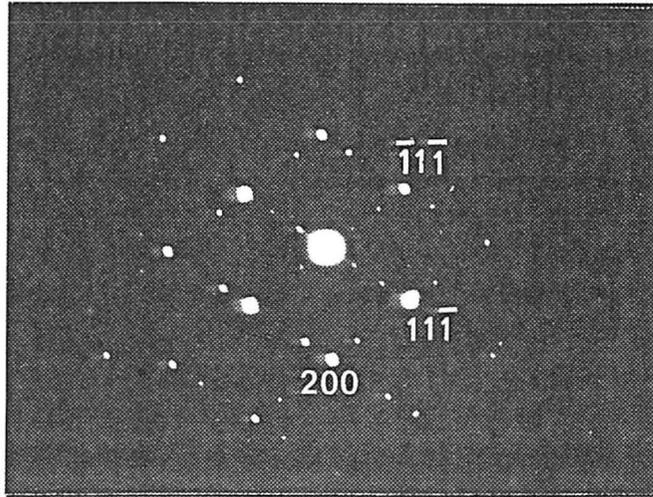


Figure IV.26.

diagramme de diffraction électronique associé à trois sous-domaines, et comportant des taches de double diffraction.

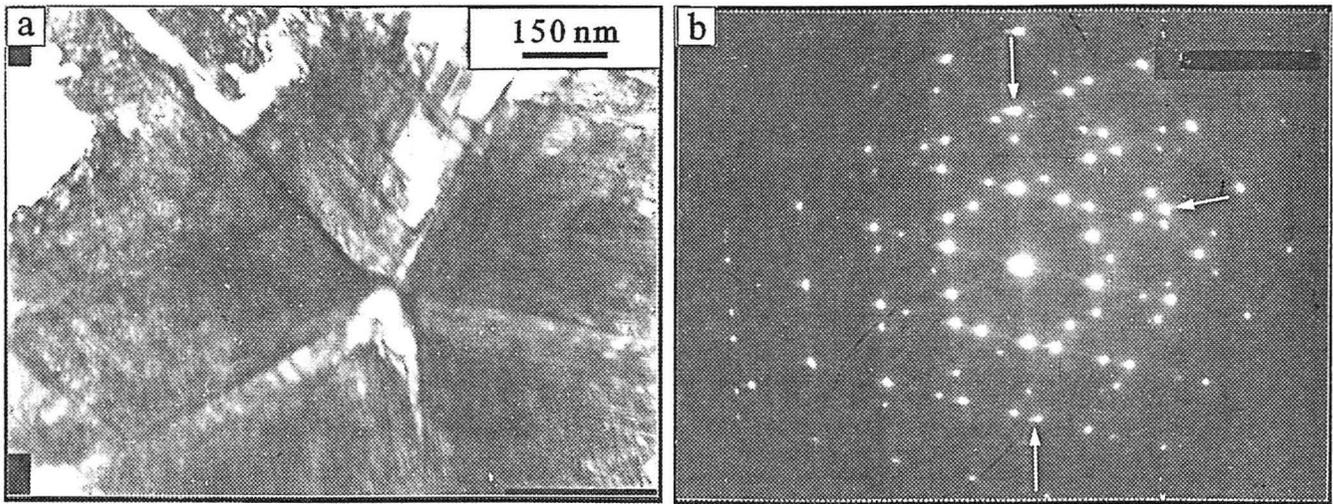


Figure IV.27.

a : micrographie en fond clair d'une MTP
b : diagramme de diffraction électronique associé à la particule (axe de zone [110]).

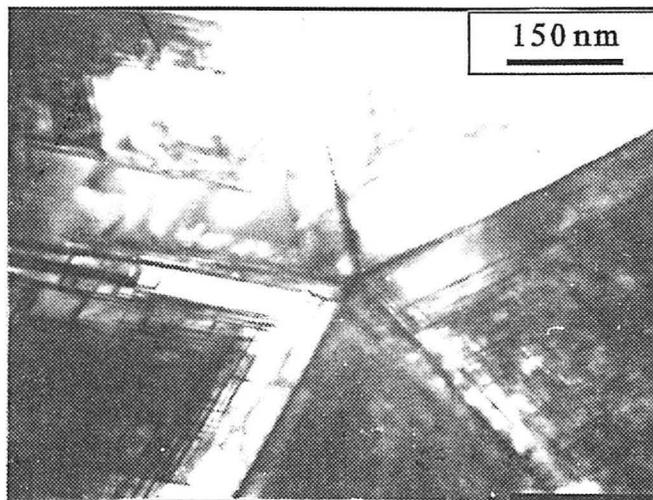


Figure IV.28.

Micrographie en fond clair du coeur d'une particule multimaclée.

A une échelle plus fine, l'observation par MET de zones microfautees montre que les défauts d'empilement sont répartis de façon hétérogène selon les plans $\{111\}$ des cristaux. L'intersection de ces défauts peut conduire à la formation d'angles aigus, au-delà desquels les défauts d'empilement ne s'étendent pas. Dans le cas de films relativement minces, l'observation des particules multimaclées en axe de zone $\langle 110 \rangle$, semble indiquer qu'elles possèdent souvent un axe quinaire pratiquement normal au plan du film. Les hétérogénéités d'amincissement rendent délicate l'obtention d'images, mais on peut mettre en évidence la répartition des défauts dans les sous-domaines, et en particulier la diminution sensible des défauts d'empilement à proximité de certains joints de grains. Cette diminution peut être simplement associée à la présence de joints de macle $\Sigma=3$, qui ne sont pas le siège d'une accommodation du défaut de fermeture, ou liée à un mécanisme de consommation de dislocations durant la synthèse. L'observation détaillée des diagrammes de diffraction des électrons en aire sélectionnée, correspondant à l'illumination de deux, trois, ou cinq sous-domaines monocristallins, permet de caractériser qualitativement la nature des joints de grains, et en particulier de préciser le nombre de joints de macle par rapport aux joints qui accommodent le défaut de fermeture.

IV.4. DEPOTS SOUS PLASMA HOMOGENE

IV.4.1. Objectifs

L'obtention d'un plasma relativement homogène, ainsi que la possibilité d'accomplir des synthèses de longue durée, nous ont conduit à élaborer des films épais afin de confirmer le mode de croissance, et de profiter de l'apparition d'un axe de fibre pour contrôler la microstructure des dépôts.

Comme nous le verrons dans les deux paragraphes suivants, nous nous sommes attachés à relier le paramètre de croissance α à la direction de plus grande vitesse de croissance, afin d'établir une relation directe entre les paramètres d'élaboration, et l'axe de fibre susceptible de se former. A la suite des synthèses, nous avons caractérisé la morphologie (MEB) et la texture (diffraction des rayons X), afin de déduire une morphologie globale expérimentale précise pour chacun des dépôts obtenus. Les corrélations entre ces résultats expérimentaux, et les morphologies globales théoriques issues du modèle d'évolution sélective, nous ont permis de discuter la validité de ce modèle en fonction des conditions d'élaboration et dans le cadre des synthèses MPCVD. Dans ce sens, nous avons voulu nous assurer que l'orientation cristallographique des substrats de silicium ne perturbait pas de façon significative l'évolution sélective.

Enfin, quelques caractérisations microstructurales, réalisées par MET, ont permis d'observer la distribution particulière des défauts structuraux, reliée à la croissance de films possédant une morphologie globale précise.

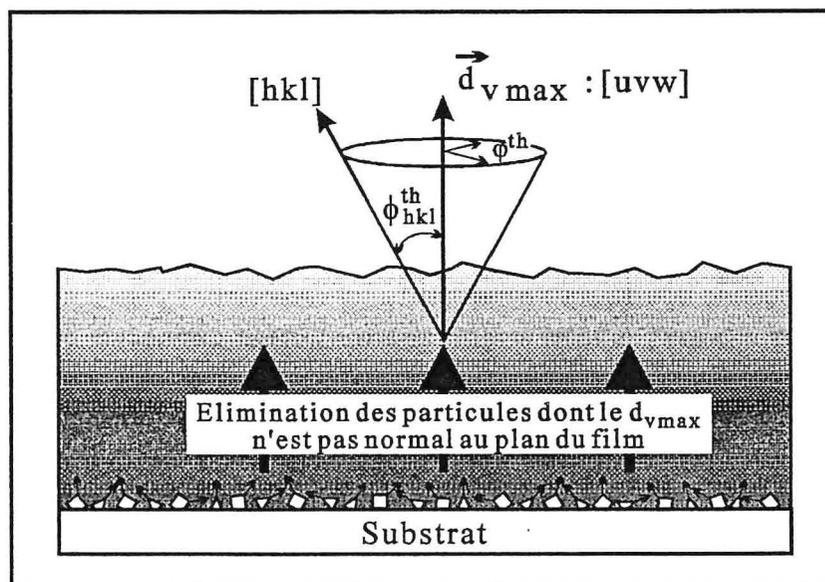


Figure IV.29.

Processus de formation d'un axe de fibre, et définition des angles de désorientation ϕ et ϕ (les cristaux initiaux ne sont pas à l'échelle de la section du film représenté ici).

IV.4.2. Approche théorique

En complément aux divers travaux reportés dans l'introduction bibliographique, il nous est apparu essentiel de compléter le modèle d'évolution sélective, en précisant la relation entre le paramètre de croissance α^P , associé à la géométrie des particules isolées, et la direction de plus grande vitesse de croissance, notée $\vec{d}_{v \max}$, qui préfigure la direction cristallographique de l'axe de fibre associé aux films épais. Cette direction peut être définie dans le repère cubique décrivant la géométrie d'un monocristal, par les trois indices $[u,v,w]$. Des considérations géométriques simples, développées dans l'annexe 6, permettent de relier le paramètre α^P à la direction $[u,v,w]$:

- $\vec{d}_{v \max}$, pour $1,5 \leq \alpha^P < 3$ est de la forme $[0,v,w]$ avec :

$$v = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 \cdot (\alpha^P - 1)}{3 - \alpha^P}\right)^2}} \quad w = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 - \alpha^P}{3 \cdot (\alpha^P - 1)}\right)^2}} \quad [1]$$

- $\vec{d}_{v \max}$, pour $1 \leq \alpha^P < 1,5$ est de la forme $[u,v,1]$ avec :

$$u = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha^P}{3 - 2 \cdot \alpha^P}\right)^2}} \quad v = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 - 2 \cdot \alpha^P}{\alpha^P}\right)^2}} \quad [2]$$

A partir du modèle d'évolution sélective, et en considérant que le paramètre de croissance est constant pendant la synthèse, l'épaississement d'un film issu de la coalescence de particules possédant le paramètre de croissance α^P , conduira à la formation d'un axe de fibre $[u,v,w]$ dont les indices sont obtenus à partir des relations [1] ou [2]. La figure IV.29. illustre ce processus, où l'état initial est symboliquement représenté par une répartition aléatoire des vecteurs $\vec{d}_{v \max}$ associés aux particules isolées. Un épaississement suffisant du film, obtenu par coalescence de ces cristaux, conduit à la formation de l'axe de fibre $\vec{d}_{v \max}$. Le paramètre de croissance α^P , qui est une donnée expérimentale dans le cas de cristaux isolés, devient un paramètre théorique dans le cas de la formation d'un film, puisque l'on fait l'hypothèse que α^P reste constant durant la croissance du dépôt. On peut alors définir **l'angle de désorientation polaire théorique** ϕ_{hkl}^{th} qui correspond à l'angle entre l'axe de fibre $[u,v,w]$, et la direction remarquable la plus proche $[h,k,l]$ associée aux cristaux constituant la surface du film. L'évolution sélective ne prévoit pas d'orientation des cristaux en azimuth. En conséquence, **l'angle de désorientation azimuthal théorique** ϕ^{th} , peut prendre ici, une infinité de valeurs. La quantification de $\vec{d}_{v \max}$ permet le calcul littéral de l'angle ϕ_{hkl}^{th} :

$$\phi_{hkl}^{th} = \text{acos} \left[\frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2+v^2+w^2} \sqrt{h^2+k^2+l^2}} \right] \quad [3]$$

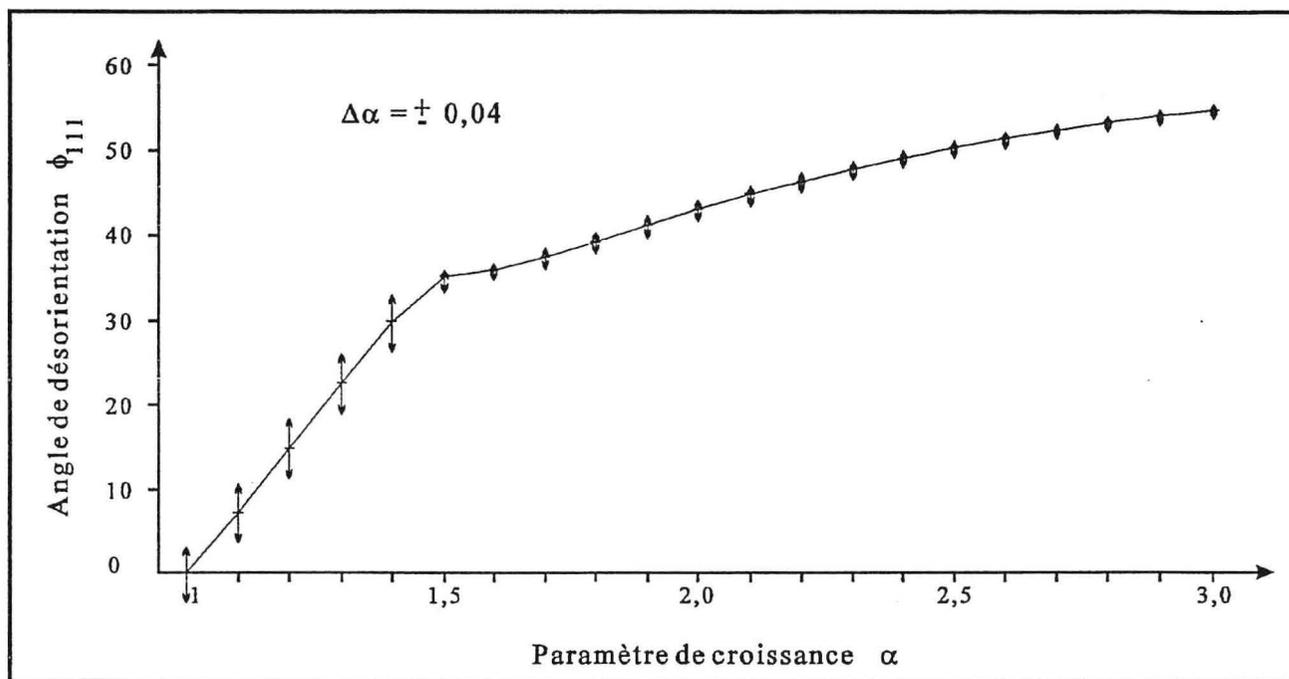


Figure IV.30.

Evolution de ϕ_{111}^{th} en fonction de α^P . Les barres d'erreurs affectées à certaines valeurs de α^P sont représentatives d'une variation du paramètre de croissance de $\pm 0,04$.

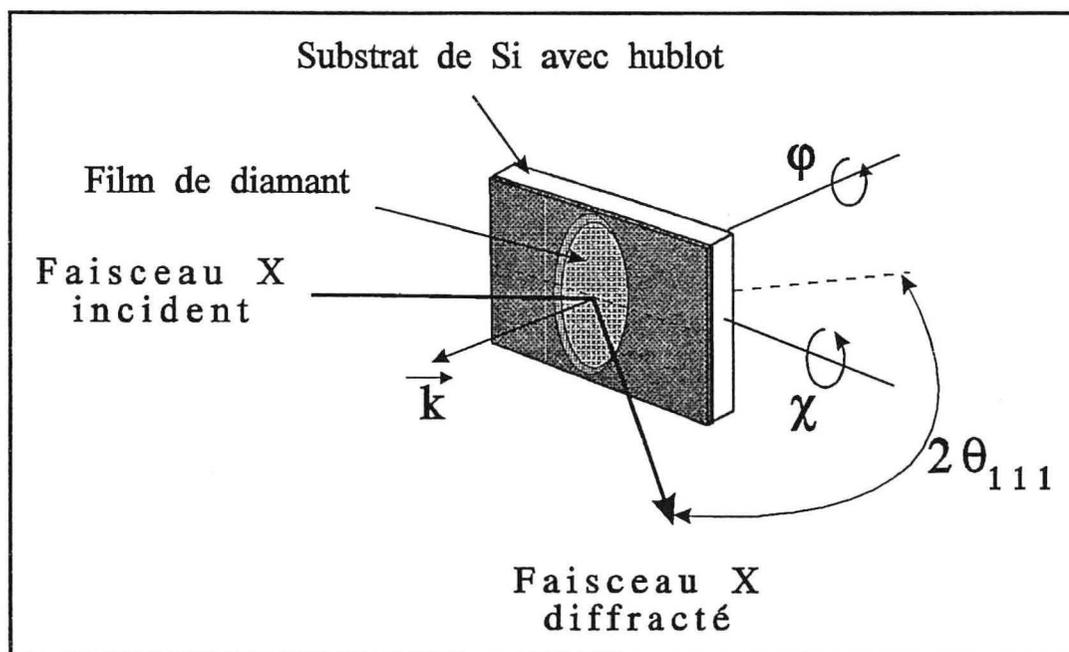


Figure IV.31.

Configuration expérimentale d'acquisition des figures de pôle
 ϕ : angle d'azimut, χ : angle polaire, \vec{k} : vecteur de diffusion.

Cette relation se simplifie si l'on considère les trois directions remarquables [111], [011] et [001] :

$$\phi_{111}^{\text{th}} = \text{acos} \left[\frac{u + v + w}{\sqrt{3(u^2 + v^2 + w^2)}} \right] \quad [4]$$

$$\phi_{011}^{\text{th}} = \text{acos} \left[\frac{v + w}{\sqrt{2(u^2 + v^2 + w^2)}} \right] \quad [5]$$

$$\phi_{001}^{\text{th}} = \text{acos} \left[\frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \right] \quad [6]$$

A partir des relations [1], [2] et [4], on peut tracer les variations de l'angle de désorientation théorique ϕ_{111}^{th} , en fonction du paramètre de croissance α^P (figure IV.30.). Conformément au modèle d'évolution sélective, l'angle de désorientation évolue entre $\phi_{111}^{\text{th}} = 0^\circ$ (pour $\alpha^P = 1$) et $\phi_{111}^{\text{th}} = 54,74^\circ$ (pour $\alpha^P = 3$), avec une pente d'autant plus faible que le paramètre de croissance augmente. Des barres d'erreurs ont été ajoutées pour certaines valeurs remarquables du paramètre de croissance. Elles sont représentatives de l'incertitude sur ϕ_{111}^{th} , lorsque α^P varie de plus ou moins 0,04 ; variation qui correspond à l'incertitude expérimentale de α^P obtenue lors des études morphométriques sur les particules monocristallines (voir paragraphe III.3.2.). L'évolution de l'amplitude de ces barres d'erreurs montre que l'incertitude sur ϕ_{111}^{th} augmente lorsque, à partir de $\alpha^P = 1,50$, le paramètre de croissance se rapproche de $\alpha^P = 1$. L'incertitude reste assez faible pour les valeurs du paramètre de croissance comprises entre $\alpha^P = 1,50$ et $\alpha^P = 3$. Pour ce dernier domaine, et bien qu'il soit difficile de l'apprécier sur la figure IV.30., l'incertitude sur ϕ_{111}^{th} est minimale pour les valeurs limites ($\alpha^P = 1,50$ et $\alpha^P = 3$), et passe par un maximum vers $\alpha^P = 1,80$.

IV.4.3. Approche expérimentale

L'analyse de texture par diffraction des rayons X, et en particulier la réalisation de figures de pôle dont nous avons rappelé le principe dans le paragraphe III. de l'annexe 4, doit nous permettre d'atteindre les angles de désorientation expérimentaux ϕ_{hkl}^{exp} et φ^{exp} . Compte tenu de la configuration expérimentale choisie pour cette étude (voir figure IV.31.), l'intensité en chaque point de la figure de pôle, est proportionnelle à la quantité de cristaux dont les plans {111} sont normaux au vecteur de diffusion \vec{k} . Ainsi, on détermine la répartition spatiale de ces plans cristallographiques en faisant varier l'orientation de l'échantillon selon les angles polaire χ et azimutal φ . La rotation de l'échantillon selon l'axe confondu au vecteur \vec{k} nous donne directement une information sur la désorientation azimutale expérimentale φ^{exp} . Les variations d'intensité selon l'angle polaire χ permettent d'atteindre l'angle de désorientation expérimental ϕ_{111}^{exp} , si l'on fait l'hypothèse que l'axe de fibre est parallèle au vecteur de diffusion \vec{k} pour $\chi = 0$. A partir de

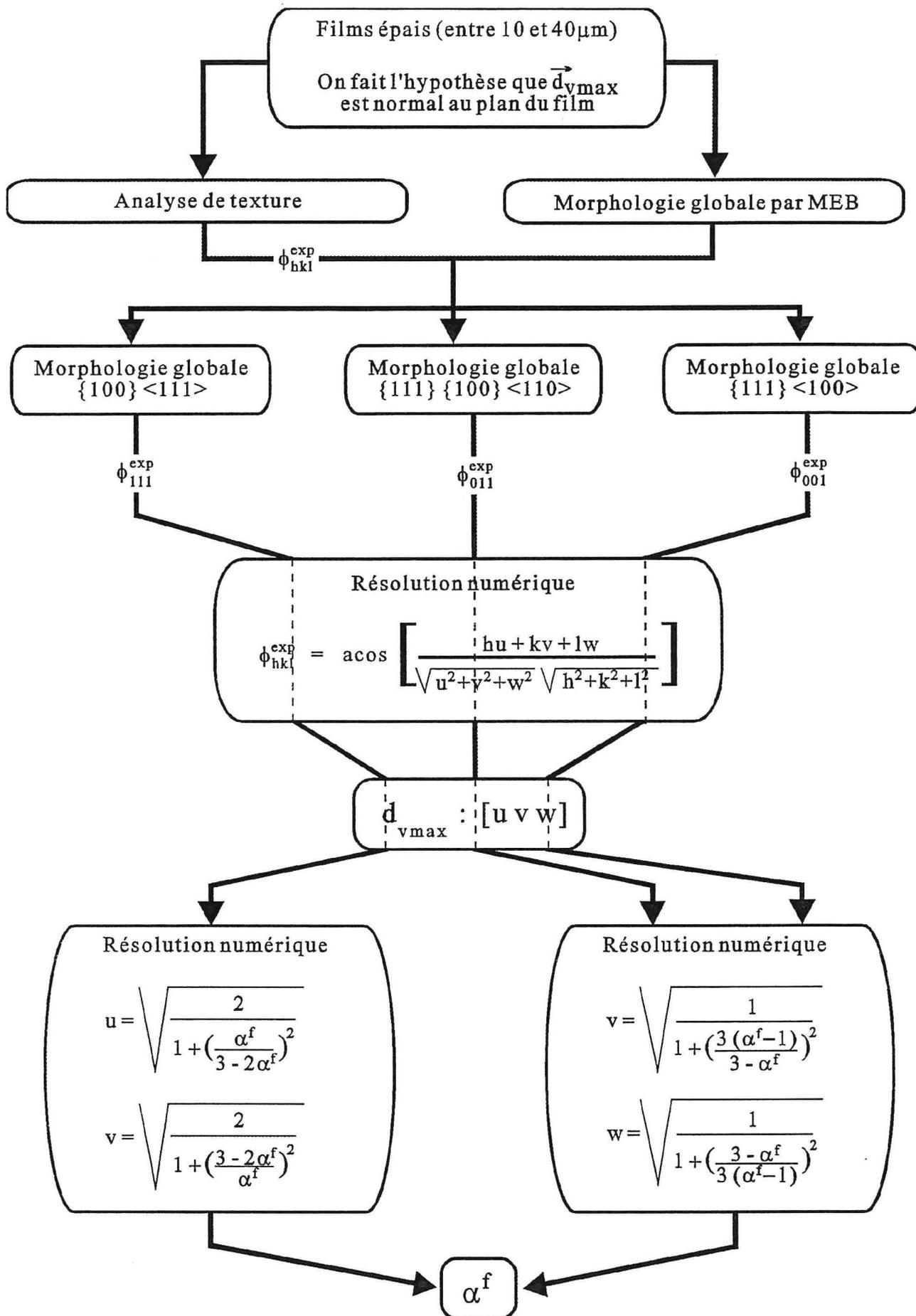


Figure IV.32.

Algorithme de calcul du paramètre de croissance α^f associé aux films texturés.

l'angle de désorientation ϕ_{111}^{exp} , on pourra aisément déduire les angles de désorientation ϕ_{011}^{exp} et ϕ_{001}^{exp} par les relations suivantes :

$$\phi_{011}^{\text{exp}} = | 35,16 - \phi_{111}^{\text{exp}} | \quad [7]$$

$$\phi_{001}^{\text{exp}} = | 54,73 - \phi_{111}^{\text{exp}} | \quad [8]$$

Il nous est apparu intéressant de définir le **paramètre de croissance expérimental** α^f associé aux films texturés, à partir de la connaissance de l'angle expérimental ϕ_{hkl}^{exp} . Dans un premier temps, on détermine le vecteur $\vec{d}_{v \text{ max}}$ en résolvant numériquement l'une des deux équations suivantes, selon la morphologie globale limite la plus proche :

- Pour une morphologie globale proche de $\{111\}\langle 100 \rangle$, $\vec{d}_{v \text{ max}}$ de type $[0, v, w]$:

$$\phi_{hkl}^{\text{exp}} = \text{acos} \left[\frac{kv + lw}{\sqrt{v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right] \quad [9]$$

- Pour une morphologie globale proche de $\{100\}\langle 111 \rangle$, $\vec{d}_{v \text{ max}}$ de type $[u, v, 1]$:

$$\phi_{hkl}^{\text{exp}} = \text{acos} \left[\frac{hu + kv + l}{\sqrt{u^2 + v^2 + 1} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \right] \quad [10]$$

où ϕ_{hkl}^{exp} est déterminé par analyse de texture, et la direction $[h, k, l]$ étant la direction remarquable la plus proche. On peut d'ailleurs noter que l'équation [8] doit être utilisée dans le cas d'une morphologie globale $\{111\}\{100\}\langle 110 \rangle$ stricte. Dans un second temps, la connaissance de la direction $[u, v, w]$, qui définit $\vec{d}_{v \text{ max}}$, permet d'atteindre α^f par la résolution numérique de deux des quatre relations suivantes :

- Pour une morphologie globale proche de $\{111\}\langle 100 \rangle$:

$$v = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{3(\alpha^f - 1)}{3 - \alpha^f} \right)^2}} \quad w = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 - \alpha^f}{3(\alpha^f - 1)} \right)^2}} \quad [11]$$

- Pour une morphologie globale proche de $\{100\}\langle 111 \rangle$:

$$u = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha^f}{3 - 2\alpha^f} \right)^2}} \quad v = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 - 2\alpha^f}{\alpha^f} \right)^2}} \quad [12]$$

| | | | | | |
|------------------------------------|--|---------|---------|---------|---------|
| n° échantillon | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
| Orientation Silicium | <100> | | | <111> | |
| Substrat Silicium | Carré (1 cm ²), épaisseur 500 µm | | | | |
| Prétraitement Silicium | polissage pâte diamant 3 µm rayage ultrasonique par une suspension de diamant 25 µm dans l'éthanol pendant 1 h (voie humide) | | | | |
| P _{µO} (W) | 300 | 410 | 320 | 440 | 370 |
| Pt (hPa) | 40-45 | | | | |
| T substrat (K) | 912 ± 5 | 927 ± 5 | 919 ± 5 | 935 ± 5 | 920 ± 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 500 | | | | |
| Teneur en CH ₄ (vol%) | 0,6 | | | | 0,4 |
| Teneur en Ar (vol%) | 25 | | | | |
| Teneur en H ₂ (vol%) | 74,4 | | | | 74,6 |
| Temps de synthèse (h) | 6h45 | 69h40 | 120 | 120 | 24 |

Tableau IV.3.
Conditions d'élaboration des échantillons n°41 à n°45.

| | | | | | |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| n° échantillon | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 |
| T substrat (K) | 912 ± 5 | 927 ± 5 | 919 ± 5 | 935 ± 5 | 920 ± 5 |
| αP évalué | 2,23 ± 0,04 | 2,12 ± 0,04 | 2,18 ± 0,04 | 2,06 ± 0,04 | 1,96 ± 0,04 |
| $\vec{d}_{v,max}$: [u v w] théorique | [0 9 43] | [0 11 42] | [0 9 39] | [0 13 44] | [0 17 47] |
| ϕ_{hkl}^{th} (°) | $\phi_{001}^{th} = 12 \pm 1$ | $\phi_{001}^{th} = 15 \pm 1$ | $\phi_{001}^{th} = 13 \pm 1$ | $\phi_{001}^{th} = 16 \pm 1$ | $\phi_{001}^{th} = 20 \pm 1,5$ |
| Morphologie globale | {100}{111}<100> | | | | |

Tableau IV.4.

Paramètres théoriques des échantillons n°41 à n°45 issus de l'évaluation du paramètre de croissance.

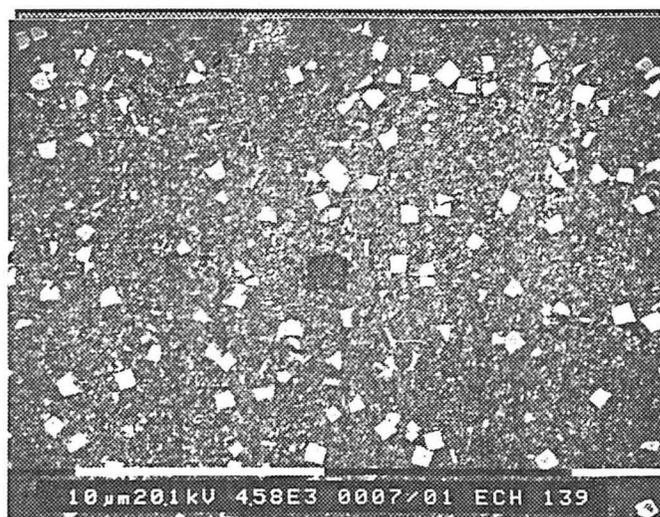


Figure IV.33. : échantillon n°41 (temps de synthèse 6h45)
Topographie (MEB) de la zone centrale du film, observation sans tilt.

De la même façon que la résolution précédente, le cas d'une morphologie $\{111\}\{100\}\langle 110 \rangle$ devra être traité par les relations [10], qui sont relatives aux cas des morphologies globales proches de $\{111\}\langle 100 \rangle$. La figure IV.32. schématise l'algorithme permettant d'accéder au paramètre de croissance expérimental α^f associé à un film texturé.

IV.4.4. Elaboration de films avec un axe de fibre proche $\langle 001 \rangle$

IV.4.4.1. Conditions d'élaboration

Le tableau IV.3. reporte les différentes conditions d'élaboration, ainsi que la nature et les modalités de prétraitement des substrats de silicium pour cinq synthèses CVD sous plasma homogène. Le prétraitement des substrats par voie humide, à l'aide d'une suspension de diamant, conduit à une densité de germes ρ_g comprise entre 10^9 et 10^{10}mm^{-2} . La formation d'un film continu se produit pour un temps de synthèse assez faible (approximativement une heure), et par conséquent pour une épaisseur comprise entre 100 et 500 nm. Le détecteur d'anomalies décrit dans le paragraphe II.2.3., nous garantit l'absence de variations des conditions d'élaboration pour des temps de synthèse pouvant atteindre 120 heures.

La température des substrats oscille entre $T = 912 \pm 5 \text{ K}$ et $T = 935 \pm 5 \text{ K}$ du fait des puissances micro-ondes utilisées pour chaque élaboration. Les valeurs du paramètre de croissance α^P , déduites de l'analyse morphométrique des particules monocristallines (voir tableau III.6.), oscillent entre $\alpha^P = 2,23 \pm 0,04$ et $\alpha^P = 1,96 \pm 0,04$. Le tableau IV.4. fournit les différents paramètres théoriques déduits de α^P , et en particulier l'angle de désorientation théorique ϕ_{001}^{th} , qui quantifie l'écart à la morphologie globale limite $\{111\}\langle 100 \rangle$ qui serait obtenue pour $\alpha^P = 3$.

IV.4.4.2. Caractérisation morphologique des films

Les photos IV.33. à IV.35. illustrent la topographie de la zone centrale des trois premiers films (échantillons n°41, n°42 et n°43) élaborés avec des temps de synthèse croissants. Dans le cas d'un temps de synthèse faible (figure IV.33.), on observe la présence de cristaux développant des faces $\{100\}$ parallèles à la surface, parmi une matrice de cristaux possédant une orientation non définie. On met ici en évidence une étape intermédiaire de l'évolution sélective, où les cristaux amenés à survivre lors de l'épaississement du film sont ceux dont le vecteur $\vec{d}_{v \text{ max}}$ est normal au plan du dépôt. Dans ce cas précis, si le paramètre de croissance $\alpha^P \approx 2,23 \pm 0,04$, le vecteur $\vec{d}_{v \text{ max}}$ associé aux particules constituant le film est proche de $[0 \ 9 \ 43]$, soit un écart angulaire $\phi_{001}^{\text{th}} = 12^\circ \pm 1$ par rapport à la normale d'une face (001). Bien que l'inclinaison des faces $\{100\}$ visibles sur la figure IV.33. soit difficile à évaluer, on peut penser qu'elle est faible, et que les cristaux qui y sont associés constitueront les cristaux de

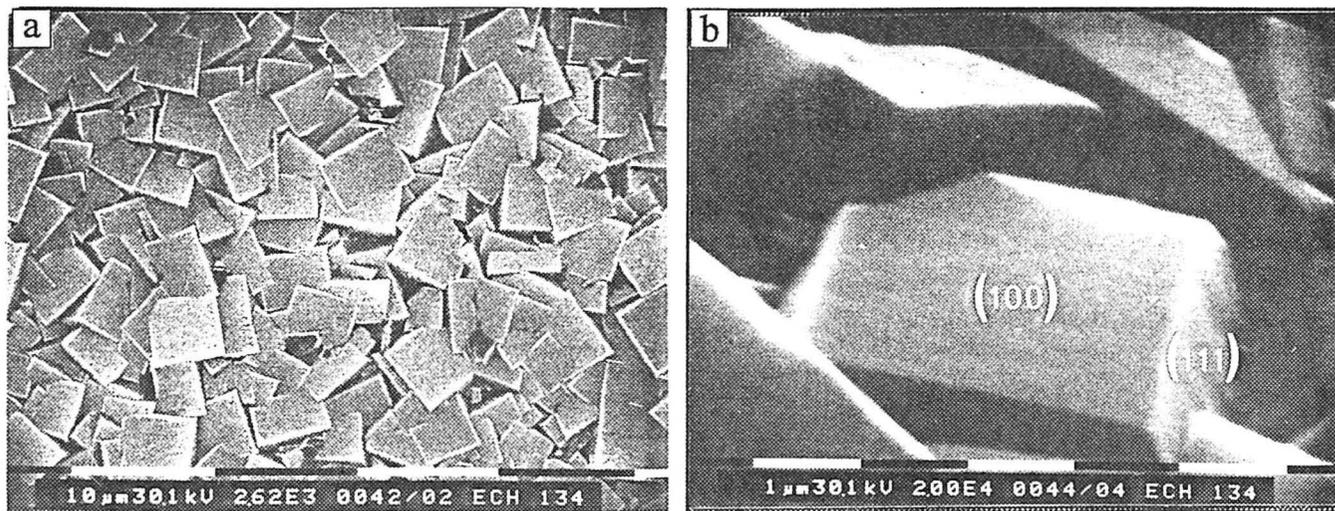


Figure IV.34. : échantillon n°42 (temps de synthèse 69h40)
 a : topographie (MEB) de la zone centrale du film sans tilt b : détail des cristaux avec tilt (60°).

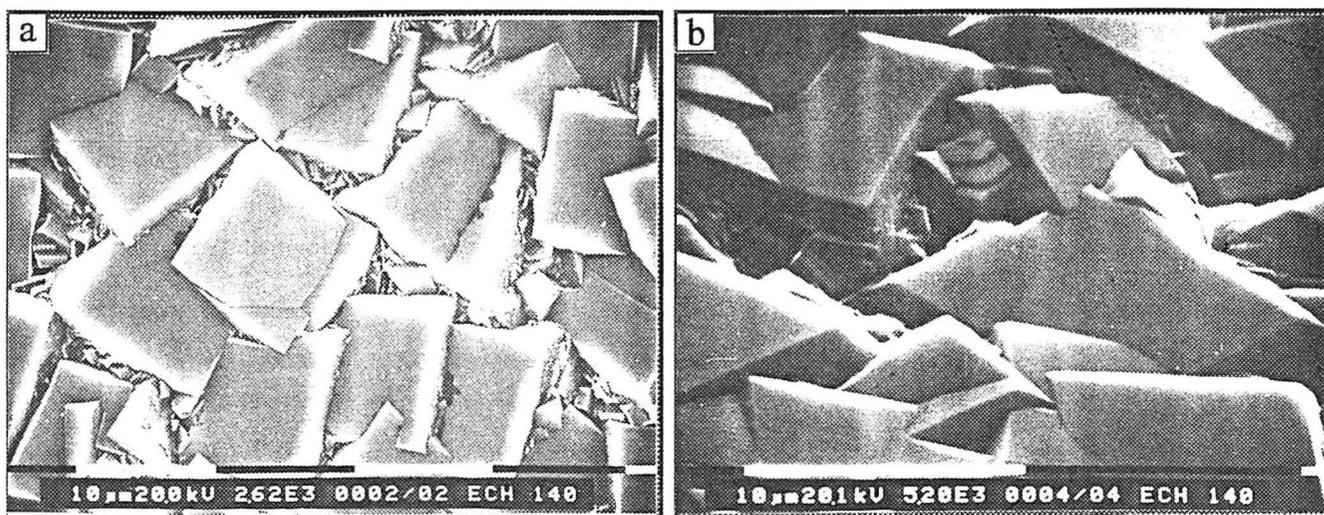


Figure IV.35. : échantillon n°43 (temps de synthèse 120h)
 a : topographie (MEB) de la zone centrale du film sans tilt b : détail des cristaux avec tilt (60°).

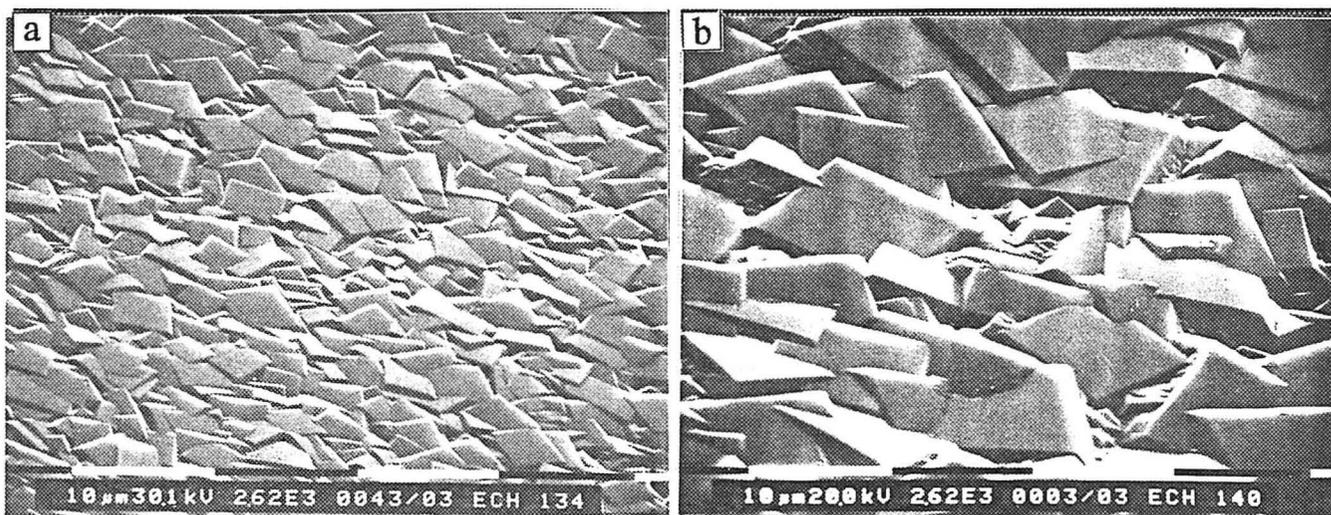


Figure IV.36. : échantillons n°42 (a) et n°43 (b)
 Topographies (MEB) des zones centrales des films n°42 (a) et n°43 (b), avec tilt (60°).

surface après épaisseur du film. La photo IV.34a confirme cette évolution lorsque le temps de synthèse augmente. L'évolution sélective a permis d'éliminer la majorité des cristaux possédant une orientation quelconque, et la surface du film est essentiellement constituée de cristaux possédant une face $\{100\}$ pratiquement parallèle au plan du dépôt. Cependant, on peut encore détecter quelques cristaux d'orientation défavorable à la surface.

Comme nous l'avons développé dans l'introduction bibliographique, seule une valeur du paramètre de croissance $\alpha^P = 3$ permettrait d'obtenir une morphologie globale limite $\{111\}\langle 100\rangle$ ne comprenant pas de faces $\{100\}$. Dans le cas des échantillons étudiés, α^P est sensiblement inférieur à cette valeur limite, ce qui conduit à une texture proche de l'axe $\langle 100\rangle$ où les faces $\{100\}$ peuvent se développer, mais de façon limitée par rapport aux faces $\{111\}$. Cependant, les observations topographiques donnent l'illusion d'un développement préférentiel des faces $\{100\}$ puisqu'elles couvrent la quasi-totalité de la surface du film. En réalité, les faces $\{111\}$ sont présentes mais n'apparaissent pratiquement pas compte tenu de l'axe de fibre proche de l'axe $\langle 100\rangle$. La photo IV.34b confirme cette explication puisque les cristaux de surface ne sont pas des cubes limités exclusivement par des faces $\{100\}$, mais des octaèdres limités par des plans $\{111\}$ dont un sommet est tronqué par la face $\{100\}$ visible en surface. La morphologie globale observée est donc conforme à la morphologie globale théorique $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$, elle-même en accord avec la valeur théorique du paramètre de croissance α^P .

L'échantillon n°43 correspond à un épaisseur plus important d'un film possédant la même morphologie globale que le dépôt précédent. La photo IV.35a révèle une topographie essentiellement constituée de faces $\{100\}$ d'environ $10\ \mu\text{m}$ de côté. L'observation sur une surface plus importante montre que l'évolution sélective a permis d'éliminer les cristaux ne possédant pas l'orientation adéquate. L'évolution sélective a effectivement permis d'éliminer tous les cristaux ne possédant pas un vecteur $\vec{d}_{v\max}$ normal au plan du film. Cependant, le phénomène de germination secondaire apparaît ici clairement, et prend place aux joints de grains ainsi que sur les faces $\{111\}$ (voir figure IV.35a). On peut penser que cette germination a lieu à chaque étape de l'épaissement du film. Néanmoins, l'absence d'une distribution de tailles des cristaux en surface semble indiquer que les cristaux issus de cette germination disparaissent par un processus identique à celui de l'évolution sélective.

L'observation MEB avec une forte inclinaison de la surface des films n°42 et n°43, permet d'apprécier la constance de l'angle de désorientation ϕ_{001}^{exp} au niveau local (photos IV.36a et IV.36b). Comme nous l'avons développé dans le paragraphe IV.4.2., cette caractéristique peut être attribuée à la faible variation de l'angle de désorientation lorsque α^P , proche de $\alpha^P = 3$, est modifié. Ainsi, comme indiqué dans le tableau IV.4., si α^P varie de 0,04 autour des valeurs moyennes $\alpha^P = 2,12$ (échantillon n°42) et $\alpha^P = 2,18$ (échantillon n°43), la désorientation

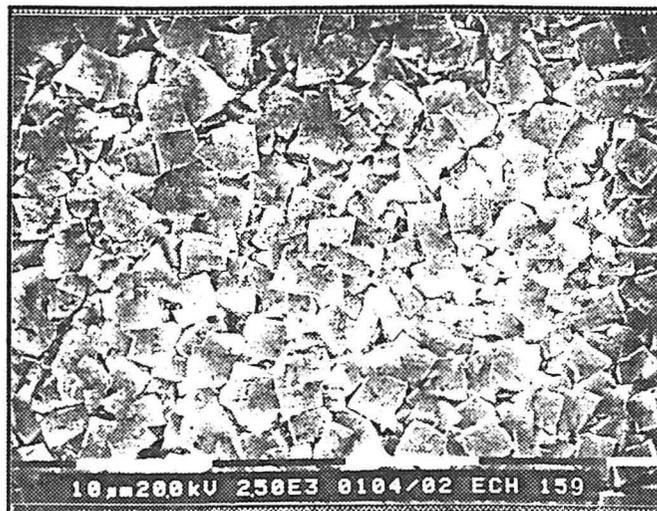
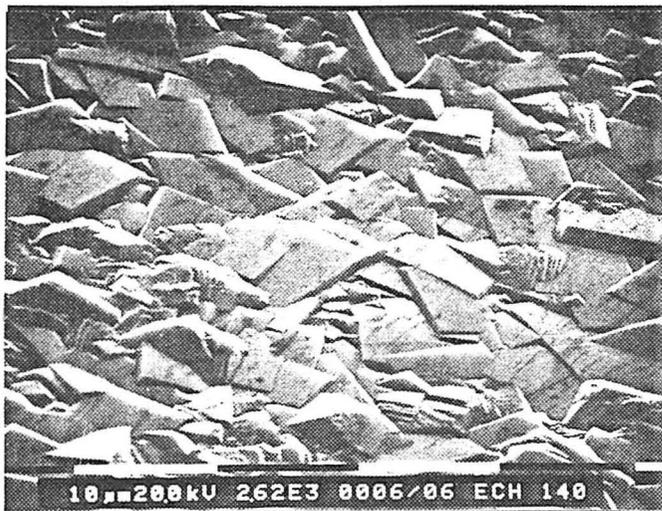


Figure IV.37. : échantillon n°43
Topographie (MEB) de la zone externe du film
avec tilt (60°).

Figure IV.38. : échantillon n°44
Topographie (MEB) de la zone centrale du film
sans tilt.

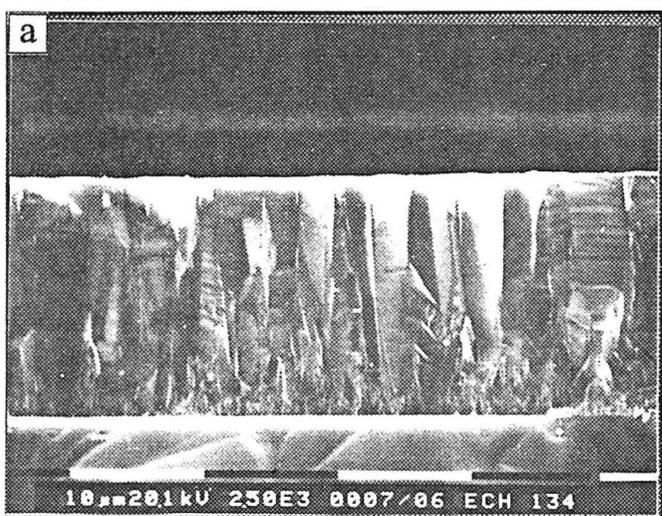


Figure IV.39. : échantillons n°42 et 44
Sections (MEB) des films a : n°42 sans tilt b : n°44 avec tilt ($\approx 45^\circ$).

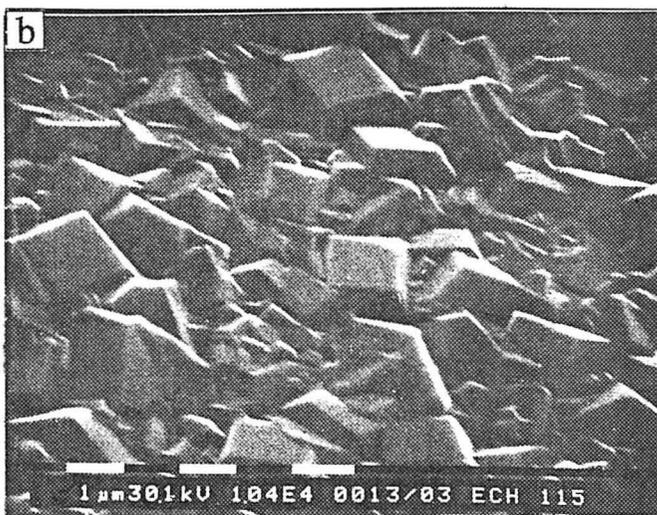
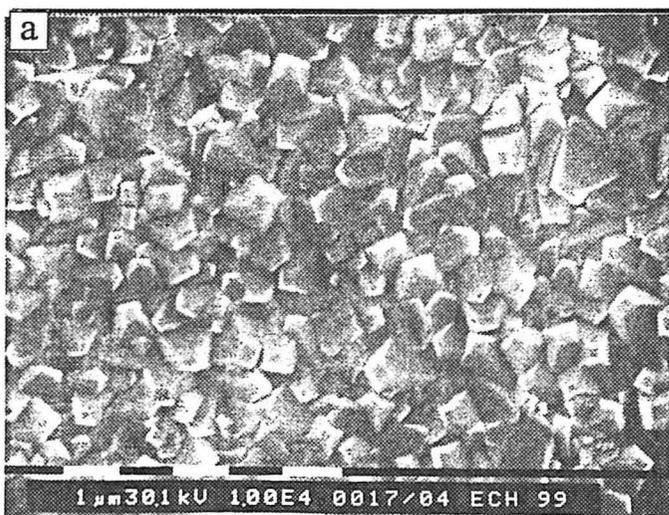


Figure IV.40. : échantillon n°45
Topographie (MEB) de la zone centrale du film, sans tilt (a) et avec tilt 60° (b).

théorique ϕ_{001}^{th} ne varie que d'un degré. On peut imaginer la nature de ces modifications locales, comme une variation de la température de surface. Cette température dépend probablement de la diffusivité thermique du diamant, c'est-à-dire de la façon dont l'énergie calorifique issue du plasma, est évacuée par le revêtement de diamant sous-jacent. Dans le cas de films de diamant CVD, Graebner et al.⁽⁴⁴⁾ ont montré que la diffusivité thermique est localement modifiée en fonction de la densité et de la nature des joints de grains. De ce fait, la température de surface peut varier localement, en fonction de la structure du revêtement de diamant sous-jacent.

Une variation du paramètre de croissance peut être également provoquée par un gradient de température sur l'ensemble de l'échantillon. Bien que la localisation du plasma se produise sur le porte-substrat, il existe toujours un gradient de densité de plasma qui conduit à un gradient de température entre le centre (basse température) et les zones externes de l'échantillon (haute température). La photo IV.37. est représentative de la topographie d'une zone externe de l'échantillon n°43, et peut être comparée à la photo IV.36b réalisée au même grandissement sur la zone centrale du dépôt. La morphologie globale et la désorientation ϕ_{001}^{exp} sont qualitativement proches dans les deux cas. Néanmoins, dans le cas de la zone externe, les faces {100} semblent plus jointives, et les faces {111} sont moins visibles. Cette modification topographique peut être attribuée à une diminution du paramètre de croissance lorsque la température s'accroît. Conformément aux relations entre la forme des particules et αP , cette diminution s'accompagne d'une augmentation du rapport des surfaces $R_{\square/\square+\Delta}$ (voir tableau IV.1.). Autrement dit, la troncature des octaèdres constituant la surface du film devient plus importante, mais l'axe de fibre évolue peu puisque ϕ_{001}^{th} varie de six degrés lorsque le paramètre de croissance centré sur $\alpha P = 2,18$, varie de 10 %. De ce fait, la morphologie globale de cette zone du dépôt est proche de {100}<100>, car l'augmentation de la surface des faces {100} aux dépens des faces {111}, se fait plus rapidement que la variation de l'axe de fibre due à l'abaissement de αP .

Comme dans le cas des films à microstructure aléatoire caractérisés dans le paragraphe IV.3., La densité de germes ρ_g influe sur la taille des cristaux pour un temps de synthèse donné. La figure IV.38. reflète la topographie du film n°44 où les conditions d'élaboration sont proches de l'échantillon n°43, mais où l'étape de rayage du substrat de silicium <111> a été accomplie à partir d'une suspension de diamant dans l'éthanol fraîchement préparée. Pour des temps de synthèse identiques, la taille moyenne des cristaux de l'échantillon n°44 est sensiblement inférieure à celle observée pour l'échantillon n°43 (comparer à cet effet les photos IV.35a et IV.38.). L'augmentation de taille correspond à une diminution initiale de ρ_g due à une perte d'efficacité du prétraitement par voie humide. Cette efficacité diminue probablement avec la fréquence d'utilisation de la suspension diamant/éthanol, dans laquelle les particules abrasives de diamant s'émoussent. La morphologie globale du film de l'échantillon n°44, obtenu

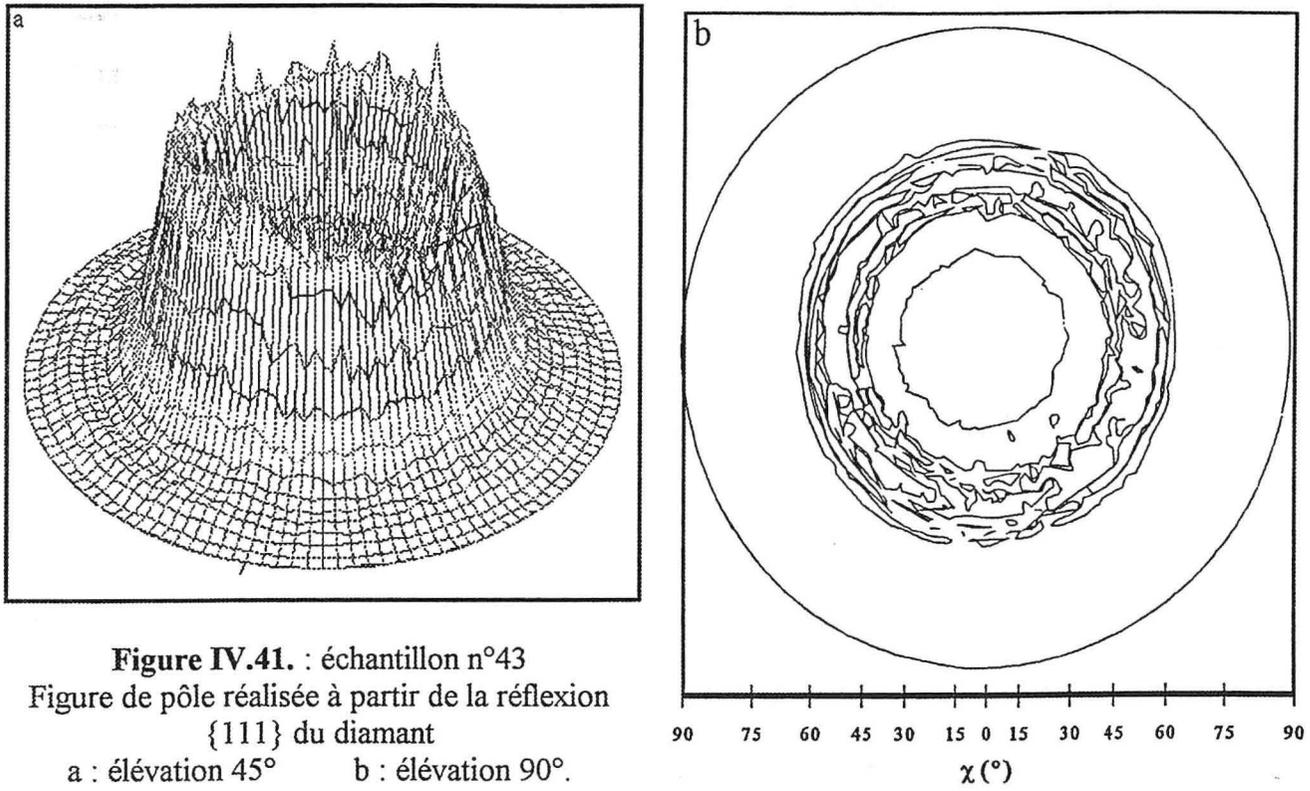


Figure IV.41. : échantillon n°43
 Figure de pôle réalisée à partir de la réflexion
 {111} du diamant
 a : élévation 45° b : élévation 90°.

| | |
|---------------------------------|---------------|
| n° échantillon | 43 |
| χ (°) | $54 \pm 1,5$ |
| ϕ_{111}^{exp} | $54 \pm 1,5$ |
| ϕ_{001}^{exp} | $0,7 \pm 1,5$ |
| $\vec{d}_{v\ max}$ expérimental | [0 1 72] |
| α^f | $2,9 \pm 0,1$ |

Tableau IV.5.

Paramètres expérimentaux de l'échantillon n°43, déduits de la figure de pôle figure IV.41b.

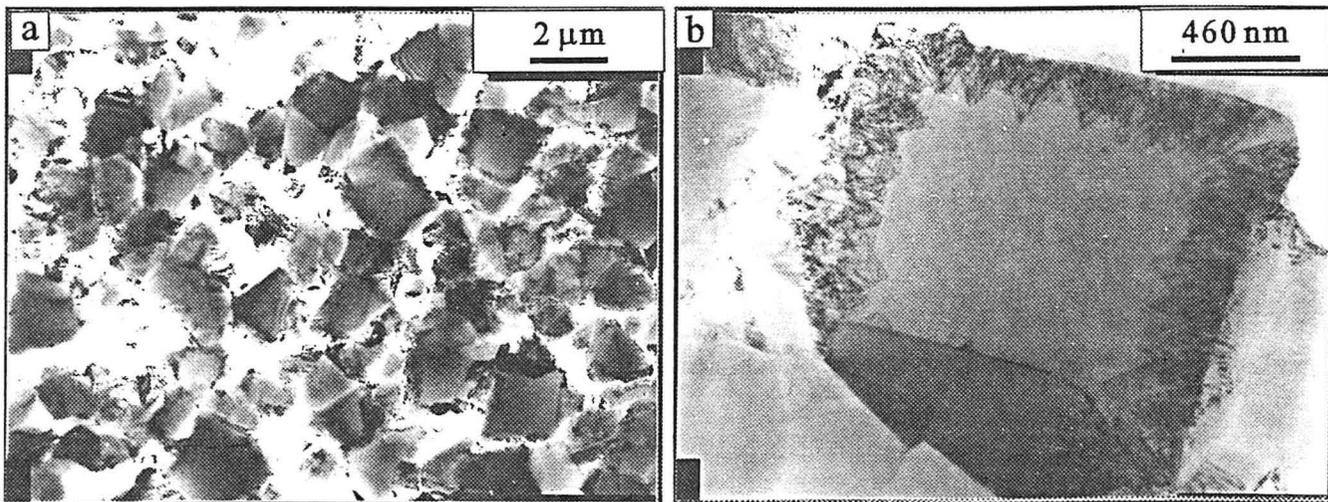


Figure IV.42. : échantillon n°45
 Micrographies en fond clair du dépôt dans la zone centrale
 a : vue générale du dépôt b : détail d'un cristal d'orientation proche $\langle 100 \rangle$.

sur silicium $\langle 111 \rangle$, reste inchangée par rapport aux échantillons précédents élaborés sur silicium $\langle 100 \rangle$. Ainsi, l'orientation cristallographique du substrat de silicium, ne semble pas contrarier de façon significative la formation de l'axe de fibre issu de l'évolution sélective des cristaux et guidée par les paramètres d'élaboration.

Les photos IV.39a et IV.39b correspondent respectivement à la section des films n°42 et n°44. Dans les deux cas, on note l'aspect compact du matériau, et la structure colonnaire due au mode de croissance. La vitesse de croissance des films, déduites des mesures d'épaisseur, oscille entre 0,25 et 0,30 $\mu\text{m/h}$, ce qui est conforme aux valeurs reportées dans la littérature pour ce type de procédé⁽²⁾.

Les photos IV.40a et IV.40b illustrent la topographie du film correspondant à l'échantillon n°45, où les conditions opératoires conduisent à un paramètre de croissance α^P plus faible que les échantillons précédents. La surface met en évidence une quantité très importante de cristaux d'orientation quelconque, indiquant que le temps de synthèse n'a pas été suffisant pour que l'évolution sélective conduise à la formation de l'axe de fibre. Cependant, on observe une prédominance de cristaux qui possèdent une face $\{100\}$ inclinée par rapport à la surface moyenne du dépôt (figure IV.40b). L'évaluation de la morphologie globale expérimentale n'est pas envisageable, du fait de l'absence d'un axe de fibre (épaisseur trop faible, environ 5 μm), mais cet échantillon fera l'objet d'une caractérisation microstructurale par microscopie électronique à transmission dans le paragraphe IV.4.4.4.

IV.4.4.3. Caractérisation structurale par analyse de texture

L'évaluation expérimentale de l'axe de fibre a été accomplie sur la zone centrale de l'échantillon n°43 par analyse de texture par diffraction des rayons X. Les détails expérimentaux, ainsi que la préparation de l'échantillon sont reportés dans le paragraphe III. de l'annexe 4. Les figures IV.41. reproduisent la figure de pôle obtenue à partir de la réflexion $\{111\}$ du diamant pour une élévation de 45° (figure IV.41a), et une élévation de 90° (figure IV.41b). L'épaisseur du dépôt étant proche de 40 μm (épaisseur évaluée en considérant une vitesse de croissance moyenne de 0,3 $\mu\text{m/h}$), et le carbone absorbant peu le faisceau incident, la figure de pôle est représentative de l'orientation de tous les cristaux compris dans un cylindre d'un diamètre de 1 mm^2 , dont la hauteur correspond à l'épaisseur totale du film. Néanmoins, si l'on considère que l'axe de fibre apparaît dans les premiers micromètres du dépôt, **la figure de pôle est essentiellement représentative de l'orientation des cristaux constituant la surface.**

La présence d'une "couronne", visible sur la figure IV.41a, révèle l'absence d'orientation préférentielle des cristaux selon l'angle d'azimut φ . La désorientation azimutale expérimentale φ^{exp} prend ainsi une infinité de valeurs, conformément au modèle d'évolution sélective qui

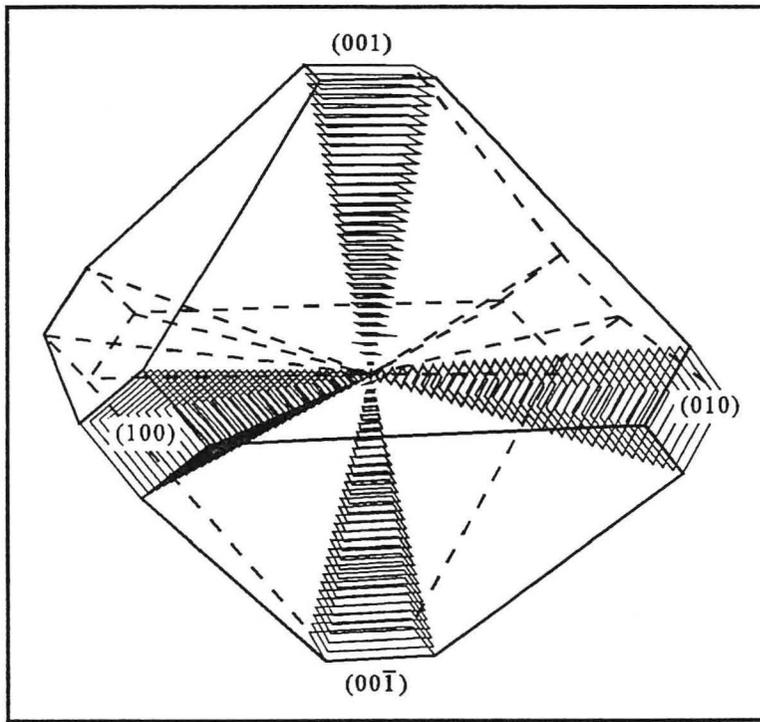


Figure IV.43.

Représentation schématique des zones non fautées issues de la croissance des faces $\{100\}$ d'un cuboctaèdre possédant un paramètre de croissance α^P proche de 3.

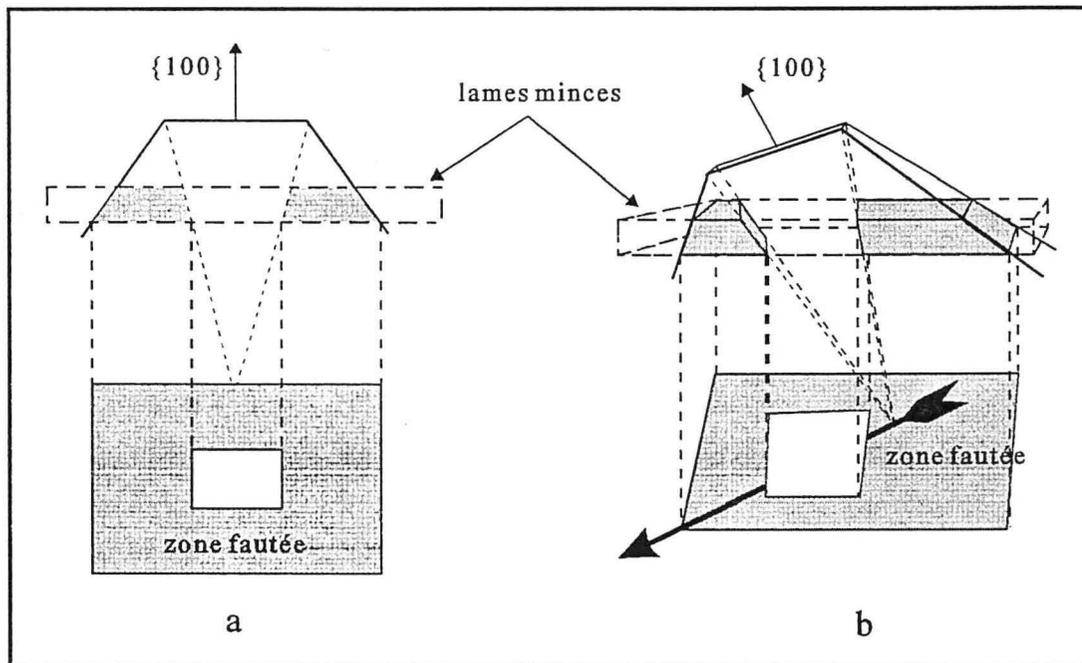


Figure IV.44.

Projection des différents volumes d'une lame mince réalisée sur un cristal d'orientation proche $\langle 100 \rangle$

a : désorientation $\phi_{001}^{\text{exp}} \approx 0$ b : désorientation ϕ_{001}^{exp} plus importante.

n'impose pas de règles de sélection en azimut (φ^{th} prend également une infinité de valeurs). Une élévation de 90° de la figure de pôle (figure IV.41b), permet de déterminer l'angle polaire χ correspondant au maximum d'intensité de la couronne. Si on admet que l'axe de fibre est normal au plan du film, l'angle χ est égal à l'angle de désorientation ϕ_{111}^{exp} . L'angle de désorientation ϕ_{001}^{exp} qui nous intéresse ici, est déduit du premier par application de la relation [8]. La détermination du vecteur $\vec{d}_{v \text{ max}}$ expérimental, ainsi que du paramètre de croissance α^f associé au film, font appel à la résolution numérique des équations [9] et [11]. Le tableau IV.5. reporte les différents paramètres expérimentaux déduits de l'angle polaire. L'angle de désorientation ϕ_{001}^{exp} est notablement plus faible que la valeur théorique ϕ_{001}^{th} reportée dans le tableau IV.4., et déduite de α^p . Cette diminution correspond à une élévation du paramètre de croissance lorsque l'on passe des cristaux isolés ($\alpha^p = 2,18 \pm 0,04$) aux films épais ($\alpha^f = 2,90 \pm 0,1$).

IV.4.4.4. Caractérisation microstructurale par MET

Il apparaît essentiel de caractériser la microstructure des films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$, et en particulier de préciser la répartition et la quantité de défauts structuraux au sein des cristaux dont la croissance s'est essentiellement accomplie selon les faces $\{100\}$. Nous présentons ici l'analyse microstructurale de l'échantillon n°45, dont l'épaisseur est compatible avec un amincissement traditionnel par bombardement ionique, bien que l'axe de fibre ne soit pas complètement établi. Les observations MEB, présentées dans le paragraphe IV.4.4.2. (photos IV.40a et IV.40b), mettent en évidence des cristaux développant des faces $\{100\}$ approximativement parallèles au plan moyen du film. Plusieurs lames minces ont été réalisées à partir de fragments du film issus de la zone centrale du dépôt, selon la technique d'amincissement détaillée dans le paragraphe II.3. de l'annexe 4.

Les micrographies en fond clair IV.42a et IV.42b mettent en évidence la présence de cristaux comportant une zone centrale carrée, relativement peu contrastée, limitée par des zones moins bien définies comprenant une quantité importante de défauts structuraux. Cette répartition s'explique en considérant que les défauts structuraux, tels que les défauts d'empilement, apparaissent lors de l'épaississement des faces $\{111\}$. A titre d'exemple, les zones hachurées représentées sur le cuboctaèdre figure IV.43., correspondent aux volumes issus de la croissance des six faces $\{100\}$ de la particule. Ces zones sont en principe exemptes de défauts structuraux, contrairement aux volumes complémentaires issus de la croissance des huit faces $\{111\}$. Le contraste observé sur la micrographie IV.42b peut être grossièrement reproduit, en projetant sur un plan le volume d'un cuboctaèdre sélectionné dans une lame mince. Dans le cas d'un film de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ où la désorientation ϕ_{001}^{exp} est pratiquement nulle (figure IV.44a), le volume sélectionné est constitué d'un cube de matériau non fauté issu de la croissance des faces $\{100\}$, et d'un volume fauté provenant de la

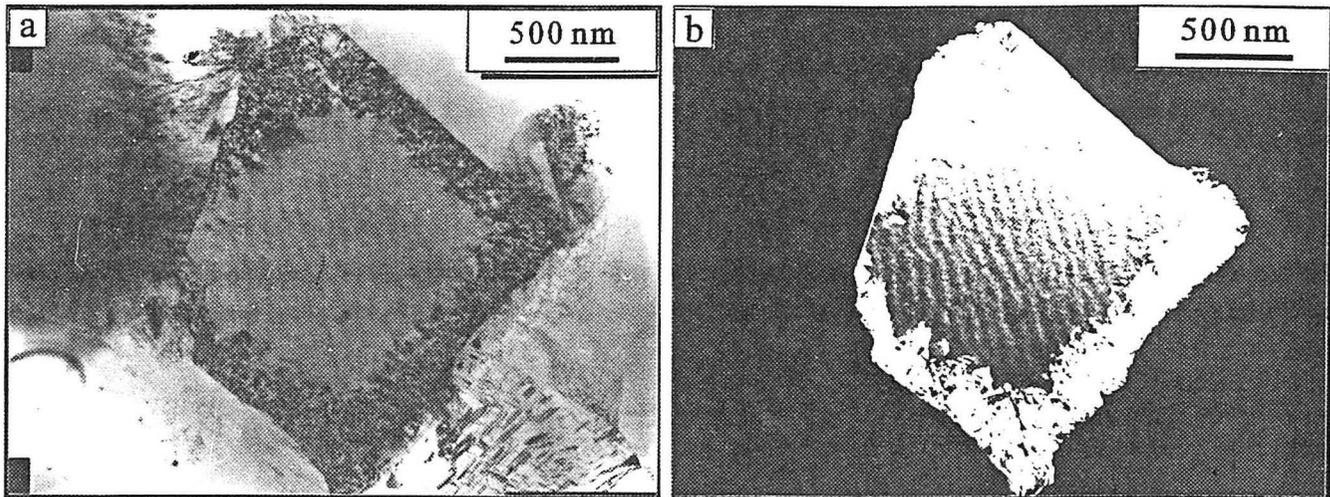


Figure IV.45. : échantillon n°45
Micrographies en fond clair (a) et en fond noir (b), d'une particule d'orientation proche $\langle 100 \rangle$.

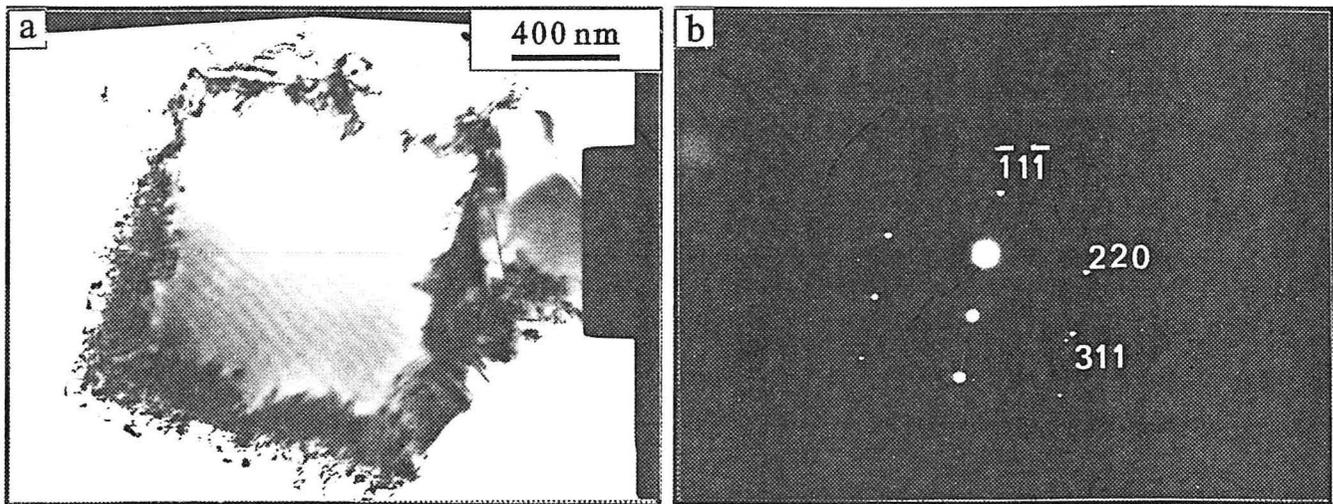


Figure IV.46. : échantillon n°45
a : Micrographie en fond clair, b : cliché de diffraction en aire sélectionnée (axe de zone $[\bar{1}\bar{1}2]$)
d'une particule d'orientation proche $\langle 100 \rangle$.

croissance des faces $\{111\}$, et bordant la zone non fautée. La projection de ces différents volumes peut être schématiquement représentée par un carré très contrasté (zone fautée), incluant un carré plus clair (zone non fautée) centré sur le premier. La figure IV.44b schématise le même processus de projection, lorsque l'angle de désorientation ϕ_{001}^{exp} augmente. Celui-ci induit une rotation du cuboctaèdre, tendant à rapprocher son axe $\langle 110 \rangle$ le plus proche de la normale au plan du film. Autrement dit, la face $\{100\}$ visible en surface, subit une inclinaison selon une de ses diagonales. Au niveau de la lame mince, cette inclinaison provoque une augmentation du volume issu de la croissance des faces $\{111\}$, à proximité de la pointe émergente de la face $\{100\}$ inclinée. La projection des différents volumes sur un plan, conduit à une dissymétrie où le carré clair (zone non fautée) se rapproche d'une des pointes de la zone carrée contrastée (zone fautée). Ainsi, la largeur de la zone contrastée sera plus conséquente vers la pointe émergente de la face $\{100\}$, et pourra être inexistante à l'autre extrémité de la diagonale si la désorientation ϕ_{001}^{exp} augmente. Les micrographies en fond clair (figure IV.45a) et en fond noir (figure IV.45b) illustrent ce processus de glissement observé au MET, pour un cristal du film n°45 où l'angle de désorientation ϕ_{001}^{th} est proche de 20° . L'épaisseur de la zone fautée est sensiblement plus importante au niveau d'une pointe (pointe droite sur la figure), alors que cette zone a pratiquement disparu sur la pointe opposée. La micrographie IV.46a met de nouveau en évidence la dissymétrie due à l'inclinaison d'une autre particule du film. Le cliché de diffraction IV.46b, dont l'indexation conduit à l'axe de zone $[\bar{1}12]$, a été obtenu en sélectionnant la particule, et en inclinant la lame mince d'environ 10° . D'une façon approximative, la dissymétrie observée sur la micrographie correspond à une particule possédant une désorientation $\phi_{001}^{\text{exp}} \approx 25^\circ$, puisque l'axe de zone fait un angle de $35,26^\circ$ avec l'axe remarquable $[001]$. Cette désorientation est qualitativement en accord avec la valeur théorique $\phi_{001}^{\text{th}} = 20^\circ \pm 1,5$ (voir tableau IV.4.).

IV.4.4.5. Conclusions

L'élaboration et la caractérisation de films épais de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ nous ont permis de confirmer la validité du modèle d'évolution sélective, et en particulier l'apparition d'un axe de fibre correspondant à la direction de plus grande vitesse de croissance $\vec{d}_{v \text{ max}}$ associée aux particules isolées ayant engendré le film. L'observation de la topographie des films pour différents temps de synthèse, montre que seuls certains cristaux correctement orientés sur la surface des substrats de silicium, peuvent survivre lors de l'épaississement du film, et constituent par la suite les cristaux de surface des films épais. Ces mêmes observations réalisées sur des films d'épaisseur supérieure à $30 \mu\text{m}$, ont révélé la présence de germination secondaire qui prend place entre les cristaux de surface, et en particulier sur les faces $\{111\}$ de ces cristaux. Bien que cette germination secondaire nuise à la qualité globale du dépôt, l'évolution sélective semble s'appliquer aux cristaux issus de cette germination, et l'axe de fibre ne paraît pas être perturbé. L'analyse de texture d'un des films montre que le paramètre de

| n° échantillon | 46 | 47 | 48 | 49 |
|------------------------------------|--|----------|---|--|
| Orientation Silicium | <100> | <110> | <111> | <100> |
| Substrat Silicium | Carré (1 cm ²) épaisseur 500 µm | | disque (2 cm ²) épaisseur 500 µm | Carré (1 cm ²) épaisseur 500 µm |
| Prétraitement Silicium | polissage pâte diamant 3 µm, puis rayage ultrasonique par une suspension de diamant 25 µm dans l'éthanol pendant 1 h (voie humide) | | | |
| P _{µo} (W) | 650 | | 800 | 750 |
| Pt (hPa) | 40-45 | | | |
| T substrat (K) | 1157 ± 5 | 1173 ± 5 | 1096 ± 5 | 1050 ± 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 500 | | | |
| Teneur en CH ₄ (vol%) | 0,2 | | | |
| Teneur en Ar (vol%) | 25 | | | |
| Teneur en H ₂ (vol%) | 74,8 | | | |
| Temps de synthèse (h) | 53h15 | 96 | 120 | 69h40 |

Tableau IV.6.
Conditions d'élaboration des échantillons n°46 à n°49.

| n° échantillon | 46 | 47 | 48 | 49 |
|---------------------------------------|---|--|---|---|
| T substrat (K) | 1157 ± 5 | 1173 ± 5 | 1096 ± 5 | 1050 ± 5 |
| α ^P évalué | 1,14 ± 0,04 | 1,13 ± 0,04 | 1,19 ± 0,04 | 1,29 ± 0,04 |
| $\vec{d}_{v,max}$: [u v w] théorique | [12 19 16] | [17 26 22] | [36 69 55] | [14 43 32] |
| φ _{hkl} th (°) | φ ₁₁₁ th = 10,4 ± 3 | φ ₁₁₁ th = 9,6 ± 3 | φ ₁₁₁ th = 14,2 ± 3 | φ ₀₁₁ th = 16,5 ± 2 |
| Morphologie globale | {111}{100}<111> | | | {100}{111}<110> |

Tableau IV.7.
Paramètres théoriques des échantillons n°46 à n°49 issus de l'évaluation du paramètre de croissance.

croissance α^f réellement associé au dépôt, est supérieur à la valeur théorique α^p déduite de la géométrie des particules isolées élaborées dans les mêmes conditions de synthèse.

Dans le cas des films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100\rangle$, nous montrons qu'il est possible de s'approcher d'une morphologie globale limite $\{100\}\langle 100\rangle$ en diminuant légèrement le paramètre de croissance α^f après formation de l'axe de fibre. Cette évolution est due au fait que le rapport $R_{\square/\square+\Delta}$ varie plus rapidement que le vecteur $\vec{d}_{v\max}$, lorsque le paramètre de croissance est proche de 3. Cette diminution pourra être obtenue en augmentant légèrement la température du substrat. Enfin, la caractérisation microstructurale d'un dépôt comprenant des cristaux dont l'orientation est proche de $\langle 100\rangle$, montre que les zones issues de la croissance des faces $\{100\}$ comportent peu de défauts structuraux, et que le contraste observé permet d'évaluer localement la désorientation ϕ_{001}^{exp} pour un cristal. L'observation minutieuse de la dissymétrie des zones fautées et non fautées révèle que la désorientation des cristaux se produit par inclinaison selon un plan passant par l'axe $\langle 100\rangle$ normal à la face $\{100\}$, et l'axe $\langle 110\rangle$ le plus proche. Cette inclinaison se traduit un basculement de la face $\{100\}$ selon une de ses diagonales, et non selon une de ses arêtes.

L'amélioration de la qualité globale des films possédant une texture proche de $\langle 100\rangle$, passe par la minimisation des défauts structuraux et de la germination secondaire. Ces objectifs pourront être atteints en élaborant des films de morphologie globale $\{100\}\langle 100\rangle$, où la croissance se réalise exclusivement selon les plans $\{100\}$, et où l'absence de faces $\{111\}$ en surface limite la germination secondaire entre les cristaux.

IV.4.5. Elaboration de films avec un axe de fibre proche $\langle 111\rangle$

IV.4.5.1. Conditions d'élaboration

Le tableau IV.6. reporte les différentes conditions d'élaboration de quatre échantillons réalisés dans le cadre de l'étude des films possédant un axe de fibre proche de $\langle 111\rangle$. Néanmoins, pour des raisons de localisation du plasma, on note que les températures déduites des visées pyrométriques ne sont pas en accord avec l'évolution des puissances micro-ondes injectées dans le réacteur. Ces problèmes de reproductibilité que nous avons évoqués dans le paragraphe II.2.3., ont conduit à l'élaboration de trois films de morphologie globale $\{111\}\{100\}\langle 111\rangle$, et d'un film de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 110\rangle$.

Les paramètres théoriques de ces films, déduits de l'évaluation du paramètre de croissance α^p , sont rassemblés dans le tableau IV.7. Pour les quatre échantillons, l'orientation cristallographique du substrat a été modifiée afin d'observer un éventuel effet sur la formation

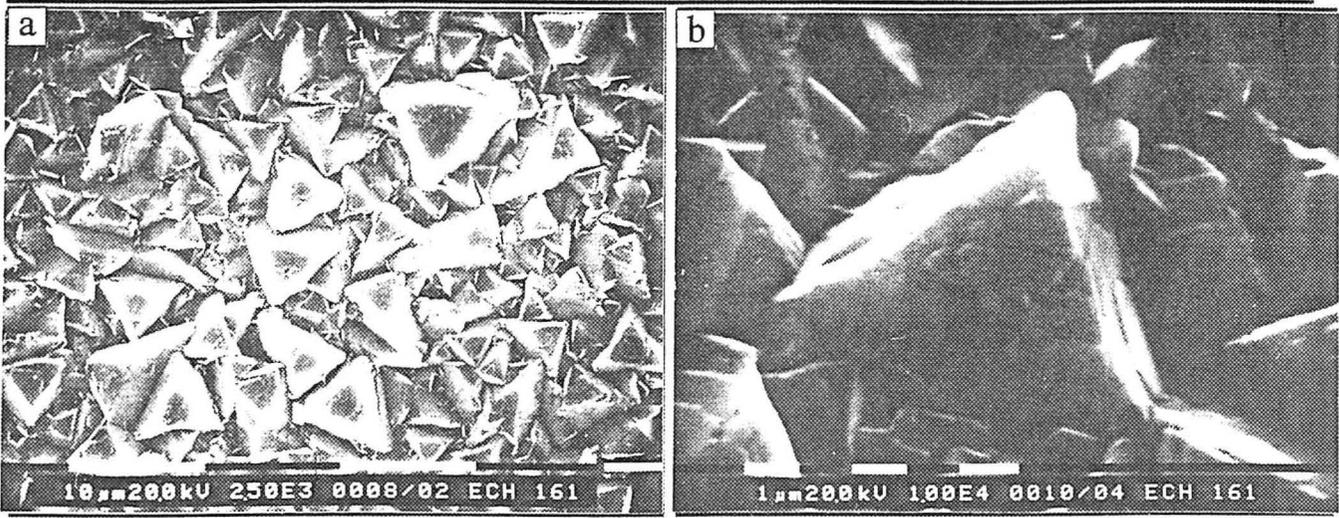


Figure IV.47. : échantillon n°46
Topographie (MEB) de la zone centrale du film sans tilt. a : vue globale, b : détails de cristaux.

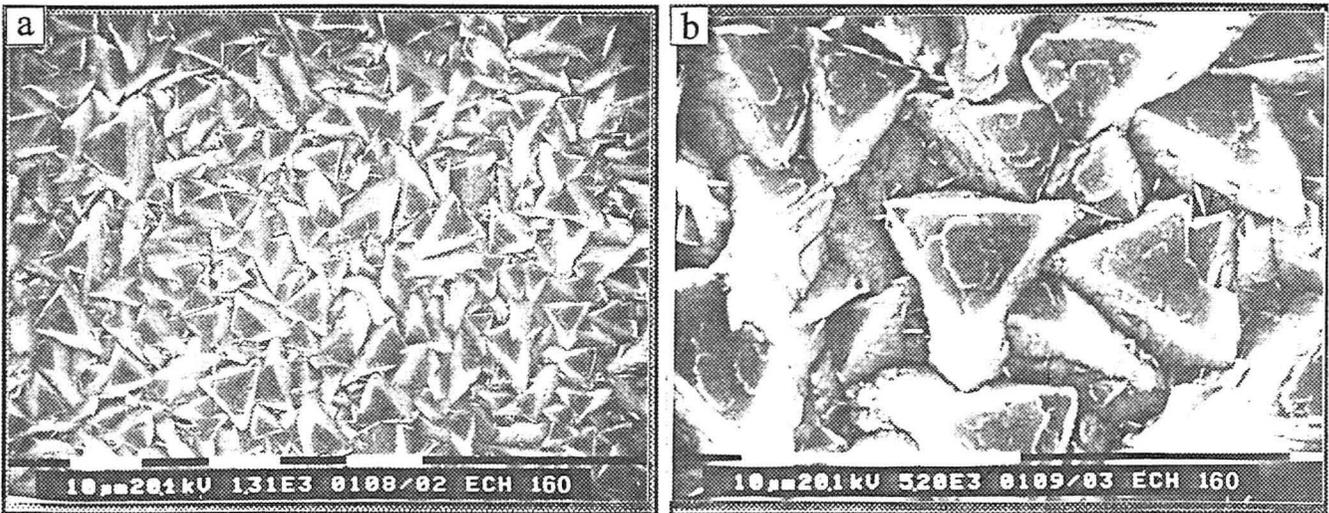


Figure IV.48. : échantillon n°47
Topographie (MEB) de la zone centrale du film sans tilt. a : vue globale, b : détails de cristaux.

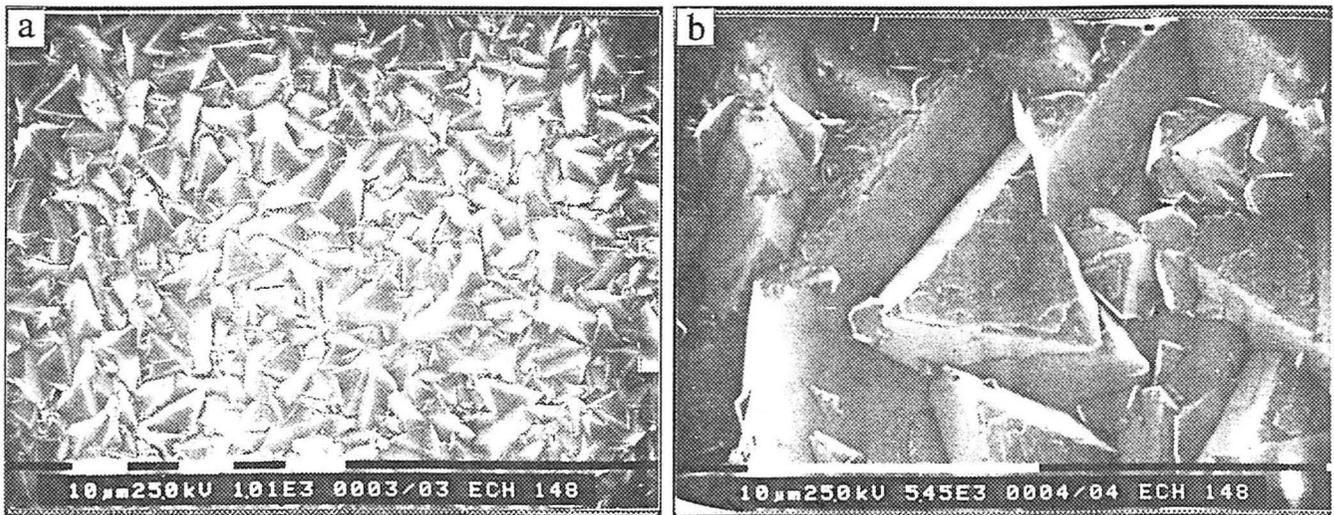


Figure IV.49. : échantillon n°48
Topographie (MEB) de la zone centrale du film sans tilt. a : vue globale, b : détails de cristaux.

de l'axe de fibre. Leur prétraitement est identique à celui détaillé dans le paragraphe IV.4.4., et provoque la formation d'un film continu pour un temps de synthèse inférieur à une heure. On peut enfin noter que la synthèse de l'échantillon n°47 a été suivie d'un décapage *in situ* de la surface du film par un plasma micro-onde Ar/H₂ pendant environ dix minutes.

IV.4.5.2. Caractérisation morphologique

Les photos IV.47. à IV.49. reproduisent la topographie des films n°46 à n°48 élaborés avec un paramètre de croissance α^P proche de 1. Les observations réalisées à faible grandissement (figures IV.47a à IV.49a) confirment la formation de films de morphologie globale $\{111\}\{100\}\langle 111\rangle$, où des faces $\{111\}$ triangulaires apparaissent approximativement parallèles au plan moyen du film. Cette morphologie globale, imposée par les conditions d'élaboration, ne semble donc pas être affectée par la variation de l'orientation cristallographique des substrats employés. On peut noter que dans les trois cas, il existe une proportion de cristaux ne possédant pas l'orientation préférentielle $\langle 111\rangle$. Cette proportion est qualitativement identique pour les deux premiers échantillons (n°46 et n°47), mais semble plus faible pour l'échantillon n°48 (figure IV.49a). Une telle évolution est en accord avec les variations du paramètre de croissance théorique α^P , qui est approximativement le même pour les échantillons n°46 et n°47, mais augmente de façon sensible pour l'échantillon n°48.

Les photos IV.47b à IV.49b, réalisées à plus fort grandissement, mettent en évidence la microtopographie des faces cristallines pour les trois premiers échantillons. Les faces $\{111\}$ apparaissent très rugueuses, et semblent constituées d'une superposition anarchique de couches fragmentées qui ne recouvrent pas la totalité de la face cristalline. Cette rugosité est probablement liée au mode de croissance par îlots décrit par Nakamura et al.⁽¹²⁾, où les faces $\{111\}$ sont le siège d'une germination multiple (se reporter à la figure IV.3.). La rugosité des faces $\{100\}$, généralement moins prononcée que les faces $\{111\}$, peut néanmoins apparaître de façon plus nette si la surface du film est soumise à un décapage par plasma micro-onde Ar/H₂ plus long que celui défini dans la procédure d'arrêt des synthèses (voir paragraphe II.1.3.2.). Dans le cas de l'échantillon n°47, ce décapage a été réalisé pendant dix à quinze minutes, et semble révéler la présence de paliers bien ordonnés où chaque couche n'est recouverte que d'une seule autre couche d'orientation bien définie. Nakamura et al.⁽¹²⁾ ont également observé ce mode de croissance, et indiquent que chaque face $\{100\}$ est le siège d'une germination bidimensionnelle unique, qui exclut la présence de plusieurs îlots sur une même face. Ces mécanismes sont en accord avec les observations microstructurales réalisées par microscopie électronique à transmission, où les volumes fautés sont issus de la croissance des faces $\{111\}$. Ainsi, la rugosité des faces cristallines est le reflet morphologique à une échelle micrométrique, des mécanismes microstructuraux d'épaississement des faces à l'échelle atomique, c'est-à-dire la formation ou non de défauts structuraux. L'observation attentive des photos IV.47b et IV.49b

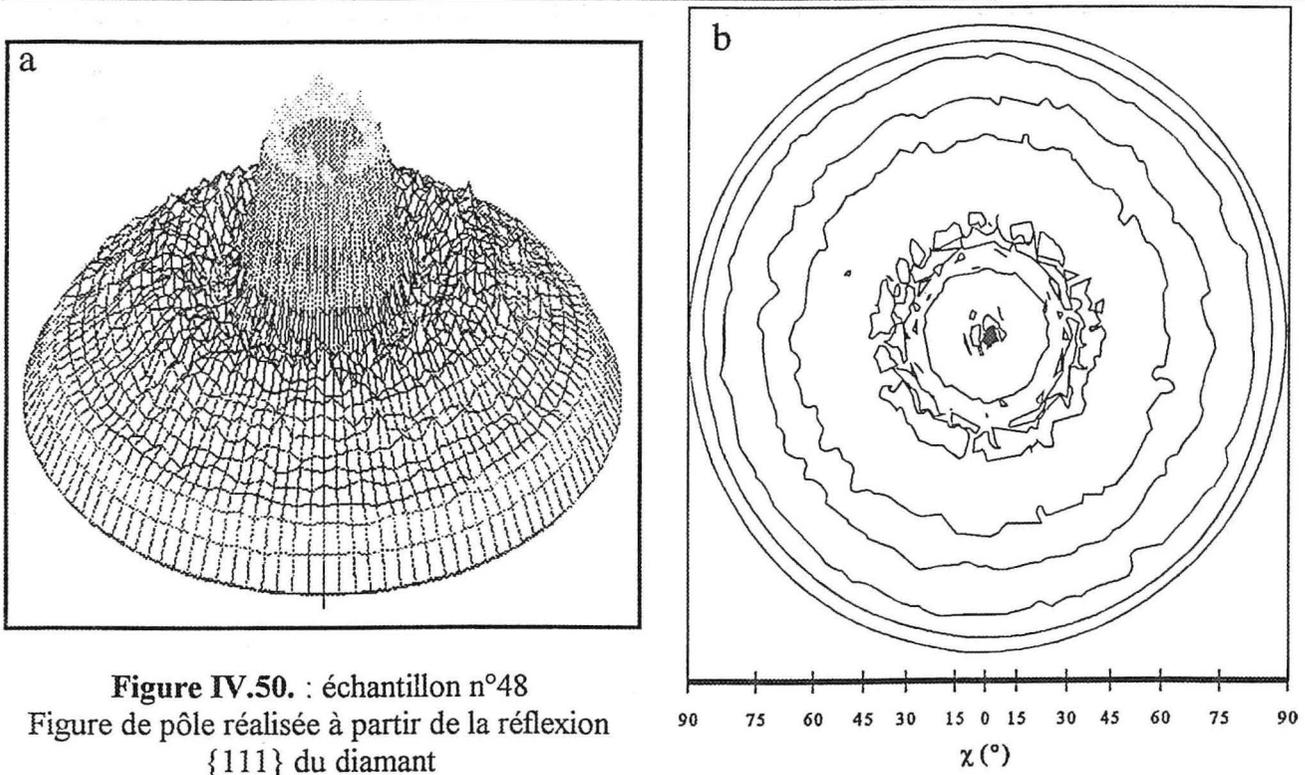


Figure IV.50. : échantillon n°48
 Figure de pôle réalisée à partir de la réflexion {111} du diamant
 a : élévation 45° b : élévation 90°

| | |
|--------------------------|-----------------|
| n° échantillon | 48 |
| χ (°) | $18 \pm 1,5$ |
| ϕ_{111}^{exp} | $18 \pm 1,5$ |
| $\vec{d}_{v\ max}^{exp}$ | [11 26 20] |
| α^f | $1,24 \pm 0,02$ |

Tableau IV.8.

Paramètres expérimentaux de l'échantillon n°48, déduits de la figure de pôle figure IV.50b.

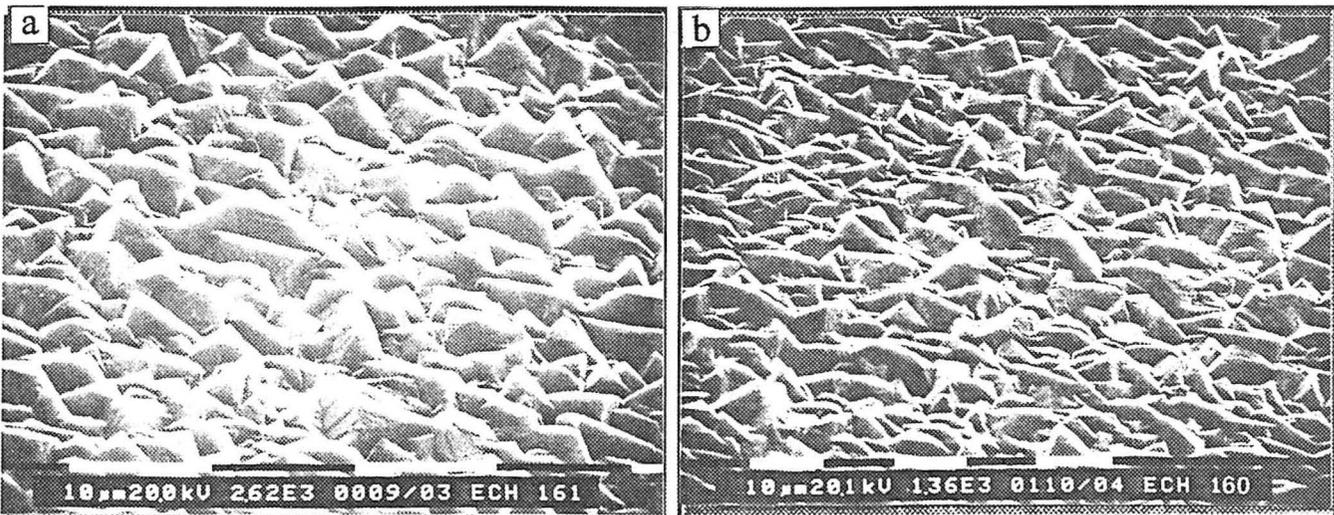


Figure IV.51.

Topographies (MEB) des zones centrales avec fort tilt (60°)
 a : échantillon n°46 b : échantillon n°47.

relatives aux échantillons soumis au décapage moins intense, permet de distinguer la microrugosité des faces $\{100\}$.

IV.4.5.3. Caractérisation structurale par analyse de texture

Les figures IV.50. reproduisent la figure de pôle de l'échantillon n°48, obtenue à partir de la réflexion $\{111\}$ du diamant. Si l'on reprend les hypothèses énoncées dans le paragraphe IV.4.4.3. concernant l'analyse de texture, la figure de pôle est essentiellement représentative de l'orientation des cristaux constituant la surface. La présence d'une "couronne", visible sur la figure représentée avec une élévation de 45° (figure IV.50a), montre que la désorientation azimutale φ^{exp} prend une infinité de valeurs. L'angle polaire χ , correspondant au maximum d'intensité de la couronne, est égal à l'angle de désorientation expérimental ϕ_{111}^{exp} si l'on admet que l'axe de fibre est normal au plan moyen du film. Le tableau IV.8. reporte les différents paramètres expérimentaux déduits de l'angle polaire, et relatifs à l'échantillon n°48. L'angle ϕ_{111}^{exp} correspond à l'angle théorique ϕ_{111}^{th} reporté dans le tableau IV.7. L'intensité moyenne de la figure de pôle, pour des angles polaires supérieurs à 18° , est assez élevée si on la compare avec l'intensité de la figure de pôle IV.41. obtenue pour le film n°43 texturé $\langle 100 \rangle$. Cette augmentation peut être liée à une proportion plus importante de cristaux aléatoirement orientés, encore présents en surface. Cette dispersion d'orientation est probablement due à des variations du paramètre de croissance, qui peuvent être générées par des fluctuations locales de la température telles que nous les avons envisagées dans le paragraphe IV.4.4.2. Comme indiqué dans le tableau IV.7., si α^P varie de 0,04 autour de la valeur moyenne $\alpha^P = 1,19$, la désorientation théorique ϕ_{111}^{th} varie de trois degrés. Contrairement aux échantillons texturés $\langle 100 \rangle$, l'angle de désorientation théorique des films de morphologie globale $\{111\}\{100\}\langle 111 \rangle$ varie de façon importante quand α^P est légèrement modifié. Les photos IV.51a et IV.51b, réalisées avec une inclinaison importante, correspondent respectivement à la topographie des films n°46 et n°47. La profondeur de champ du MEB permet d'apprécier la dispersion d'orientation des cristaux de surface due aux fluctuations locales de température.

Comme dans le cas des échantillons texturés $\langle 100 \rangle$, on peut assister à une modification de la morphologie globale du film due au gradient de température toujours présent sur l'échantillon. L'échantillon n°49 correspond à une synthèse où la localisation moins homogène du plasma a produit un léger gradient de température du centre (zone centrale) vers les pointes (zone externe) de l'échantillon. La photo IV.52a est représentative de la topographie de la zone centrale du film, où la morphologie globale, de type $\{100\}\{111\}\langle 110 \rangle$, est conforme aux paramètres théoriques reportés dans le tableau IV.7. La surface du film de cette zone est essentiellement composée de cuboctaèdres, dont un sommet est pratiquement normal au plan du dépôt. La photo IV.52b correspond à la topographie du film pour la zone externe, où la température est légèrement plus élevée. On observe une modification de la morphologie

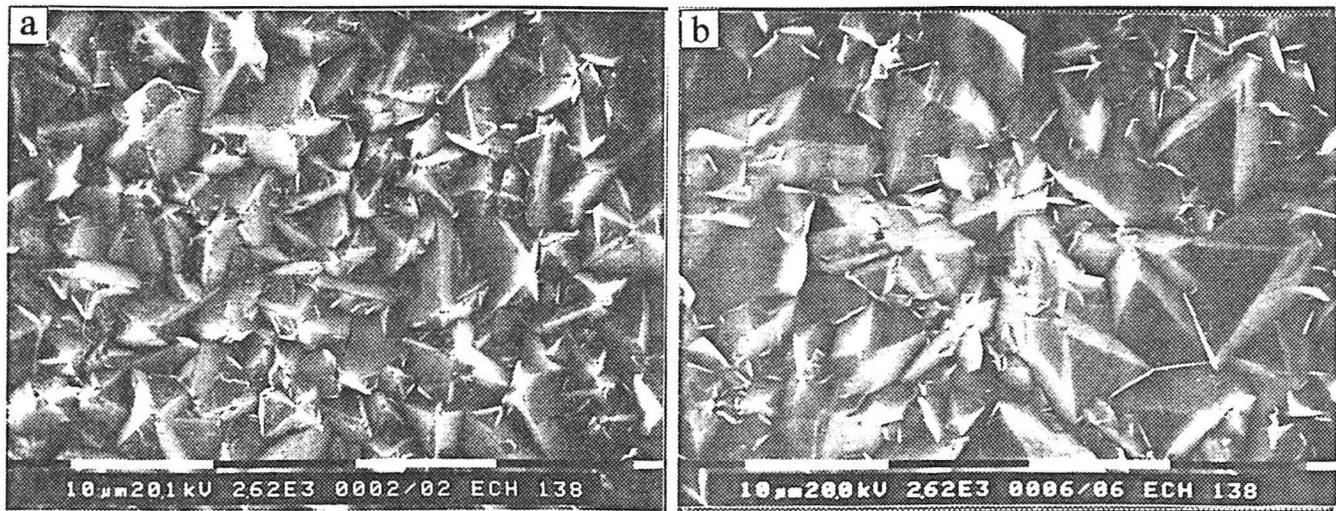


Figure IV.52. : échantillon n°49
Topographies (MEB) des zones centrale et externe sans tilt (60°)
a : zone centrale b : zone externe.

globale, avec un nombre important de cristaux possédant une orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$. De ce fait, l'obtention d'une morphologie globale limite $\{111\}\langle 111 \rangle$ par une augmentation légère de α^P , sera difficilement envisageable car le vecteur $\vec{d}_{v \max}$ varie très rapidement lorsque le rapport des surfaces $R_{\square/\square+\Delta}$ diminue. Autrement dit, l'augmentation de la surface des faces $\{111\}$ aux dépens des faces $\{100\}$, s'accompagne inévitablement d'une inclinaison prononcée des faces $\{111\}$ ne permettant pas la conservation d'un axe de fibre proche de $\langle 111 \rangle$.

IV.4.5.4. Conclusions

Des films de morphologie globale $\{111\}\{100\}\langle 111 \rangle$ peuvent être obtenus en choisissant des conditions d'élaboration conduisant à un paramètre de croissance α^P proche de l'unité. L'observation détaillée de la microtopographie des faces $\{111\}$ révèle une rugosité très importante, liée au mode de croissance de ces faces qui engendre des défauts structuraux. La microtopographie des faces $\{100\}$, généralement plus discrète, est constituée de paliers ordonnés sur ces faces, et est représentative d'un mode de croissance *couche par couche*, qui limite la formation de défauts. L'analyse de texture par diffraction des rayons X montre que le paramètre de croissance théorique α^P est en accord avec le paramètre expérimental α^f si l'on tient compte de leur incertitude respective. Cependant, de la même façon que pour le film texturé $\langle 100 \rangle$ (échantillon n°43), on note que α^f est légèrement supérieur à α^P . Les différentes observations topographiques révèlent une dispersion de l'orientation des cristaux de surface, qui est probablement due aux variations importantes de ϕ_{111}^{th} lorsque α^P est modifié. Ces variations peuvent être locales auquel cas on observe des désorientations entre cristaux voisins, mais des hétérogénéités plus conséquentes du plasma au niveau de l'échantillon peuvent conduire à une modification de la morphologie globale.

IV.5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les études de caractérisation des films élaborés sous plasma hétérogène ont mis en évidence les grandes variations de la qualité globale du diamant CVD, en fonction des principales conditions d'élaboration que sont la température du substrat et la teneur en méthane. La caractérisation chimique par spectroscopie Raman, a souligné les effets néfastes de températures trop élevées présentes au niveau des points de localisation de la décharge. Parallèlement, la caractérisation microstructurale de ces films peu épais (épaisseur comprise entre 1 et 5 μm), nous ont permis de répertorier un certain nombre de défauts structuraux, et de décrire de façon précise la structure des particules multimaclées dont nous avons étudié l'évolution morphologique dans le chapitre III.

L'optimisation du réacteur, et en particulier la localisation homogène de la décharge sur le porte-substrat, a diminué de façon sensible les gradients de densité de plasma et de température présents sur les substrats. De plus, la possibilité de réaliser des synthèses de longue durée a conduit à

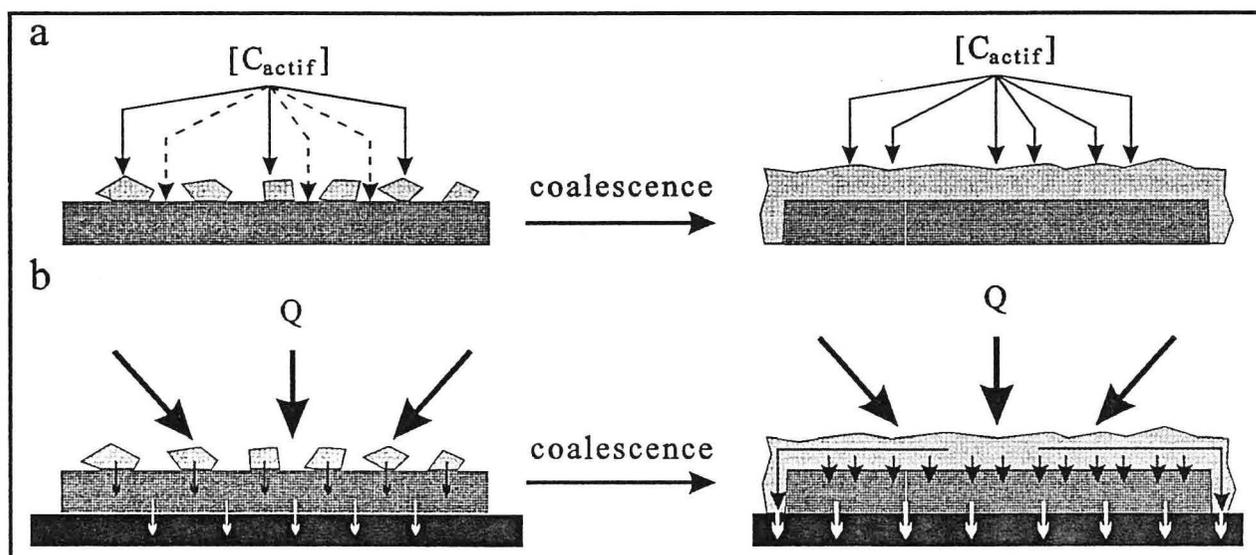


Figure IV.53.

Processus physiques associés à l'augmentation de α au moment de la coalescence

a : augmentation de la teneur en espèces actives carbonées

b : diminution de la température.

l'élaboration de films épais (épaisseur comprise entre 5 et 40 μm), dont nous avons confirmé le mode de croissance selon le modèle d'évolution sélective décrit par Van der Drift⁽¹⁾. Une description quantitative de ce modèle, déduit de l'évolution morphométrique des particules isolées, nous a permis de prédire la formation d'une texture dont l'axe de fibre est normal au plan du film, et de préciser la topographie en fonction des conditions d'élaboration. Ces deux aspects, qui définissent la morphologie globale d'un film, conditionnent la densité et la répartition des défauts structuraux puisque ceux-ci ne se forment que selon les plans $\{111\}$ du diamant.

L'utilisation de valeurs proches de l'unité ($1,13 \leq \alpha^P \leq 1,20$) et proches de trois ($2,06 \leq \alpha^P \leq 2,23$) dans notre réacteur, ont permis d'élaborer des films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ et $\{111\}\{100\}\langle 111 \rangle$, où les faces majoritaires en surface sont approximativement parallèles au plan moyen du film. Les analyses de texture montrent que le paramètre de croissance α^f , associé réellement au film, est proche de la valeur théorique α^P déduite de l'étude morphométrique des particules isolées. On peut néanmoins remarquer que le paramètre expérimental α^f semble toujours supérieur au paramètre théorique α^P . Dans le cas des films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$, l'augmentation de α^f ne fait que renforcer la texture $\langle 100 \rangle$, alors qu'elle limite l'obtention des films de morphologie globale $\{111\}\{100\}\langle 111 \rangle$. On peut tenter d'associer ces écarts, à la perturbation de processus physiques au moment de l'étape de coalescence. La figure IV.53 illustre les deux mécanismes qui sont susceptibles de modifier le paramètre de croissance.

Comme nous l'avons observé dans le paragraphe III.3.2., une élévation du paramètre de croissance peut être associée à une augmentation de la teneur en hydrocarbure introduit dans le mélange plasmagène. Bien que la nature exacte des espèces carbonées actives formées dans la décharge ne soit pas connue, on peut penser que leur concentration, notée globalement $[C_{\text{actif}}]$, est proportionnelle à la teneur en méthane. De ce fait, l'élévation du paramètre de croissance est qualitativement proportionnelle à $[C_{\text{actif}}]$. On peut imaginer une variation de cette teneur lors de l'étape de coalescence des cristaux de diamant (voir figure IV.53a). Avant coalescence, la teneur $[C_{\text{actif}}]$ assure la croissance des cristaux de diamant, mais participe également à la carburation du substrat de silicium. Après coalescence, le substrat n'est plus exposé au plasma, et la quantité d'espèces carbonées actives est intégralement utilisée pour la croissance du diamant. En conséquence, l'étape de coalescence induit une élévation de la teneur en espèces carbonées, qui peut conduire à une augmentation du paramètre de croissance.

Une diminution de la température du dépôt provoque également une élévation du paramètre de croissance (voir paragraphe III.3.2.). Cette diminution peut être envisagée lors de l'étape de coalescence (figure IV.53b). Avant coalescence, le flux de chaleur Q apporté par le plasma, est dissipé par le substrat au niveau du contact substrat/porte-substrat. Par la suite, la formation d'un film, qui se produit sur la totalité de la surface du substrat exposé au plasma, permet une dissipation latérale du flux de chaleur. Cette dissipation supplémentaire est probablement très efficace, compte tenu de la bonne conductivité thermique du diamant, et grâce à la formation de contacts directs entre

le film de diamant et le porte-substrat (voir figure). On peut d'ailleurs observer la formation d'un film de diamant sur la face non exposée du substrat, qui améliore encore le contact substrat/porte-substrat.

Les effets cumulés d'une augmentation de la teneur en espèces actives carbonées, et d'une diminution de la température du dépôt, peuvent participer à une élévation sensible du paramètre de croissance au moment de la coalescence des cristaux. Celle-ci se traduira en fin d'élaboration, par une valeur de α^f supérieure au paramètre théorique α^p .

La quantification de la direction de plus grande vitesse de croissance $\vec{d}_{v\max}$ nous a permis de montrer que les variations de la morphologie globale ne sont pas identiques pour les deux types de films texturés. Ainsi, une variation limitée du paramètre de croissance, modifie peu la désorientation ϕ_{001}^{th} pour les films texturés $\langle 100 \rangle$, alors que cette même variation provoque une modification importante de la désorientation ϕ_{111}^{th} dans le cas des films texturés $\langle 111 \rangle$. Par conséquent, des gradients de densité de plasma ne produiront pas d'écarts importants de désorientation pour les films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$, alors que l'on pourra observer un changement de morphologie globale dans le cas des films où la texture est proche de $\langle 111 \rangle$.

Les premières caractérisations microstructurales, réalisées sur des films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$, ont confirmé que la densité et la répartition des défauts structuraux dépendaient dans une large mesure, de la nature des faces cristallines exposées au plasma. La possibilité d'obtenir des films de morphologie globale limite $\{100\}\langle 100 \rangle$, doit donc permettre de limiter au maximum la quantité de ces défauts. Cette amélioration est théoriquement envisageable pour des films de morphologie globale $\{100\}\langle 111 \rangle$, mais l'augmentation systématique du paramètre de croissance durant l'épaississement du film, rend impossible l'obtention d'une texture parfaite $\langle 111 \rangle$ ne présentant pas de faces $\{111\}$. Des caractérisations plus importantes de ces films sont actuellement menées dans le cadre de la thèse de N. Bozzolo, en particulier pour des morphologies globales intermédiaires à celles présentées ici, afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle les films de morphologie globale $\{100\}\langle 100 \rangle$ présentent le moins de défauts structuraux.

Les évolutions de l'axe de fibre en fonction des conditions d'élaboration, qui sont prédites dans le cadre du modèle d'évolution sélective, ont été expérimentalement vérifiées. Ainsi, l'élaboration de films de morphologie globale $\{100\}\{111\}\langle 100 \rangle$ est facilitée grâce à la constance de l'axe de fibre, même lorsque l'échantillon est soumis à un gradient thermique limité.

Compte tenu du mode de germination et de croissance du diamant CVD sur substrat non-diamant, les films texturés présentés dans cette étude comportent une zone très perturbée dont l'épaisseur correspond à l'étape de formation de l'axe de fibre. Ce volume qui contient probablement une densité de défauts structuraux très importante, pourra difficilement être éliminé, mais pourra éventuellement

être réduit grâce à une augmentation de la densité de germes par un prétraitement du substrat plus performant. Le modèle d'évolution sélective n'imposant pas une sélection des cristaux selon l'angle d'azimut φ , la jonction des cristaux génère des joints de grains de désorientation quelconque, dont la structure ne peut être contrôlée.

Une solution à ces problèmes consiste en une recherche de l'hétéroépitaxie diamant/ β -SiC/silicium, telle qu'elle a été récemment envisagée dans la littérature (voir paragraphe IV.1.5.). Cet objectif, qui constitue actuellement l'un des axes principaux de recherche au laboratoire, nécessite un contrôle rigoureux de la croissance épitaxiale de la couche de carbure sur le silicium, puis de la germination et croissance des cristaux de diamant en relation d'épitaxie avec le carbure sous-jacent. Ces différents aspects nécessitent la modification du réacteur, et exigeront une connaissance approfondie de la surface des substrats.

Références bibliographiques

- [1] **A. Van der Drift**
"Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers"
Philips Research Reports, Vol.22 p.267-288 (1967)
- [2] **K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi**
"Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition : morphology and growth of diamond films"
Physical Review B, Vol.38 n°6 p.4067-4084 (1988)
- [3] **D.J. Pickrell, W. Zhu, A.R. Badzian, R.E. Newnham, R. Messier**
"Near-interface characterization of diamond films on silica and silicon"
Journal of Materials Research, Vol.6 n°6 p.1264-1277 (1991)
- [4] **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 films"
Surface and Coatings Technology, Vol.39/40 p.199-210 (1989)
- [5] **Y. Ohsawa, Y. Tamou, N. Kikuchi, K. Hiraga, T. Oku**
"TEM observations of diamond films produced by hot filament thermal CVD"
Journal of Materials Science, Vol.26 p.3748-3752 (1991)
- [6] **P.J. Fallon, L.M. Brown**
"Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1004-1011 (1993)
- [7] **B.E. Williams, J.T. Glass**
"Characterization of diamond thin films : diamond phase identification, surface morphology, and defect structures"
Journal of Materials Research, Vol.4 n°2 p.373-384 (1989)
- [8] **K. Kobashi, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kumagai, A. Nakaue**
"(110)-oriented diamond films synthesized by microwave chemical-vapor deposition"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2469-2482 (1990)
- [9] **Y.J. Baik, K.Y. Eun**
"Texture formation of diamond film synthesized in the C-H-O system"
Thin Solid Films, Vol.214 p.123-131 (1992)

- [10] **A.V. Hetherington, C.J.H. Wort, P. Southworth**
"Crystalline perfection of chemical vapor deposited diamond films"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°8 p.1591-1594 (1990)
- [11] **K. Hirabayashi**
"Surface microstructures of diamond crystals synthesized in the H₂-CH₄-O₂ system"
 Journal of Applied Physics, Vol.72 n°9 p.4083-4087 (1992)
- [12] **T. Nakamura, H. Itoh, H. Iwahara**
"Surface topographical variation of single-crystalline diamond grown in CO-H₂ plasma"
 Journal of Materials Science, Vol.27 p.5745-5750 (1992)
- [13] **R.E. Clausing, L. Heatherly, L.L. Horton, E.D. Specht, G.M. Begun, Z.L. Wang**
"Textures and morphology of chemical vapor deposited (CVD) diamond"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.411-415 (1992)
- [14] **Y. Moriyoshi, S. Komatsu, T. Ishigaki, N. Setaka**
"Structural defects of a diamond film"
 Solid State Ionics, Vol.49 p.175-181 (1991)
- [15] **W. Zhu, A.R. Badzian, R. Messier**
"Structural imperfections in CVD diamond films"
 Journal of Materials Research, Vol.4 n°3 p.659-663 (1989)
- [16] **A.B. Harker, J.F. De Natale**
"Temperature and reactive etching effects on the microstructure of microwave plasma deposited diamond films"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°4 p.818-823 (1990)
- [17] **J. Narayan**
"Dislocations, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films : atomic structure and properties"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2414-2423 (1990)
- [18] **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, Vol.65 n°3 p.657-664 (1992)
- [19] **W. Luyten, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J.L. Collins**
"Electron microscopy study of defects in synthetic diamond layers"
 Philosophical Magazine A, Vol.66 n°6 p.899-915 (1992)
- [20] **J. Narayan, A.R. Srivatsa, K.V. Ravi**
"Mechanism of formation of <110> oriented fivefold microcrystallites in diamond films"
 Applied Physics Letters, Vol.54 n°17 p.1659-1661 (1989)

- [21] **D. Shechtman, J.L. Hutchison, L.H. Robins, E.N. Farabaugh, A. Feldman**
 "Growth defects in diamond films"
 Journal of Materials Research, Vol.8 n°3 p.473-479 (1993)
- [22] **D. Shechtman, A. Feldman, M.D. Vaudin, J.L. Hutchison**
 "Moire fringe images of twin boundaries in chemical vapor deposited diamond"
 Applied Physics Letters, Vol.52 n°5 p.487-489 (1993)
- [23] **W. Marciniak, K. Fabisiak, S. Orzeszko, F. Rozploch**
 "Observation of twinning in diamond CVD films"
 Journal of Crystal Growth, Vol.123 p.587-593 (1992)
- [24] **B.E. Williams, H.S. Kong, J.T. Glass**
 "Electron microscopy of vapor phase deposited diamond"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°4 p.801-810 (1990)
- [25] **S. Matsumoto, Y. Matsui**
 "Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase"
 Journal of Materials Science, Vol.18 p.1785-1793 (1983)
- [26] **P. Wurzinger, M. Joksch, P. Pongratz**
 "Defects in polycrystalline CVD diamond layers analyzed with the TEM"
 8th Conference on Microscopy of Semiconductor Materials, Oxford (April 1993)
- [27] **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, Vol.5 n°7 p.1480-1489 (1990)
- [28] **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"
 Application of Diamond Films and Related Materials, p.489-494
 Elsevier Science Publishers B. V. (1991)
- [29] **C. Wild, N. Herres, P. Koidl**
 "Texture formation in polycrystalline diamond films"
 Journal of Applied Physics, Vol.68 n°3 p.973-978 (1990)
- [30] **C. Wild, P. Koidl, W.Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, R. Locher, R. Samlenski
 R. Brenn**
 "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.158-168 (1993)
- [31] **M.W. Geis**
 "Device quality diamond substrates"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.684-687 (1992)

- [32] **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, p.611, Plenum Press, New York (1991)
- [33] **W.Müller-Sebert, C. Wild, P. Koidl, N. Herres, J. Wagner, T. Eckermann**
"Polycrystalline diamond for optical thin films"
Materials Science and Engineering, Vol.B11 p.173-178 (1992)
- [34] **E.D. Specht, R.E. Clausing, L. Heatherly**
"Measurement of crystalline strain and orientation in diamond films grown by chemical vapor deposition"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2351-2355 (1990)
- [35] **X. Jiang, C.P. Klages**
"Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1112-1113 (1993)
- [36] **B.R. Stoner, J.T. Glass**
"Textured diamond growth on (100) β -SiC via microwave plasma chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.60 n°6 p.698-700 (1992)
- [37] **W. Zhu, X.H. Wang, B.R. Stoner, G.H.M. Ma, H.S. Kong, M.W.H. Braun, J.T. Glass**
"Diamond and β -SiC heteroepitaxial interfaces : a theoretical and experimental study"
Physical Review B, Vol.47 n°11 p.6529-6542 (1993)
- [38] **B.R. Stoner, G.H.M. 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, Vol.2 p.142-146 (1993)
- [39] **B.R. Stoner, G.H.M. Ma, S.D. Wolter, J.T. Glass**
"Characterization of bias-enhanced nucleation of diamond on silicon by in vacuo surface analysis and transmission electron microscopy"
Physical Review B, Vol.45 n°19 p.11067-11083 (1992)
- [40] **S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto**
"Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor diposition"
Applied Physics Letters, Vol.58 n°10 p.1036-1038 (1991)
- [41] **S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis, D.F. Buhaenko, C.E. Jenkins
P. Soutworth**
"Textured growth of diamond on silicon via in situ carburization and bias-enhanced nucleation"
Applied Physics Letters, Vol.62 n°11 p.1215-1217 (1993)

- [42] **B.R. Stoner, S.R. Sahaida, D.M. Malta, A. Sowers, R.J. Nemanich**
"Heteroepitaxial nucleation and growth of highly oriented diamond films on silicon via in situ carburization and bias-enhanced nucleation"
Second International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials, MYU Tokyo (1993)
- [43] **M. Rösler, R. Zachai, H.J. Füber, X. Jiang, C.P. Klages**
"Structural properties of heteroepitaxial diamond on silicon"
Second International Conference on the Applications of Diamond Films and Related Materials, MYU Tokyo (1993)
- [44] **J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, Y.H. Wong, J.A. Herb, C.F. Gardinier**
"Thermal conductivity and the microstructure of state-of-the-art chemical vapor-deposited (CVD) diamond"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1059-1063 (1993)

CONCLUSION GENERALE

Les différents résultats théoriques et expérimentaux reportés dans ce mémoire, fournissent un certain nombre de réponses aux interrogations que nous nous sommes posées durant ces quatre années d'étude, et comme nous l'espérons, contribueront à la réalisation de films de diamant réellement compatibles avec les nombreuses applications optiques et électroniques.

L'aptitude du réacteur à produire du diamant CVD a été démontrée. Sa conception au niveau du laboratoire a permis et facilité la plupart des modifications, qui ont conduit à une optimisation du procédé. On peut dresser une liste précise des paramètres qui ont conditionné l'élaboration de diamant dans ce réacteur :

- Formation bien localisée et reproductible d'une décharge lumineuse
- Positionnement du substrat dans la décharge
- Contrôle partiel des gradients de température et d'hétérogénéité du plasma
- Contrôle de la nature du mélange gazeux plasmagène
- Contrôle de la nature et de l'état de surface des substrats

Les trois premiers aspects sont des problèmes typiquement liés à la spécificité d'un réacteur, et dans notre cas, ces conditions ont été atteintes par une série d'essais exploratoires. Ceux-ci nous ont permis de définir des procédures précises de mise en route des élaborations, de concevoir un ensemble porte-substrat/substrat adapté, mais ont imposé des limitations qui nous ont conduits à fixer certains paramètres tels que la pression totale ou le débit total. Dans tous les cas, l'expérience acquise par l'expérimentateur est primordiale, et conditionne souvent la réussite et la reproductibilité des élaborations.

Les trois derniers aspects permettent de déterminer le domaine d'utilisation du réacteur pour un substrat donné et compte tenu des limitations précitées. Afin de connaître ce domaine, nous avons précisé les relations entre les conditions d'élaboration et qualité globale des films, en passant par l'étude de la croissance des cristaux de diamant.

Dans un premier temps, nous avons quantitativement relié la géométrie des particules, caractérisées par le paramètre de croissance α , aux conditions d'élaboration. Par la suite, nous avons précisé le mode de croissance des films de diamant, en complétant le modèle d'évolution sélective qui guide l'épaississement des films de diamant CVD. La prise en compte du paramètre de croissance α dans ce modèle, nous a permis de confirmer la formation d'un axe de fibre normal au plan des films,

et de prévoir précisément leur morphologie globale en fonction des conditions d'élaboration accessibles sur le réacteur. Ces prévisions théoriques, qui n'ont pas été reportées à notre connaissance, peuvent être résumées par les points suivants :

- Difficulté d'obtention des films texturés $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$
- Facilité d'obtention des films texturés $\langle 110 \rangle$
- Instabilité de la texture $\langle 111 \rangle$
- Stabilité de la texture $\langle 100 \rangle$

Les conditions limites de température et de teneur en méthane, nécessaires à l'élaboration de films texturés $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, font qu'ils sont plus délicats à élaborer qu'un film texturé $\langle 110 \rangle$, obtenu pour des conditions d'élaboration standards. Conformément au modèle développé dans notre étude, une faible variation des conditions d'élaboration modifie sensiblement la texture $\langle 111 \rangle$, alors qu'elle n'aura que peu d'effet sur un film texturé $\langle 100 \rangle$.

Les caractérisations morphologiques, réalisées sur les films texturés précités, confirment ces prévisions. Les analyses de texture réalisées par diffraction des rayons X, montrent que l'axe de fibre expérimental est sensiblement en accord avec l'axe de fibre théorique. Nous pouvons cependant constater une élévation du paramètre de croissance lors de l'étape de coalescence. Cet effet renforce la formation d'une texture $\langle 100 \rangle$, alors qu'au contraire, il peut empêcher la formation d'une texture $\langle 111 \rangle$.

Bien que partielles, les caractérisations microstructurales, réalisées par microscopie électronique à transmission, confirment que les défauts structuraux, tels que les macles et les fautes d'empilement, se forment exclusivement lors de l'épaississement des faces $\{111\}$. Cela conduit à une répartition hétérogène de ces défauts au sein des films texturés, qui exposent à leur surface, une proportion plus ou moins importante de faces $\{100\}$ et $\{111\}$ selon leur morphologie globale. On montre alors que les morphologies globales limites $\{100\}\langle 100 \rangle$ et $\{100\}\langle 111 \rangle$, doivent conduire à une quantité minimale de défauts structuraux. Cette dernière semble cependant difficile à obtenir pour les raisons évoquées précédemment.

Si l'objectif principal reste l'élaboration de films pratiquement monocristallins, les perspectives d'étude sont vastes et multiples du fait que certains aspects de la qualité globale des films de diamant n'ont été que partiellement abordés dans notre travail. Les paragraphes suivants constituent une liste non exhaustive des études pouvant sans nul doute, compléter nos travaux.

Le paramètre de croissance α est un paramètre microscopique qui traduit le rapport des vitesses d'avancement des faces $\{100\}$ et $\{111\}$. Il joue un rôle central dans le contrôle de la qualité globale des cristaux et films de diamant CVD. Dans notre étude, nous l'avons relié aux paramètres d'élaboration macroscopiques que sont la température du substrat et la teneur en méthane. Par contre, les paramètres physiques fondamentaux qui prennent place au niveau des faces cristallines du diamant, et qui dépendent des espèces actives créées dans la décharge, n'apparaissent pas directement dans cette relation. Une connaissance théorique plus approfondie de la réactivité des faces cristallines du diamant, ainsi qu'un diagnostic précis de la phase gazeuse activée, devraient permettre de définir un paramètre de croissance à l'échelle atomique fonction de données physiquement plus significatives, telles que le taux de dissociation du gaz, ou un rapport des vitesses de reconstruction des faces cristallines.

La minimisation des défauts structuraux, passe par une étude microstructurale systématique des films texturés en fonction de leur morphologie globale, et en particulier pour des films de morphologie globale $\{100\}\langle 100\rangle$. Il devient également nécessaire de caractériser la qualité chimique de ces films, et de déterminer la proportion de phases carbonées non-diamant qui sont susceptibles de détériorer certaines de leurs propriétés. Les facteurs qui modifient la proportion de ces phases sont probablement multiples. Ainsi, certains paramètres d'élaboration, tels que la pression totale ou le débit que nous avons délibérément fixés, ou plus simplement la composition du mélange gazeux, peuvent influencer sur la qualité chimique du diamant. La variation de ces paramètres conduira inévitablement à une modification des cinétiques de croissance des cristaux de diamant, qui nous contraindra à établir un nouveau domaine de fonctionnement du réacteur.

Les propriétés optiques des films de diamant sont, pour une grande part, conditionnées par la rugosité de la surface des dépôts. Celle-ci doit pouvoir être évaluée théoriquement à partir d'une description quantitative plus précise de la morphologie globale que nous avons esquissée dans notre travail. Parallèlement, des informations expérimentales peuvent être déduites d'observations par microscopie à force atomique (AFM), et également par des acquisitions plus fines des courbes pyrométriques présentant les oscillations caractéristiques de la croissance des films épais. Dans le premier cas, ce travail est en cours. Dans le second cas, le modèle interférentiel actuel, qui est un modèle "deux couches", doit être étendu à un modèle "trois couches", afin de pouvoir considérer la rugosité de surface comme un dioptre à part entière.

La formation de films texturés est une étape intermédiaire vers l'élaboration de films pratiquement monocristallins. Un des obstacles majeurs à leur obtention est la désorientation azimutale des cristaux que le modèle de croissance ne limite pas. Dans le cas de l'élaboration de diamant sur des substrats de silicium monocristallin, une solution consiste à contrôler l'hétéroépitaxie multiple Silicium/ β -SiC/Diamant. Ce processus nécessite une maîtrise de plusieurs étapes distinctes, dont un prétraitement *ex situ* très soigné des substrats, un contrôle de la carburation *in situ* du silicium, et

une germination très dense des cristaux de diamant sur le carbure sous-jacent. L'étude de ces différentes étapes est en cours au laboratoire.

D'une façon générale, l'amélioration ultérieure de la qualité globale des films de diamant MPCVD, nécessite un contrôle plus rigoureux des principaux paramètres d'élaboration, un développement des méthodes de caractérisation *in situ* comme le suivi pyrométrique ou le diagnostic plasma, et des caractérisations plus systématiques du matériau élaboré. Ces conditions seront prochainement réunies, avec l'achat récent d'un nouveau réacteur MPCVD, dont les performances sont prometteuses pour les études en cours et à venir.

ANNEXE 1

PROPRIETES DU DIAMANT

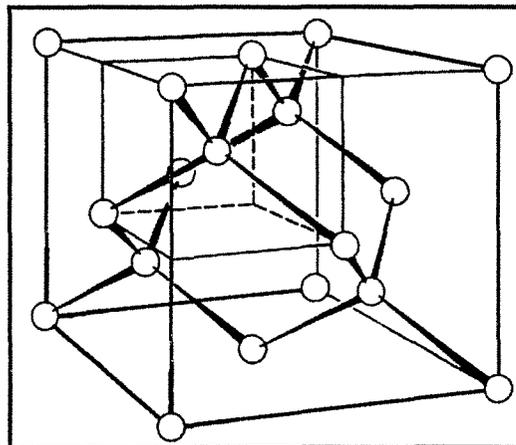


Figure 1.1.
maille élémentaire du diamant

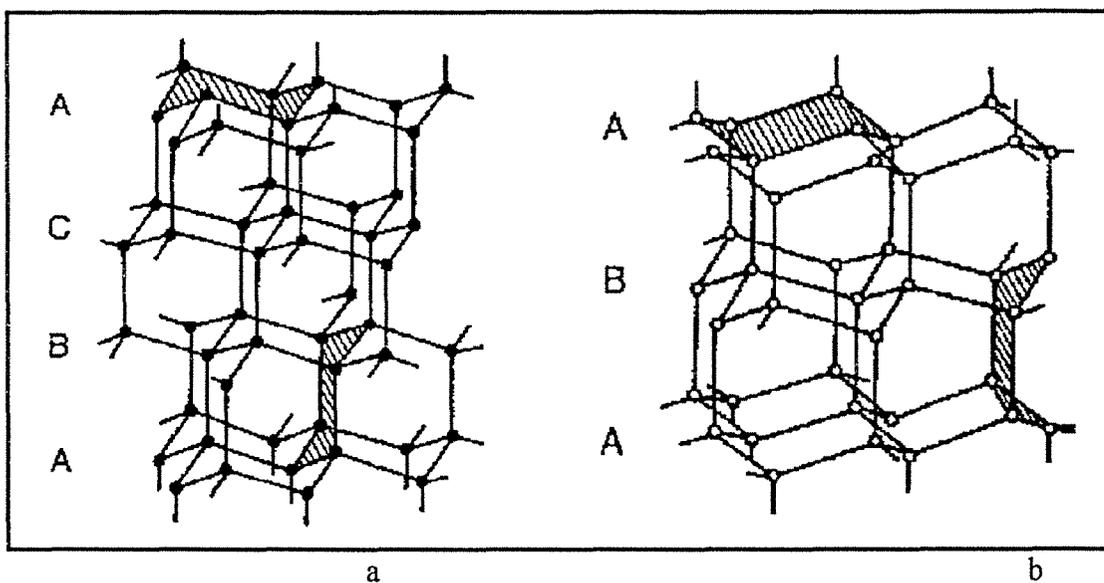


Figure 1.2.
représentation en strates du carbone en hybridation sp^3
a : séquence A,B,C du diamant b : séquence A,B,A de la lonsdaléite.

I. STRUCTURE

Le diamant est constitué d'un assemblage d'atomes de carbone en hybridation sp^3 , où chaque atome est lié à quatre atomes de carbone par des liaisons covalentes fortes σ . Cet assemblage tridimensionnel définit une maille cubique à faces centrées contenant huit atomes, dont quatre se placent aux centres de quatre petits cubes de volume égal au huitième de la maille élémentaire (voir figure 1.1.).

La saturation des liaisons impose un nombre de coordination faible (4) et apparemment, un faible facteur d'occupation de l'espace si l'on utilise le modèle métallique des sphères tangentes ($\approx 0,34$). En réalité, le facteur d'occupation est bien meilleur qu'il n'y paraît, car les liaisons covalentes sont en général bien plus fortes que les liaisons métalliques, et par conséquent les rayons de covalence sensiblement plus petits que les rayons métalliques.

L'association tridimensionnelle de carbone en hybridation sp^3 conduit, dans le cas du diamant, à un empilement de cycles hexacarbonés en configuration "chaise" définissant une suite de strates généralement symbolisées par la séquence A, B, C . Ces strates sont elles-mêmes reliées entre elles par des cycles en configuration "chaise" (figure 1.2a). Le diamant possède donc une structure de **type blende**.

On peut également représenter par ce procédé, une forme hexagonale du carbone en hybridation sp^3 appelée **lonsdaléite**. Cette structure, représentée figure 1.2b, est définie par la séquence A, B, A où les strates sont reliées entre elles par des cycles hexacarbonés en configuration "bateau". Cette forme hexagonale est de **type Wurtzite**.

Le tableau 1.1. résume les différentes caractéristiques structurales des deux formes précédemment décrites :

| Propriétés | Diamant | Lonsdaléite |
|--|--|--|
| Symétrie | cubique | hexagonale |
| Groupe d'espace | Fd3m | $P6_3/mmc$ |
| atomes/maille élémentaire | 8 | 4 |
| positions atomiques | $(0\ 0\ 0)$ $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ | $(0\ 0\ 0)$ $(0\ 0\ \frac{3}{8})$ $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2})$ $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{7}{8})$ |
| paramètre de maille (nm) | 0,3566 | a = 0,252 c = 0,412 |
| densité théorique ($g\cdot cm^{-3}$) | 3,515 | 3,520 |
| distance carbone-carbone (nm) | 0,1544 | 0,154 |

Tableau 1.1.
Caractéristiques structurales du diamant et de la lonsdaléite⁽¹⁾.

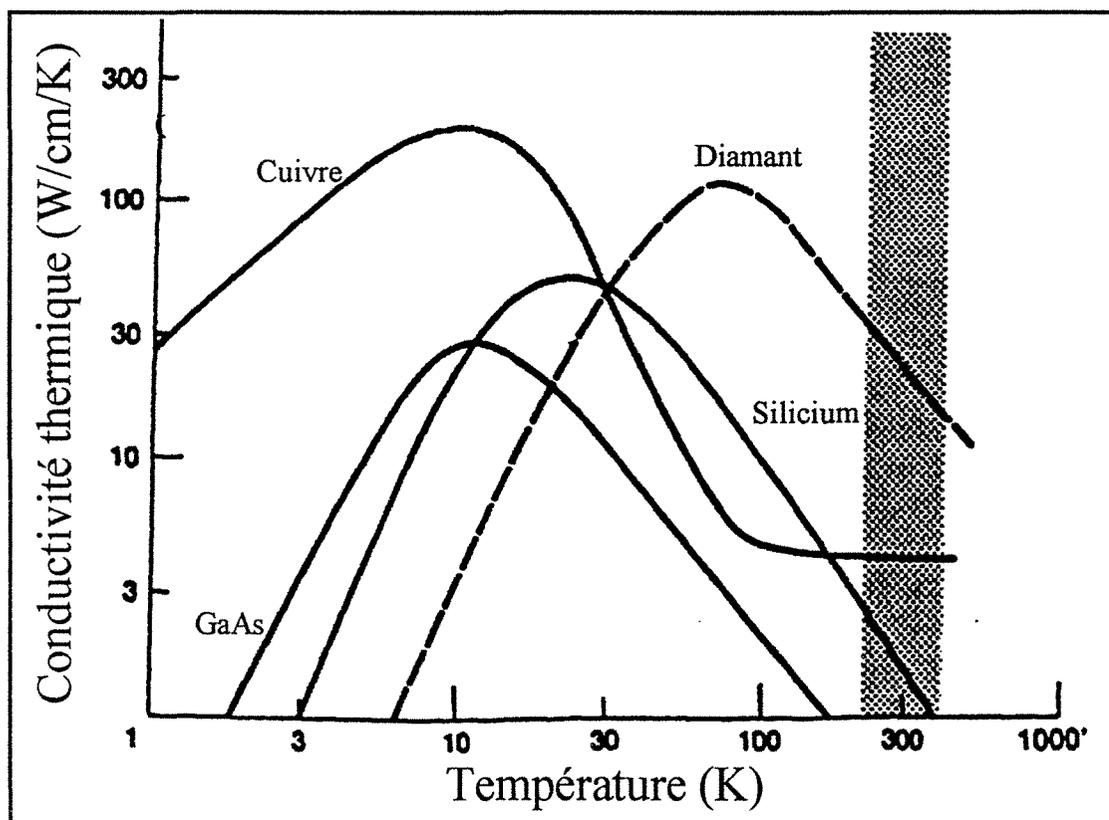


Figure 1.3.(2)

Evolution de la conductivité thermique du diamant (courbe pointillée), et de divers matériaux en fonction de la température.

II. PROPRIETES THERMIQUES

Le tableau 1.2. fournit les principales propriétés thermiques concernant le diamant, ainsi que les données thermodynamiques relatives à la transition graphite \leftrightarrow diamant.

On peut noter que la conductivité thermique, donnée ici à $T = 293$ K, dépend de la nature et de la teneur en dopant. Ainsi, pour le diamant naturel de type IIa (dopé à l'azote à une teneur inférieure ou égale à 0,1 at.%), la conductivité thermique est environ trois fois plus grande que pour le diamant de type Ia (dopé également à l'azote, mais à une teneur supérieure à 0,1 at.%). Indépendamment du dopage, on peut remarquer que la conductivité thermique du diamant, à température ambiante est quinze fois plus importante que le silicium, et cinq fois plus importante que le cuivre (se reporter à la figure 1.3.)

| Propriétés thermiques du diamant | |
|--|---------------|
| conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à 283 K | |
| type Ia | 6-10 |
| type IIa | 20-21 |
| coefficient de dilatation thermique linéaire ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) | |
| à 193 K | 0,4 |
| à 293 K | 0,8 |
| entre 400 K et 1200 K | 1,5 à 4,8 |
| température de Debye à $T > 600$ K (K) | 1880 |
| volume molaire V_{298}° ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) | 3,417 |
| capacité calorifique à pression constante C_p à 1800 K ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | 24,7 |
| capacité calorifique à volume constante C_v à 3000 K ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | 26,3 |
| énergie de liaison carbone-carbone (kJ.mol^{-1}) | 347 |
| Transition graphite \leftrightarrow diamant | |
| variation d'enthalpie standard ΔH_{298}° (J.mol^{-1}) | 1872 ± 75 |
| variation d'entropie standard ΔS_{298}° ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) | -3,22 |
| pression d'équilibre à 2000 K (Pa) | 64.10^8 |
| variation de volume à 2000 K ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$) | 1,4 |

Tableau 1.2.

propriétés thermiques du diamant, et thermodynamiques de la transition graphite \leftrightarrow diamant⁽¹⁾.

III. PROPRIETES MECANIQUES

A une température proche de l'ambiante, le diamant est le matériau le plus dur, et possède un faible coefficient de friction μ qui s'élève et tend vers 1 lorsque la surface du matériau est de plus en plus propre. Le coefficient μ et ses variations dépendent également de l'orientation cristallographique

du plan observé. Ainsi, on obtient une valeur isotrope de μ pour une face {111}, alors qu'une face {100} développe différentes valeurs de μ selon la direction étudiée.

Le clivage s'effectue selon les plans {111} du diamant, bien que les énergies de clivage soient proches pour certains plans ($E_{\{111\}} = 10,6 \text{ J.mm}^{-2}$, $E_{\{332\}} = 11,7 \text{ J.mm}^{-2}$, $E_{\{221\}} = 12,2 \text{ J.mm}^{-2}$). Au-dessus de 2073 K, les dislocations deviennent relativement mobiles, et il est possible de produire une déformation plastique appréciable.

Le tableau 1.3. résume les principales propriétés mécaniques du diamant naturel. On pourra trouver plus de détails sur ses caractéristiques mécaniques dans l'ouvrage de J.E. Field⁽³⁾.

| Propriétés mécaniques du diamant | |
|--|-----------------------|
| dureté (Kg.mm^{-2}) | 10 000 |
| coefficient de friction | |
| à l'air | $\approx 0,1$ |
| sous vide | ≈ 1 |
| module élastique ($\times 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$) | |
| C_{11} | 10,8 |
| C_{12} | 1,25 |
| C_{44} | 5,77 |
| coefficient de pression dC/dP | |
| C_{11} | 6,0 |
| C_{12} | 3,1 |
| C_{44} | 3,0 |
| coefficient de température $(1/C)(dC/dT) \times 10^{-5}$ | |
| C_{11} | -1,4 |
| C_{12} | -5,7 |
| C_{44} | -1,25 |
| module d'Young $E \text{ (N.m}^{-2}\text{)}$ | $10,5 \times 10^{11}$ |
| coefficient de Poisson $\nu_{21} = C_{12}/(C_{11} + C_{12})$ | 0,104 |

Tableau 1.3.
Propriétés mécaniques du diamant⁽¹⁾.

IV. PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES

Le tableau 1.4. résume les principales caractéristiques optiques et électroniques du diamant, et pour comparaison, les caractéristiques du silicium. On peut préciser que les deux derniers paramètres permettent de juger de la capacité d'un matériau à être utilisé pour certaines applications électroniques. La figure de Johnson quantifie la capacité d'un matériau semi-conducteur à être utilisé dans des amplificateurs de puissance, dont la fréquence de travail est supérieure au standard UHF (Ultra-Haute-Fréquence). Ainsi, la valeur du diamant est approximativement huit mille fois plus importante que celle du silicium.

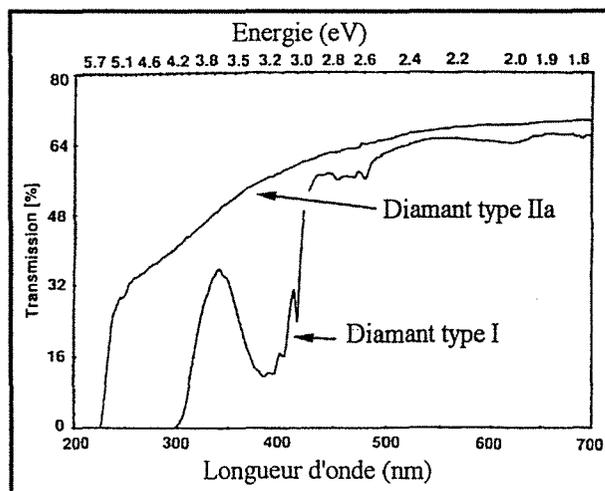


Figure 1.4.

Spectre de transmission (visible) du diamant pur (type IIa), et du diamant contenant de l'azote (type I) pour des épaisseurs de 1 mm.

| Propriétés électroniques/optiques | Diamant | Silicium |
|---|------------------|----------|
| largeur de bande interdite (eV) | 5,45 | 1,1 |
| vitesse de saturation des électrons (10^7 cm.s) | 2,7 | 1,0 |
| mobilité des porteurs ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | | |
| électrons | 2200 | 1500 |
| trous | 1600 | 600 |
| tension de claquage ($\times 10^5$ V.cm ⁻¹) | 100 | 3 |
| constante diélectrique | 5,5 | 11,8 |
| résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 10^{13} | 10^3 |
| limite supérieure d'absorption (μm) | 0,2 | 1,4 |
| indice de réfraction (à 589,29 nm) | 2,42 | 3,5 |
| Transparence | voir figure 1.4. | - |
| figure de mérite de Johnson ($\times 10^{23}$ W. $\Omega \cdot \text{s}^{-2}$) | 73856 | 9,0 |
| figure de mérite de Keyes (10^2 W.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .C ⁻¹) | 444 | 13,8 |

Tableau 1.4.Propriétés électroniques et optiques du diamant et du silicium⁽¹⁾.

De la même façon, la **figure de Keyes** quantifie la capacité d'un semi-conducteur à être utilisé pour des circuits à haute intégration, c'est-à-dire la possibilité d'intégrer un nombre plus important de composants actifs tels que le transistor pour une unité de surface donnée. Dans le cas du diamant, on peut noter une capacité environ trente fois supérieure au silicium.

Le diamant est un excellent matériau pour la conception de fenêtre optique, compte tenu de sa bonne transparence à la fois dans le visible (voir figure 1.4.) et dans l'infrarouge. L'absorption dans ce dernier domaine est typiquement trois à quatre fois moins importante que pour les matériaux concurrents classiques.

Références bibliographiques

- [1] **K.E. Spear**
"Diamond-Ceramic coating of the future"
Journal of the American Ceramic Society, Vol.72 n°2 p.171-191 (1989)
- [2] **G. Demazeau**
"Les matériaux ultra-durs : diamant et nitrure de bore cubique. Nouveaux développements et perspectives à moyen terme"
Rapport de fin de contrat SGDN n°9 (1991)
- [3] **J.E. Field**
"Strength and fracture properties of diamond"
Extrait de l'ouvrage "The properties of Diamond" p.282-324
Edition Academic Press, New York (1979)

ANNEXE 2

LES TECHNIQUES DE SYNTHÈSE

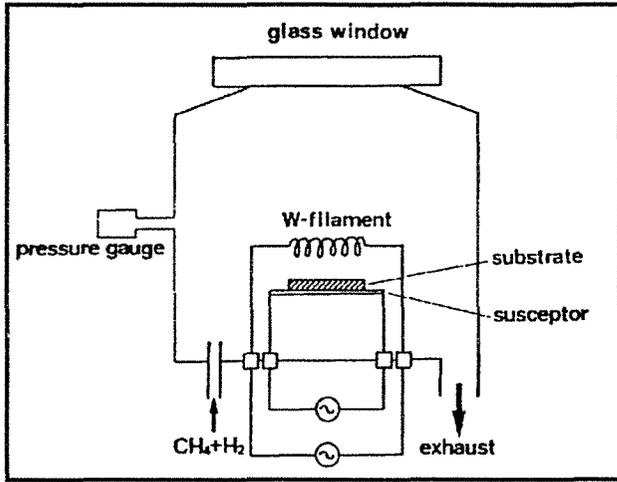


Figure 2.1.⁽¹⁾
Réacteur HFCVD.

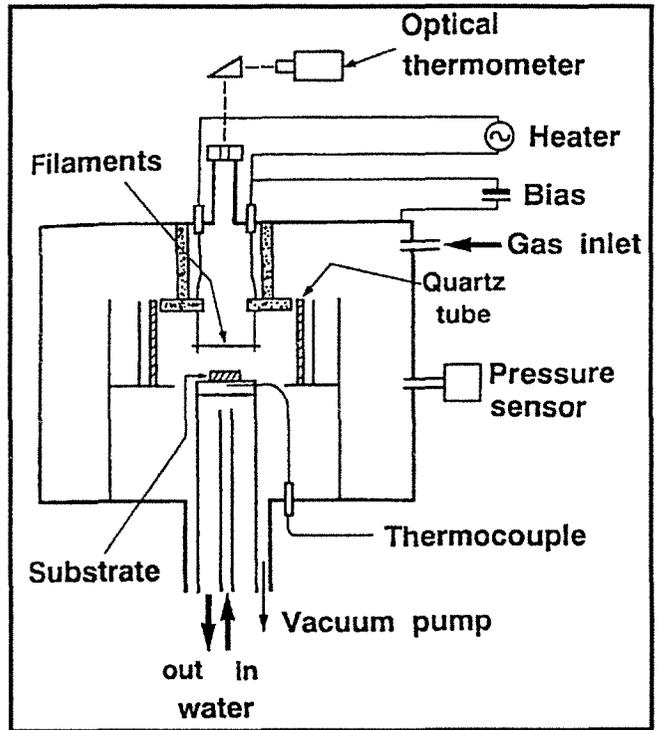


Figure 2.2.⁽⁸⁾
Réacteur EACVD.

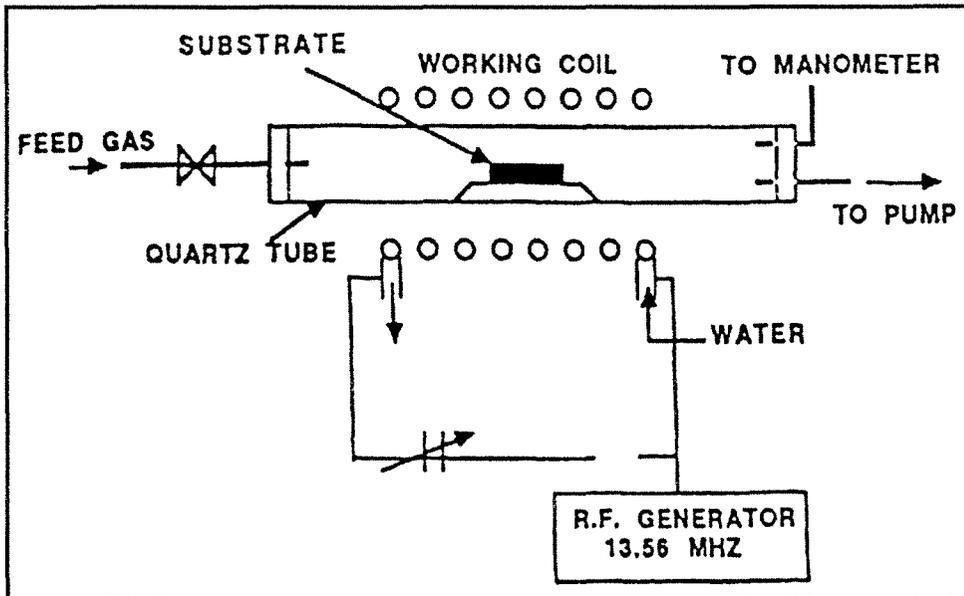


Figure 2.3.⁽¹⁰⁾
Réacteur RFCVD avec couplage inductif.

I. TECHNIQUES CVD

I.1. Techniques CVD à moyenne pression

I.1.1. Filament chaud (HFCVD et EACVD)

Les figures 2.1. et 2.2. représentent les deux types de procédés faisant appels à un filament chaud. Dans les deux cas, l'activation de la phase gazeuse est assurée par la décomposition thermique qui se produit à proximité du filament, généralement en tungstène mais pouvant être constitué en tantale, molybdène ou rhénium. Le filament, souvent placé à 10-15 mm du substrat, assure son chauffage par radiation thermique et génère de l'hydrogène atomique ainsi que des espèces hydrocarbonées actives par dissociation des gaz (généralement le méthane et l'hydrogène). Dans certains cas, le réacteur est placé dans un four qui maintient une température plus élevée sur la totalité de la surface du substrat.

Dans le cas du procédé HFCVD, Matsumoto et al.^(2,3) ont montré que pour une teneur en méthane donnée, la vitesse de croissance du diamant augmente lorsque la température s'élève. Ils ont également observé une diminution de cette vitesse de croissance lorsque la distance filament/substrat augmente et une absence de dépôt pour une distance supérieure à 30 mm. Un des principaux problèmes de ce type de procédé reste la carburation du filament au cours de la synthèse qui le fragilise et modifie le rendement de croissance du diamant. L'utilisation de filaments autres que le tungstène semble limiter ces effets⁽⁴⁾. Enfin, il a été reporté⁽⁵⁾ une pollution de la couche diamant par le tungstène issu du filament. Les conditions opératoires types sont les suivantes :

- Rapport CH_4/H_2 : $< 1 \text{ vol}\%$
- Température substrat : $800 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 950$
- Pression totale : $25 < P \text{ (hPa)} < 55$
- Température filament : $2000 < T \text{ (}^\circ\text{C)} < 2500$
- Vitesse de croissance : $0,5 < v \text{ (}\mu\text{m/h)} < 1$

Sawabe et Inuzuka^(6,7) ont amélioré la technique en provoquant le bombardement électronique du substrat. Ce bombardement est réalisé par polarisation anodique du substrat par rapport au filament. Ils mettent en évidence une amélioration sensible de la qualité des dépôts, de la densité de germination et de la vitesse de croissance du diamant. Les conditions

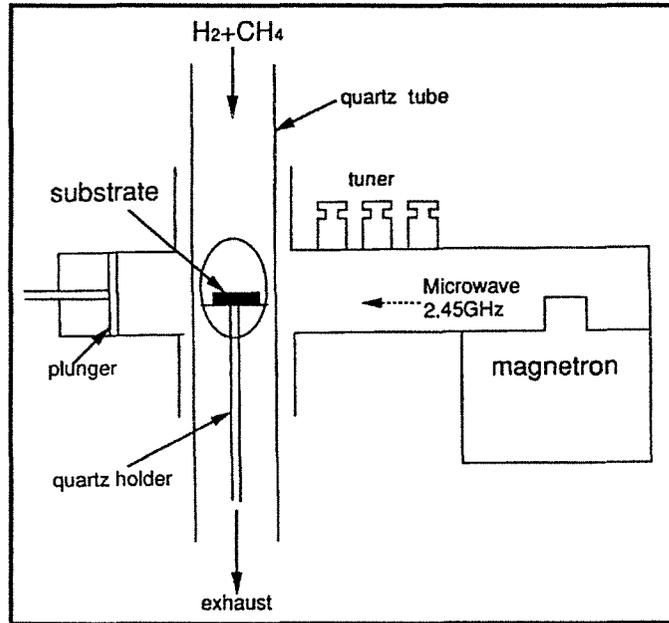


Figure 2.4.(14)
Réacteur MPCVD de type "surfaguide".

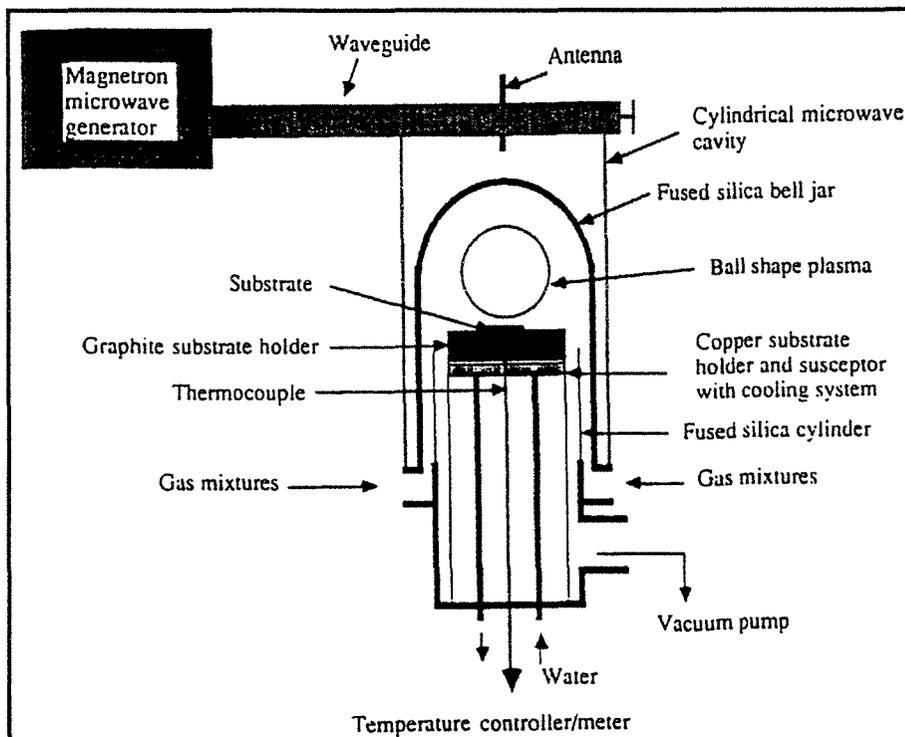


Figure 2.5.(15)
Réacteur MPCVD de type "cloche".

standards de dépôt sont identiques au procédé HFCVD excepté la vitesse de croissance qui peut atteindre 5 à 10 $\mu\text{m/h}$ et la polarisation du substrat, réalisée par application d'un potentiel compris entre 100 et 200 volts.

I.1.2. Plasma radiofréquence (RFCVD)

Les premières synthèses CVD assistées par plasma radiofréquence ont été réalisées dans le cadre d'élaboration de composés DLC⁽⁹⁾. Par la suite, Matsumoto a modifié la technique en utilisant des puissances r.f de l'ordre du kilowatt, et des teneurs en méthane assez faibles⁽¹⁰⁾. La décharge peut être entretenue entre deux électrodes, on parle alors de couplage capacitif. La figure 2.3. représente un réacteur avec couplage inductif où la décharge se produit au centre d'un solénoïde isolé du milieu réactionnel.

La quantité d'énergie transférée au gaz par collisions électrons/molécules est caractéristique du potentiel crête à crête constituant le signal radiofréquence⁽¹¹⁾. Les dissociations induites par ces collisions ont été étudiées par Tachibana et al.⁽¹²⁾ dans le cas d'un plasma CH_4 . A partir de mesures optiques (spectroscopie d'absorption) et électriques (sonde de Langmuir), ils ont défini la fonction de distribution électronique ainsi que la densité électronique en fonction de la puissance radiofréquence injectée. Ces résultats leur ont permis de déterminer les principaux produits de réaction, et la mise en évidence de l'augmentation des teneurs en radicaux H° et $^\circ\text{CH}_3$ lorsque la puissance r.f s'élève. Néanmoins, Deshpandey et Bunshah⁽¹³⁾ font remarquer que la vitesse de dépôt d'un film carboné dépend fortement du taux de dissociation du gaz hydrocarboné ; taux de dissociation d'autant meilleur que la puissance r.f est importante. Malheureusement, une élévation de la puissance r.f augmente également l'énergie des électrons, ce qui a pour effet d'élever le potentiel flottant du substrat. Ce potentiel régit la nature et l'intensité du bombardement électronique et ionique que subit le dépôt durant la croissance. En conséquence, une variation de la puissance r.f provoque une modification des conditions de bombardement du dépôt, ce qui induit des changements de structure et de propriétés du revêtement.

I.1.3. Plasma micro-onde (MPCVD)

La synthèse CVD assistée par plasma micro-onde est, avec la technique HFCVD, l'une des techniques les plus utilisées pour l'élaboration des cristaux et films de diamant. Il existe deux configurations expérimentales assurant l'interaction onde/gaz : le montage de type "*surfaguide*" et le montage de type "*cloche*". Pour la première configuration, représentée figure 2.4., on maintient une décharge dans un tube en quartz qui traverse un guide d'onde. Le substrat, inséré dans le tube, est alors placé dans la décharge. Pour la seconde configuration, représentée figure 2.5., le guide d'onde débouche directement dans la chambre réactionnelle. Généralement, cette jonction est assurée soit par une antenne, soit par un guide d'onde coudé à 90° . Cette dernière configuration autorise l'envoi d'une puissance micro-onde importante non limitée par

l'échauffement de l'antenne présente dans la première configuration. Les montages de type "surfaguide" ne permettent pas le dépôt sur des substrats de grande surface, compte tenu des limitations géométriques des guides d'onde.

Un des problèmes essentiels du montage de type "cloche" est la localisation du plasma. Celle-ci doit être réalisée de façon reproductible et homogène sur l'ensemble porte-substrat/substrat. On peut y parvenir en limitant le volume dans lequel le plasma est susceptible de se créer (confinement à l'aide d'une cloche en quartz dans l'exemple de la figure 2.5.). Dans ce cas précis, mais aussi dans le cas du montage type "surfaguide", l'inconvénient majeur reste l'interaction plasma/parois, qui provoque un décapage du matériau constituant la paroi, et génère un phénomène de recombinaison hétérogène aux parois, en particulier la recombinaison de l'hydrogène atomique⁽¹⁶⁾. Ces phénomènes peuvent être limités en augmentant le volume du réacteur tout en maintenant la position, la stabilité, et le volume de la décharge micro-onde. La conservation de ces paramètres nécessite souvent l'optimisation de la géométrie du réacteur et du porte-substrat, ainsi que la détermination précise de la procédure d'initiation de la décharge.

La décharge de type micro-onde possède plusieurs avantages par rapport à la décharge radiofréquence. On peut en particulier obtenir une décharge très localisée n'ayant pas tendance à s'étendre, ce qui permet d'atteindre des densités d'espèces actives importantes à l'aide de puissances micro-ondes injectées relativement faibles⁽¹⁷⁾. Par un raisonnement analogue à celui présenté pour le procédé RFCVD, la germination de diamant peut être limitée, voire inhibée si le bombardement ionique du substrat devient trop intense, c'est-à-dire si l'énergie est trop élevée. L'énergie cinétique maximale des ions produits dans le plasma E_{\max} est donnée par la relation⁽¹⁷⁾ :

$$E_{\max} = \frac{Q^2 E_o^2 \sin^2(\omega t)}{8 \pi^2 v^2 M}$$

avec :

- Q : charge de l'ion
- M : masse de l'ion
- v : fréquence de l'onde excitatrice ($\omega = 2 \pi v$)
- E_o^2 : valeur maximale du champ électrique de l'onde excitatrice

L'énergie E_{\max} étant inversement proportionnelle à la fréquence de l'onde excitatrice, l'énergie maximale des ions sera remarquablement plus faible pour une décharge micro-onde que dans le cas d'une décharge radiofréquence. Enfin, indépendamment des dépôts de diamant MPCVD, il a été montré que la proportion de radicaux libres dans des décharges micro-ondes

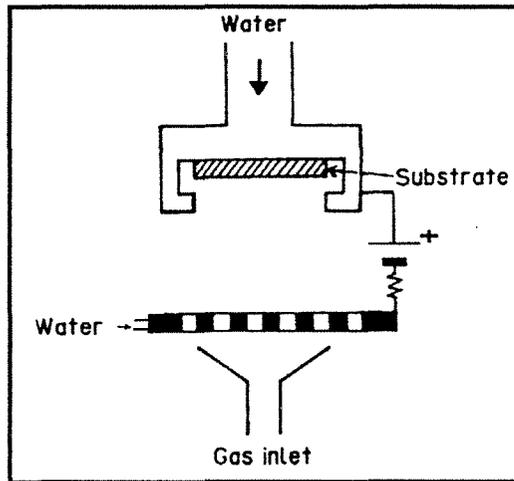


Figure 2.6.⁽²⁰⁾
Réacteur DC-CVD.

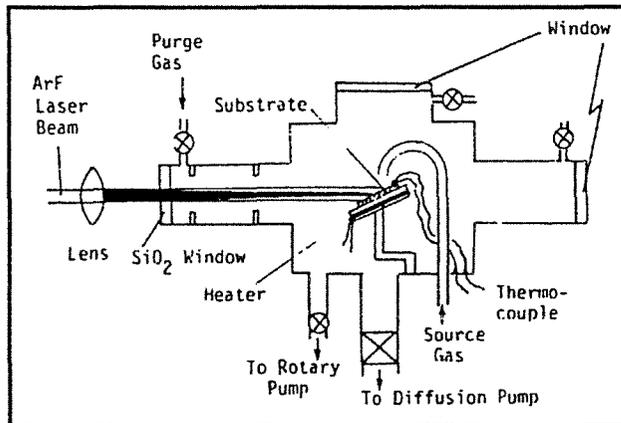


Figure 2.7.⁽²³⁾
Réacteur Laser-CVD.

était dix fois supérieure à la proportion rencontrée dans les décharges radiofréquences ou à courant continu⁽¹⁸⁾. Les conditions expérimentales types sont les suivantes :

| | |
|--|-----------------------------------|
| -Rapport CH ₄ /H ₂ | : < 1 vol% |
| -Température substrat | : 600 < T (°C) < 1200 |
| -Pression totale | : 20 < P (hPa) < 100 |
| -Puissance micro-onde | : 200 < P _μ (W) < 1500 |
| -Vitesse de croissance | : 0,2 < v (μm/h) < 5 |

On peut noter des modifications du procédé MPCVD décrit précédemment, et en particulier l'utilisation d'un guide d'onde optimisé⁽¹⁹⁾ qui permet d'améliorer l'homogénéité ou la réactivité du plasma.

I.1.4. Plasma par décharge en courant continu (DC-CVD)

La figure 2.6. schématise le principe d'un réacteur CVD assisté par décharge en courant continu. Deux électrodes montées en vis-à-vis, et éventuellement refroidies, sont connectées à un générateur de courant continu (générateur d.c). Le substrat est alors associé à l'anode afin d'éviter le bombardement ionique préjudiciable à la formation du diamant. Suzuki et al.⁽²⁰⁾ ont initialement travaillé à des pressions assez importantes (de l'ordre de 250 hPa), ce qui les obligeait à utiliser des caractéristiques tension/courant élevées pour maintenir la décharge (V=1 kV, i = 4 A.cm⁻²), mais leur assurait une vitesse de croissance de l'ordre de 20 μm.h⁻¹. D'autres équipes ont réalisé des synthèses DC-CVD, et ont étudié l'effet du courant de décharge⁽²¹⁾, du champ électrique à proximité de l'anode, et de la composition gazeuse⁽²²⁾. Il semble que la proportion de diamant par rapport aux phases non-diamant s'élève lorsque l'intensité de décharge augmente, et que l'homogénéité du dépôt dépend essentiellement du gradient de température sur le substrat ; gradient relié à la conductivité électrique du substrat utilisé.

I.1.5. Faisceau photonique (Laser CVD)

Le schéma figure 2.7. représente un réacteur CVD assisté par faisceau laser utilisé par Kitahama et al.⁽²³⁾. Ils excitent la phase gazeuse constituée d'un mélange C₂H₂/H₂ à l'aide d'un laser à excimère ArF (λ = 193 nm), à proximité du substrat dont la température est ajustée par une résistance chauffante située sous le substrat. La formation du diamant sur substrat silicium est essentiellement conditionnée par la densité de puissance du laser, et l'orientation du substrat vis-à-vis du faisceau. Kitahama et al.⁽²³⁾ reportent la formation de diamant pour des angles

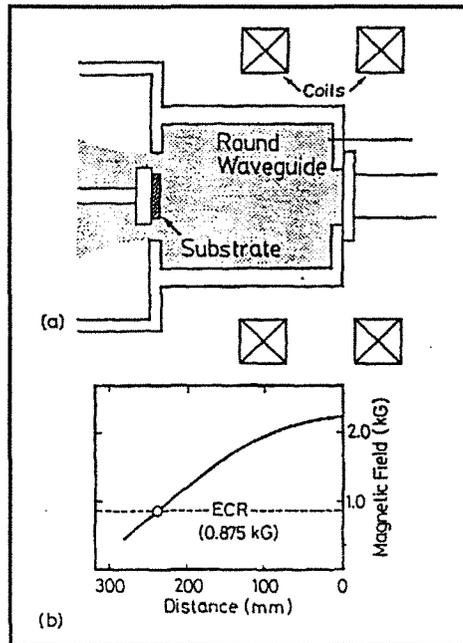


Figure 2.8.⁽²⁴⁾
Réacteur ECR-CVD.

d'incidence faibles (1 à 5°), et une focalisation importante du faisceau laser. La densité de puissance est alors comprise entre 10 et 50 mJ.cm⁻². Les auteurs font également remarquer que les espèces responsables de la croissance du diamant sont probablement différentes de celles généralement admises pour les synthèses CVD classiques, du fait des processus d'excitation spécifiques associés à des photons d'énergie bien déterminée.

I.2. Techniques CVD à basse pression : plasma micro-onde mode ECR

Un des problèmes majeurs dans l'utilisation des techniques CVD assistées par plasma, reste la difficulté de maintenir une décharge stable de volume important, et de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces. Le domaine de pression généralement employé ($10 < P \text{ (hPa)} < 100$), limite fortement l'expansion du volume plasma, et induit des températures de l'ordre de 900°C.

L'emploi de décharges ECR (*Electron Cyclotron Resonance*) semble tout à fait indiqué pour la synthèse de diamant sur de grandes surfaces à basse température. La figure 2.8a schématise un réacteur CVD à décharge ECR utilisé par Yuasa et al.⁽²⁴⁾. Le réacteur est composé d'un générateur micro-onde classique ($\nu = 2,45 \text{ GHz}$), associé à un guide d'onde cylindrique via un guide rectangulaire traditionnel. A l'extrémité gauche du guide d'onde cylindrique, se situe la chambre réactionnelle où est positionné le substrat. Des bobines électromagnétiques situées en amont du montage, créent un champ magnétique divergent dont l'intensité, selon l'axe central du réacteur, varie selon le schéma 2.8b. Le champ magnétique satisfait à la résonance cyclotronique électronique (ECR) lorsque la fréquence de rotation des électrons du plasma est égale à la fréquence micro-onde ν , soit un **champ critique ECR** de 875 Gauss. Une caractéristique essentielle de ce système, est l'introduction de l'onde micro-onde dans une zone à fort champ magnétique ($\approx 2,2 \text{ kG}$ sur le schéma), donc à une valeur supérieure au champ critique ECR. Dans ces conditions, la propagation de l'onde micro-onde se réalise sans absorption de la puissance injectée. A partir d'une certaine distance (approximativement 250 mm sur la figure), le champ critique ECR est atteint ce qui provoque le phénomène de résonance ECR. La résonance induit l'absorption de la puissance micro-onde par les électrons du plasma, provoquant une augmentation très significative de la dissociation des espèces gazeuses par collisions inélastiques électrons/molécules^(25,26). Cet effet, particulièrement prononcé pour des pressions comprises entre 0,1 et 10 hPa, permet de créer une zone où le plasma est particulièrement dense où l'on positionne le substrat. Ces conditions permettent l'obtention de plasmas denses à faible pression, très étendus et n'induisant pas des températures importantes au niveau du substrat.

Néanmoins, des températures faibles nécessitent l'optimisation des mélanges gazeux. Wei et al.⁽²⁷⁾ montrent ainsi l'effet bénéfique des mélanges CH₄/CO₂/H₂ sur la qualité cristalline, pour des températures de l'ordre de 580°C, et pour des pressions voisines de 0,13 hPa. Plus récemment, Yuasa et al.⁽²⁴⁾ ont obtenu du diamant à des pressions de l'ordre de 0,013 hPa pour une température proche de 400°C, en utilisant des mélanges de type CH₃OH/He/H₂.

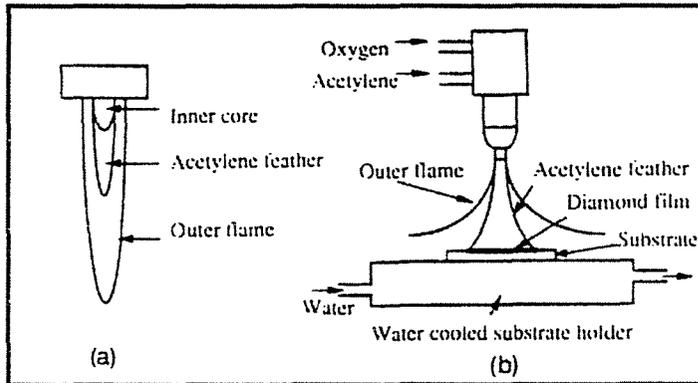


Figure 2.9.⁽³²⁾
Chalumeau oxyacétylénique.

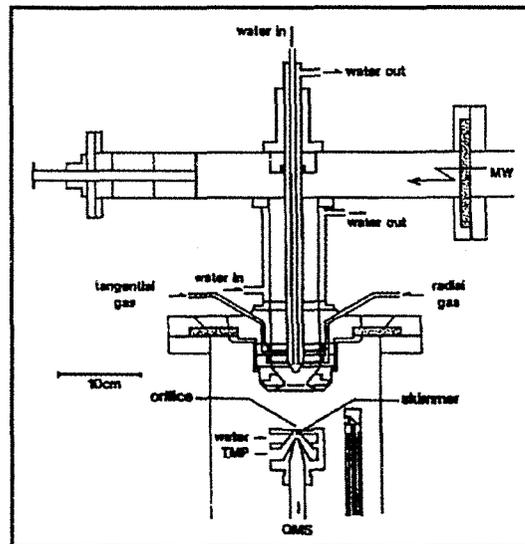


Figure 2.10.⁽³³⁾
Torche plasma micro-onde.

I.3. Techniques CVD à haute pression

I.3.1. Chalumeau oxyacétylénique

Le principe du chalumeau oxyacétylénique est donné figure 2.9. Le substrat est monté sur un porte-substrat pouvant être refroidi par circulation d'eau, et disposant d'un mécanisme micrométrique de translation qui assure le déplacement horizontal du substrat par rapport à la flamme. La formation de celle-ci est assurée par combustion du mélange C_2H_2/O_2 , qui est injecté par l'intermédiaire d'une buse dont le diamètre peut être ajusté et dirigé vers le substrat. La distance buse/substrat peut être modifiée, afin de positionner de façon optimale le substrat dans la flamme. La flamme oxyacétylénique est constituée de plusieurs zones dont les dimensions dépendent essentiellement du débit gazeux, du diamètre de buse, et des teneurs en gaz⁽²⁸⁻³⁰⁾. Une première zone transparente, très proche de la buse et de volume assez limité, correspond au **cône interne** où le mélange gazeux est chauffé à une température suffisante pour initier la combustion. Une seconde zone, souvent incandescente et appelée **plume acétylénique**, correspond au volume où la combustion se réalise en produisant du monoxyde de carbone CO. Le dépôt de diamant a lieu lorsque le substrat est placé dans ce domaine. Une dernière zone, généralement de couleur bleutée et d'un volume plus important que les deux autres zones, correspond à un domaine où se produit l'oxydation de monoxyde de carbone en dioxyde CO_2 . Cette combustion secondaire a lieu par apport d'oxygène provenant de l'atmosphère.

Dans les conditions de dépôt, la plume acétylénique enveloppe complètement le substrat et protège la zone de dépôt d'une oxydation intempestive, bien que la synthèse soit réalisée à l'air libre. C'est un des avantages majeurs de la synthèse par chalumeau oxyacétylénique⁽³⁰⁾. Les études expérimentales réalisées par Yarbrough⁽²⁹⁾, Komanduri⁽³⁰⁾ et Ravi^(31,32), montrent que la morphologie cristalline varie de façon importante sur un même substrat du fait des gradients importants de température^(29,30), et de l'absence des processus de diffusion en surface et de gazéification⁽³¹⁾. Le rapport $[O_2]/[C_2H_2]$ peut varier entre 0,8 et 1,3 mais la qualité cristalline semble optimale pour un rapport proche de l'unité⁽²⁹⁾. Les vitesses de croissance sont très importantes et peuvent atteindre $100 \mu m.h^{-1}$ ⁽³⁰⁾. De plus, il semble que la densité de germes soit moins sensible aux défauts de surface du substrat, et il est possible d'obtenir des films sans prétraitement de surface préalable.

I.3.2. Torche plasma micro-onde

La figure 2.10. représente une torche plasma micro-onde fonctionnant à pression atmosphérique. Le plasma micro-onde est généré au niveau d'une électrode, sous la forme d'une torche qui s'étend dans la chambre réactionnelle où est situé le substrat. Les avantages de ce type de procédé, en particulier pour le diagnostic plasma, sont liés à un volume plasma

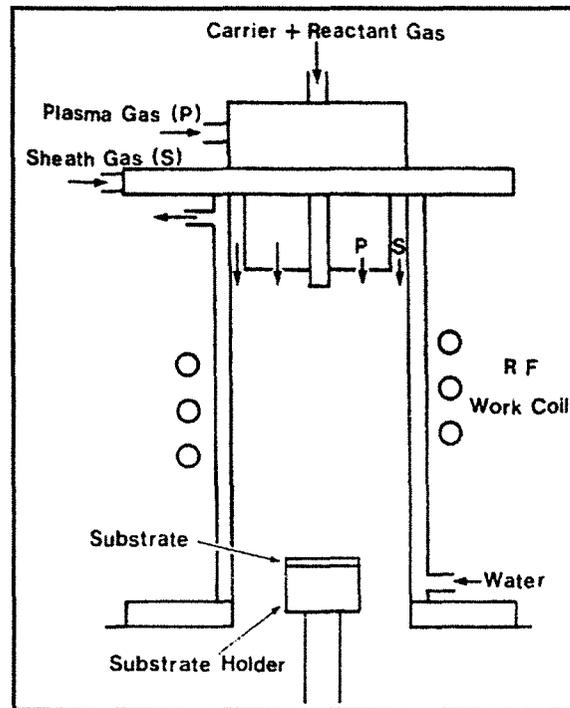


Figure 2.11.⁽³⁴⁾
Réacteur à plasma RF thermique.

beaucoup plus important que les systèmes micro-ondes à basse pression, mais aussi à l'élimination des perturbations électriques au niveau de la zone de dépôt⁽³³⁾. Les vitesses de déposition varient en fonction de la température du substrat, de la pression partielle d'hydrogène et du rapport CH_4/H_2 . Elles peuvent atteindre $30 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ au centre de l'échantillon⁽¹⁶⁾.

I.3.3. Plasma RF thermique

La figure 2.11. schématise le réacteur CVD assisté par plasma r.f thermique utilisé par Matsumoto et al.⁽³⁴⁾. Une enceinte à parois refroidies est positionnée à l'intérieur d'un solénoïde de puissance (fréquence 4 MHz, puissance maximale 60 kW). La partie haute du réacteur comporte un système d'admission des gaz à trois entrées, tandis que le porte-substrat, également refroidi, est positionné dans la partie basse. Le couplage, ici de type inductif, assure la formation d'un plasma dit thermique, où les conditions sont d'autant plus proches de l'équilibre que la pression totale augmente. Ainsi, à pression atmosphérique, Owano et al.⁽³⁵⁾ indiquent que la température électronique est proche de la température des neutres ; température évaluée par Li et al.⁽³⁶⁾, et pouvant atteindre 10^4 K.

Les dépôts, souvent réalisés sur substrat en molybdène, possèdent une qualité cristalline pouvant varier de façon extrême entre une morphologie dite "*choux-fleur*", et une morphologie facettée de meilleure qualité présentant des faces $\{100\}$ et $\{111\}$. La qualité obtenue dépendra essentiellement de la teneur en méthane, de la position et de la température du substrat dans le plasma, ainsi que de la pression totale⁽³⁴⁻³⁷⁾.

La technique CVD assistée par plasma r.f thermique a plusieurs avantages, qui sont liés à la nature même du plasma. Les températures très élevées relevées dans le réacteur (jusqu'à 10^4 K), ainsi qu'une densité électronique très importante (de l'ordre de 10^{15}cm^{-3}), provoquent la dissociation de l'hydrogène d'une façon bien plus efficace que dans le cas des procédés par plasmas froids. Des synthèses réalisées à des pressions proches de la pression atmosphérique, permettent l'obtention de très grandes vitesses de croissance (jusqu'à $1 \mu\text{m}/\text{mn}$). Li et al.⁽³⁶⁾ font remarquer l'avantage du mode de couplage inductif, où l'absence d'électrode limite les problèmes de contamination observés pour les procédés à plasma d'arc où la cathode est progressivement pulvérisée. Compte tenu des forts gradients thermiques au sein du plasma, il est difficile de maîtriser les gradients de températures présents sur le substrat. De ce fait, on observe des hétérogénéités d'épaisseur et de qualité cristalline sur un même échantillon, ainsi qu'une adhérence médiocre⁽³⁴⁾.

I.3.4. Plasma d'arc

Un système d'élaboration CVD assisté par plasma d'arc est représenté figure 2.12. Le réacteur est classiquement constitué d'une chambre en acier, et d'un système d'électrodes

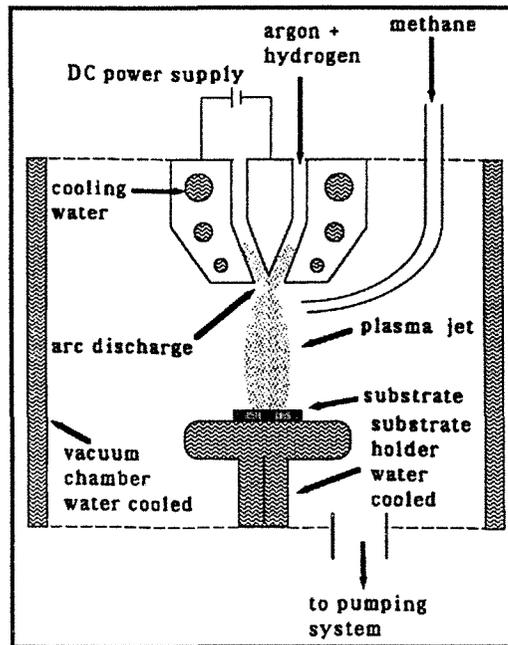


Figure 2.12.⁽⁴⁰⁾
Réacteur CVD par plasma d'arc.

refroidis à l'eau. La cathode centrale en tungstène et l'anode en cuivre qui lui est concentrique, constituent la buse d'éjection du plasma d'arc. Un porte-substrat monté en vis-à-vis de la buse, et largement refroidi par eau, supporte le substrat en assurant la régulation de sa température. Lorsqu'un courant continu est appliqué entre les électrodes, une décharge d'arc est créée. En traversant cet arc électrique, les gaz plasmagènes (H_2 et Ar) sont ionisés, et constituent le plasma qui s'étend dans la partie basse du réacteur. La décharge peut être, selon les cas, amorcée dans le mélange gazeux final contenant l'espèce carbonée⁽³⁸⁾, ou initiée dans un mélange porteur sans carbone. Dans ce dernier cas, le réactif carboné peut être gazeux⁽³⁹⁻⁴²⁾ ou liquide⁽⁴³⁾, et introduit dans le plasma par une buse située en aval de la décharge d'arc. Divers mélanges gazeux ont été étudiés. Comme dans le cas des techniques à plasmas froids, il semble que la présence d'oxygène (pouvant être introduit par l'utilisation de CO_2) améliore notablement la qualité cristalline et les vitesses de croissance⁽³⁹⁾. Pfender et al.⁽⁴³⁾ obtiennent ainsi des vitesses supérieures à 1 mm/h par utilisation de liquides organiques tels que l'acétone ou l'éthanol.

La synthèse de diamant par plasma d'arc est possible dans un large domaine de pression compris entre 100 hPa et 1000 hPa. Boudina et al.⁽⁴¹⁾ ont montré que la vitesse de croissance était inversement proportionnelle à la pression totale, du fait d'une haute concentration en hydrogène atomique à faible pression. Ainsi, il est préférable de travailler vers la limite inférieure du domaine, sans toutefois provoquer le décrochage de l'arc électrique qui a lieu vers 50 hPa⁽³⁹⁾. Plusieurs études^(39,41) montrent que la vitesse de croissance diminue lorsque la distance substrat/torche augmente. Boudina et al.⁽⁴¹⁾ attribuent cet effet à une recombinaison des radicaux libres de type $^{\circ}C_xH_y$ et $^{\circ}H$ dans la phase gazeuse.

D'une façon générale, la morphologie cristalline varie en fonction de la température et de la teneur en hydrocarbure. Cette évolution correspond qualitativement à celle observée pour les techniques basses pressions, bien que Boudina et al.⁽⁴¹⁾ reportent l'apparition des faces {110} qui sont généralement absentes pour les autres techniques CVD. Comme l'indiquent Verven et al.⁽³⁹⁾, le mode particulier de création du plasma d'arc induit une vitesse d'éjection du plasma qui peut atteindre 600 m/s, et des températures très élevées comprises entre 8000 K et 20000 K. Ces caractéristiques sont la cause de gradients thermiques très importants au sein du plasma (de l'ordre de 6000 K/mm), tant axiaux que radiaux. Ces gradients induisent des hétérogénéités de dépôt qui sont difficiles à maîtriser, et limitent la surface utile de revêtement à environ 1 cm².

II. TECHNIQUES PVD

Dans ce cas des méthodes PVD, le dépôt carboné est obtenu par condensation d'une vapeur carbonée issue du décapage d'une cible en graphite. Dans le cas des synthèses diamant, on cherche à déposer un matériau de structure la plus proche possible du diamant. On pourra classer les

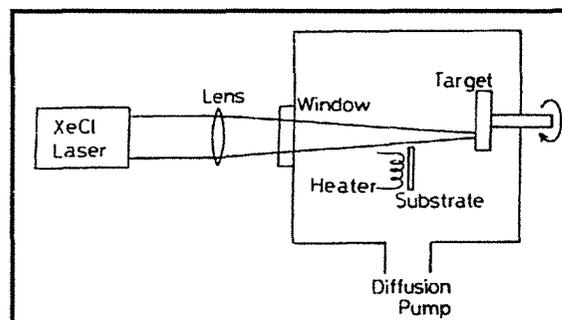


Figure 2.13.⁽⁴⁴⁾
Réacteur PVD assisté par Laser.

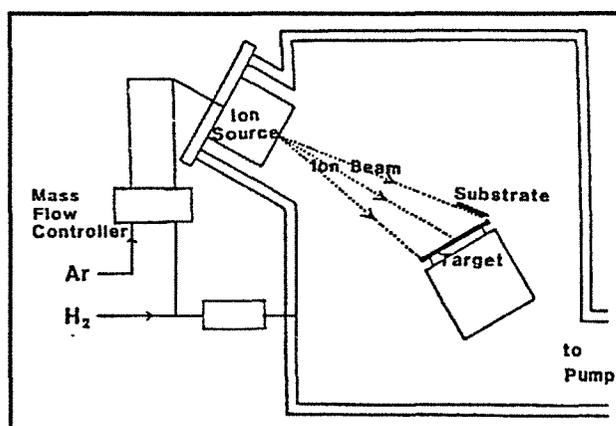


Figure 2.14.⁽⁴⁵⁾
Réacteur PVD assisté par faisceau d'ions.

différentes méthodes selon le procédé utilisé pour décaper la cible. A l'heure actuelle, il existe peu de travaux rendant compte de dépôts de diamant, et les techniques PVD permettent dans la majorité des cas, l'obtention de composés DLC ou de type i-C. Les figures 2.13. et 2.14. schématisent deux méthodes PVD assistées par laser⁽⁴⁴⁾ et par faisceau d'ions⁽⁴⁵⁾.

Dans le cas de la méthode Laser-PVD, un faisceau laser émet des pulses focalisés sur une cible en graphite avec une densité de puissance de l'ordre de 10^8 W.cm^{-2} . La phase gazeuse carbonée, obtenue par pulvérisation de la cible, se condense sur un substrat situé en vis-à-vis de la cible qui peut être chauffé par effet Joule. Sato et al.⁽⁴⁴⁾ montrent que la nature des dépôts dépend essentiellement de la température du substrat. Néanmoins, dans tous les cas, ils obtiennent des composés de type DLC.

L'obtention de diamant a été reportée par Kitabatake et al.⁽⁴⁵⁾ à l'aide d'une technique CVD assistée par faisceau d'ions (figure 2.14.). Un faisceau d'ions Ar^+ possédant une énergie de l'ordre de 1 keV, frappe une cible de graphite. Un substrat de silicium, maintenu à température ambiante, est placé à proximité de la cible, mais est incliné de telle façon que le faisceau d'ions tangente la surface du substrat (faible angle d'incidence faisceau/substrat). Les dépôts obtenus à partir d'un faisceau d'ions Ar^+ , sous atmosphère d'argon seul ou dans un mélange Ar/H_2 , correspondent à des phases de type i-C. Par contre, lorsque le faisceau d'ions est généré à partir d'un mélange Ar/H_2 , les dépôts carbonés sont constitués de particules de diamant cubique et hexagonal de formes cuboctaédriques, insérées dans une matrice carbonée de type i-C. Ainsi, la croissance de diamant a lieu à température ambiante lorsque le bombardement ionique est réalisé par des ions de type Ar^+ , H^+ et H_2^+ , et que l'angle d'incidence faisceau/substrat est faible. L'énergie des particules incidentes, ainsi que leur direction par rapport au substrat, jouent un rôle fondamental pour de telles synthèses. Kitabatake et al.⁽⁴⁵⁾ reportent l'élaboration d'îlots de diamant cubique lorsque l'angle d'incidence est nul, et de la lonsdaléite lorsqu'on augmente légèrement cet angle.

Des méthodes modifiées à double faisceau d'ions⁽⁴⁶⁾ ont été mises au point mais ne permettent pas, à l'heure actuelle, de synthétiser du diamant. On obtient souvent des phases carbonées de type DLC. La synthèse de films continus de diamant par des méthodes PVD n'est pas encore réalisable. Néanmoins, ces techniques sont prometteuses, compte tenu des faibles températures de dépôt autorisant l'emploi de substrats sensibles à la chaleur.

Références bibliographiques

- [1] **K. Kobayashi, N. Mutsukura, Y. Machi**
"Diamond nucleation on several substrates by hot-filament cvd method"
Surface Modification Technologies IV, p.889-894 (1991)
- [2] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka**
"Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas"
Journal of Materials Science, Vol.17 p.3106-3112 (1982)
- [3] **S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka**
"Vapor deposition of diamond particles from methane"
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.21 n°4 p.183-185 (1982)
- [4] **H. Matsubara, T. Sakuma**
"Diamond deposition on cemented carbide by chemical vapour deposition using a tantalum filament"
Journal of Materials Science, Vol.25 p.4472-4476 (1990)
- [5] **E. Gheeraert, A. Deneuille, M. Brunel, J.C. Oberlin**
"Tungsten incorporation in diamond thin films prepared by the hot-filament technique"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.504-507 (1992)
- [6] **A. Sawabe, T. Inuzuka**
"Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.46 p.146-147 (1985)
- [7] **A. Sawabe, T. Inuzuka**
"Growth of diamond thin films by electron-assisted chemical vapour deposition and their characterization"
Thin Solid Films, Vol.137 p.89-99 (1986)
- [8] **K. Kumagai, K. Miyata, K. Nishimura, K. Kobashi**
"Growth of (110)-oriented films by electron-assisted chemical vapor deposition"
Journal of Materials Research, Vol.8 n°2 p.314-320 (1993)
- [9] **H. Vora, T.J. Moravec**
"Structural investigation of thin films of diamondlike carbon"
Journal of Applied Physics, Vol.52 n°10 p.6151-6157 (1981)
- [10] **S. Matsumoto**
"Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge"
Journal of Materials Science Letters, Vol.4 p.600-602 (1985)

- [11] **S. Mitura**
"Nucleation of diamond powder particles in an RF methane plasma"
Journal of Crystal Growth, Vol.80 p.417-424 (1987)
- [12] **K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano**
"Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films"
Journal of Physics D, Vol.17 p.1727-1742 (1984)
- [13] **C.V. Deshpandey, R.F. Bunshah**
"Diamond and diamondlike films : deposition processes and properties"
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A7 n°3 p.2294-2302 (1989)
- [14] **H. Eto, Y. Tamou, Y. Ohsawa, N. Kikuchi**
"TEM observations of diamond films prepared by microwave plasma CVD"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.373-379 (1992)
- [15] **Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, R. Messier**
"The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2305-2312 (1990)
- [16] **P. Bou**
"Dépôt de diamant par C.V.D assistée par plasma micro-onde"
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, spécialité chimie/chimie-physique (1991)
- [17] **N. Setaka**
"Diamond synthesis from vapor phase and its growth process"
Journal of Materials Research, Vol.4 n°3 p.664-670 (1990)
- [18] **R.L. McCarthy**
"Chemical synthesis from free radicals produced in microwave fields"
Journal of Chemical Physics, Vol.22 n°8 p.1360-1365 (1954)
- [19] **A. Ohl, M. Schmidt**
"Investigation of diamond growth in a new planar microwave plasma source"
Surface and Coatings Technology, Vol.47 p.29-38 (1991)
- [20] **K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda, T. Inuzuka**
"Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.50 n°12 p.728-729 (1987)
- [21] **S. Nakao, M. Noda, H. Watatani, S. Maruno**
"Effect of discharge current on the microstructure of diamond films deposited on aluminium substrate at low substrate temperature by dc plasma CVD"
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.30 n°1A p.45-48 (1991)

- [22] **D. Satrapa, R. Haubner, B. Lux**
"Aspects of diamond deposition by anomalous d.c. glow-discharge-actived chemical vapor deposition"
Surface and Coatings Technology, Vol.47 p.59-68 (1991)
- [23] **K. Kitahama, K. Hirata, H. Nakamatsu, S. Kawai, N. Fujimori, T. Imai**
"Synthesis of diamond by laser-induced chemical vapor deposition"
Applied Physics Letters, Vol.49 n°11 p.634-635 (1986)
- [24] **M. Yuasa, O. Arakaki, J.S. Ma, A. Hiraki, H. Kwarada**
"Low temperature diamond film fabrication using magneto-active plasma CVD"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.168-174 (1992)
- [25] **T.D. Mantei, J.J. Chang**
"Diamond deposition in a permanent magnet microwave electron cyclotron resonance discharge"
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A10 n°4 p.1423-1425 (1992)
- [26] **H. Kwarada, K.S. Mar, A. Hiraki**
"Large area chemical vapour deposition of diamond particles and films using magneto-microwave plasma"
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.26 n°6 p.1032-1034 (1987)
- [27] **J. Wei, H. Kwarada, J. Suzuki, A. Hiraki**
"Growth of diamond films at low pressure using magneto-microwave plasma CVD"
Journal of Crystal Growth, Vol.99 p.1201-1205 (1990)
- [28] **L.M. Hanssen, W.A. Carrington, J.E. Butler, K.A. Snail**
"Diamond synthesis using an oxygen-acetylene torch"
Materials Letters, Vol.7 n°7-8 p.289-292 (1988)
- [29] **W.A. Yarbrough, M.A. Stewart, J.A. Cooper**
"Combustion synthesis of diamond"
Surface Coatings and Technology, Vol 39-40 p.241-251 (1988)
- [30] **R. Komanduri, K.S. Snail, L.L. Fehrenbacher**
"Growth of diamond crystals by combustion synthesis"
Philosophical Magazine Letters, Vol.62 n°4 p.283-290 (1990)
- [31] **K.V. Ravi**
"Morphological instabilities in the low pressure synthesis of diamond"
Journal of Materials Research, Vol.7 n°2 p.384-393 (1992)

- [32] **K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu, A. Joshi**
"The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2356-2366 (1992)
- [33] **K. Takeuchi, T. Yoshida**
"The effect of oxygen on diamond synthesis in a microwave plasma jet"
 Journal of Applied Physics, Vol.71 n°6 p.2636-2639 (1992)
- [34] **S. Matsumoto, M. Hino, T. Kobayashi**
"Synthesis of diamond films in a rf induction thermal plasma"
 Applied Physics Letters, Vol.51 n°10 p.737-739 (1987)
- [35] **T.G. Owano, D.G. Goodwin, C.H. Kruger, M.A. Cappelli**
"Diamond synthesis in a 50 kW inductively coupled atmospheric pressure plasma torch"
 Proceedings of the 10th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum Germany
 Vol.3 3.1-8 p.1-6 (1991)
- [36] **C. Li, B.W. Yu, S.L. Girshick**
"Diamond film deposition in a radio-frequency thermal plasma"
 Proceedings of the 10th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum Germany
 Vol.3 3.1-9 p.1-6 (1991)
- [37] **R. Hernberg, T. Lepistö, T. Mäntylä, T. Stenberg, J. Vattulainen**
"Diamond film synthesis on Mo in thermal RF plasma"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.255-261 (1992)
- [38] **L. Abello, G. lucazeau, B. André, Th. Priem**
"Fine structure investigations of diamond and diamond-like carbon films using Raman spectroscopy"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.512-518 (1992)
- [39] **G. Verven, T. Priem, S. Païdassi**
"Dépôts CVD de diamant par torche à plasma"
 Actes de Conférence du Séminaire "Club couches minces diamant" p.205-223
 25-27 Mai 1992 Volvic France
- [40] **A. Boudina, E. Fitzer, G. Wahl**
"Diamond film preparation by arc-discharge plasma-jet-CVD and thermodynamic calculation of the equilibrium gas composition"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.380-387 (1992)
- [41] **A. Boudina, E. Fitzer, G. Wahl**
"The influence of methane concentration, substrate temperature and pressure on the morphology of diamond films grown by dc plasma jet CVD"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.248-254 (1992)

- [42] **Z.P. Lu, J. Heberlein, E. Pfender**
"Diamond CVD in thermal plasmas : a process study"
Proceedings of the 10th International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum Germany
Vol.3 3.1-6 p.1-6 (1991)
- [43] **E. Pfender, Q.Y. Han, T.W. Or, Z.P. Lu, J. Heberlein**
"Rapid synthesis of diamond by counter-flow liquid injection into an atmospheric pressure plasma jet"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.127-133 (1992)
- [44] **T. Sato, S. Furuno, S. Iguchi, M. Hanabusa**
"Diamond-like carbon films prepared by pulsed-laser evaporation"
Applied Physics A, Vol.45 p.355-360 (1988)
- [45] **M. Kitabatake, K. Wasa**
"Diamond films by ion-assisted deposition at room temperature"
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A6 n°3 p.1793-1797 (1988)
- [46] **P.L. Meunier, N. Blanchard, F. Le Texier, J.M. Mackowsky**
"Les couches de diamant artificiel"
Pour la Science, n°138 p.78-86 (1989)

ANNEXE 3

LES PLASMAS FROIDS

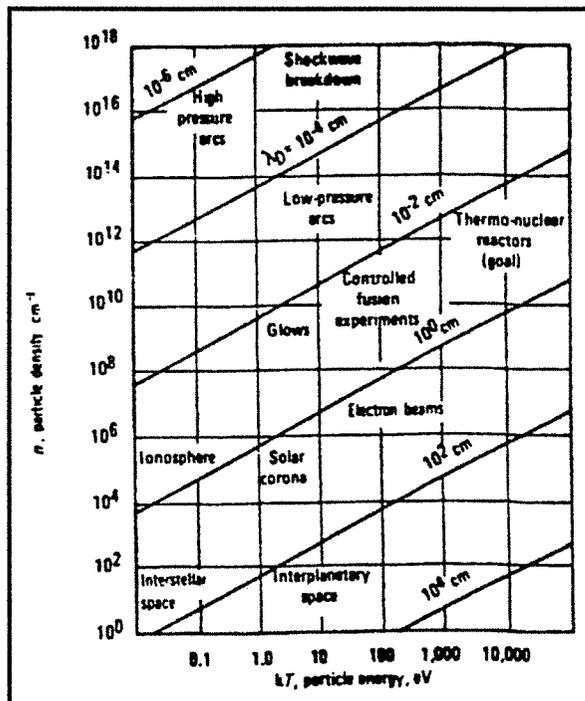


Figure 3.1.(1)
Les différentes régions plasma.

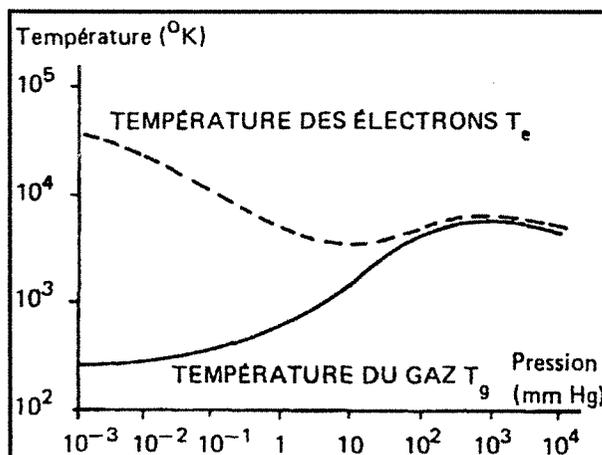


Figure 3.2.(2)
Evolution avec la pression des températures du gaz et des électrons pour une décharge *dc* à courant constant.

I. GENERALITES

Le terme plasma a été introduit en physique en 1923 par les physiciens américains Langmuir et Tonks pour désigner, dans les tubes à décharge, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, ce mot a été utilisé surtout en astrophysique pour désigner un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, électrons et ions en proportion telle que le milieu soit globalement neutre. Comme l'a indiqué initialement Crookes⁽¹⁾, le plasma constitue un quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques solide, liquide et gaz.

La nature et les propriétés du plasma dépendent de nombreux paramètres dont la pression et la nature des gaz, la concentration en espèces chargées, ainsi que de leur énergie respective. On peut donc distinguer de très nombreux types de plasmas, aux propriétés physiques sensiblement différentes. Leur état est essentiellement caractérisé par **l'énergie électronique E_e et la densité électronique N_e** . La figure 3.1. illustre l'existence des différents types de plasmas. Les plasmas totalement ionisés à des températures de plusieurs millions de degrés, ont été largement étudiés pour leur importance en cosmologie et dans les sciences thermonucléaires. Les plasmas qui nous intéressent ici, créés à basse pression et basse température, sont typiquement définis par des densités électroniques N_e comprises entre 10^9 et 10^{12} cm⁻³, et pour un spectre d'énergie situé entre 1 et 15 eV.

Ces plasmas basse température, souvent appelés **décharges luminescentes**, représentent par définition des plasmas essentiellement neutres, c'est-à-dire que le nombre de particules négativement chargées est égal au nombre de cations formés dans la décharge. Les électrons constituent les espèces négatives majoritaires, bien que l'on puisse trouver des anions issus de la décomposition du gaz. Ces décharges sont, entre autres, caractérisées par un rapport entre la température des électrons T_e , et celle du gaz T_g (particules neutres) compris entre 10 et 100. Cette absence d'équilibre permet d'obtenir un plasma dans lequel la température du gaz peut être voisine de l'ambiante, alors que les électrons sont suffisamment énergétiques pour entraîner des dissociations moléculaires par chocs inélastiques.

La figure 3.2. montre l'élévation de l'énergie des électrons (exprimée ici par la température électronique) par rapport à la température du gaz lorsqu'on évolue à basse pression. A haute pression, les collisions électrons/particules lourdes deviennent si fréquentes que la température du gaz s'élève également, limitant le découplage précédemment décrit.

Dans la plupart des cas, l'état d'une décharge luminescente peut être caractérisé par la densité des particules lourdes N et leur temps de séjour dans le plasma τ , la densité électronique N_e , et la fonction de distribution en énergie des électrons $f(E)$. Pour un système simple tel qu'un plasma de gaz inerte, la fonction de distribution $f(E)$ est une Maxwellienne⁽¹⁾. La température électronique T_e pour une telle distribution sera définie par la relation :

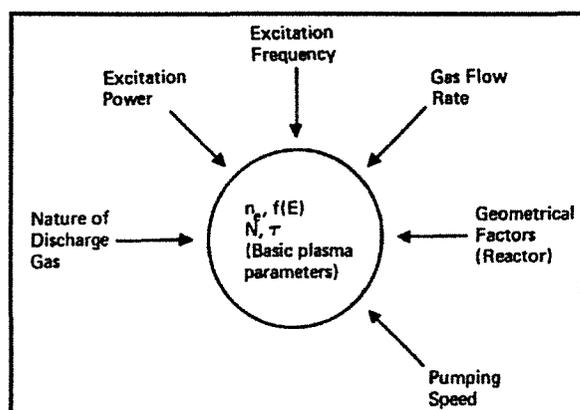


Figure 3.3.⁽³⁾
Relations paramètres plasmas/paramètres extérieurs.

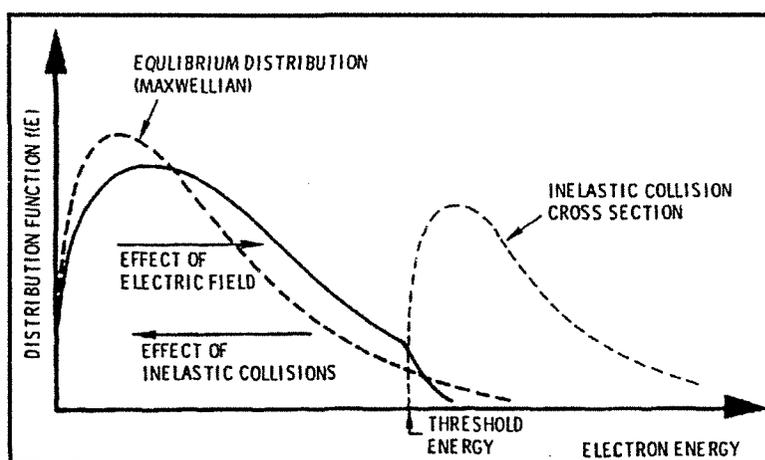


Figure 3.4.⁽⁴⁾
Evolution de la fonction de distribution $f(E)$ sous l'influence du champ électrique et des collisions inélastiques.

$$E_e = \frac{3}{2} k T_e$$

où k est la constante de Boltzmann et E_e l'énergie des électrons considérés. Malheureusement, les conditions idéales définies ci-dessus sont rarement atteintes, et plusieurs paramètres relatifs à l'environnement de la décharge modifient les paramètres de base du plasma, comme il est symbolisé sur la figure 3.3. Les paragraphes suivants détaillent les principales caractéristiques du plasma, pour différents paramètres expérimentaux susceptibles de varier.

I.1. Effet du champ électrique

L'initiation d'une décharge luminescente se réalise nécessairement sous un champ électrique, qu'il soit constant ou périodique, et influe directement sur la fonction de distribution $f(E)$ comme la figure 3.4. le schématise. Ce champ translate la fonction de distribution vers les grandes valeurs en énergie, et provoque alors une surpopulation au niveau de la queue de la fonction de distribution. A ce propos, on peut noter que les collisions inélastiques, responsables des diverses dissociations et ionisations, provoquent de façon inverse, une diminution sensible de l'énergie électronique. Cela se traduit par une surpopulation des niveaux de faibles énergies de la fonction $f(E)$.

Pour les décharges initiées à très basse pression, le champ électrique peut générer un nombre relativement important d'électrons énergétiques et, dans certains cas extrêmes, produire une fonction de distribution bi-modale. La température électronique T_e est, par conséquent, fortement dépendante du champ électrique E et de la pression P° , par une relation donnée par Boenig⁽¹⁾ :

$$T_e = 0,3 \cdot \frac{\sqrt{\frac{m_m}{m_e}} \lambda_e E}{P^\circ}$$

avec m_e et m_m les masses d'un électron et d'une molécule du gaz respectivement, λ_e le libre parcours moyen d'un électron à $T = 273$ K et $P = 1$ Torr, E le champ électrique, et P° la pression de travail exprimée en Torrs.

I.2. Effet de la fréquence d'excitation

Comme l'indiquent Wertheimer et Moisan⁽⁵⁾, il existe assez peu d'études concernant l'effet de la fréquence sur la nature du plasma, et a fortiori, sur la qualité des dépôts réalisés dans ces décharges. De plus, ces études sont particulièrement délicates à mener, compte tenu de l'interdépendance des paramètres. Il est par exemple, difficile de faire varier la fréquence d'excitation sans modifier d'autres paramètres comme la puissance injectée. Dans des conditions où seule la fréquence varie, la forme de la fonction de distribution $f(E)$ dépend du rapport (v_c/ω) ,

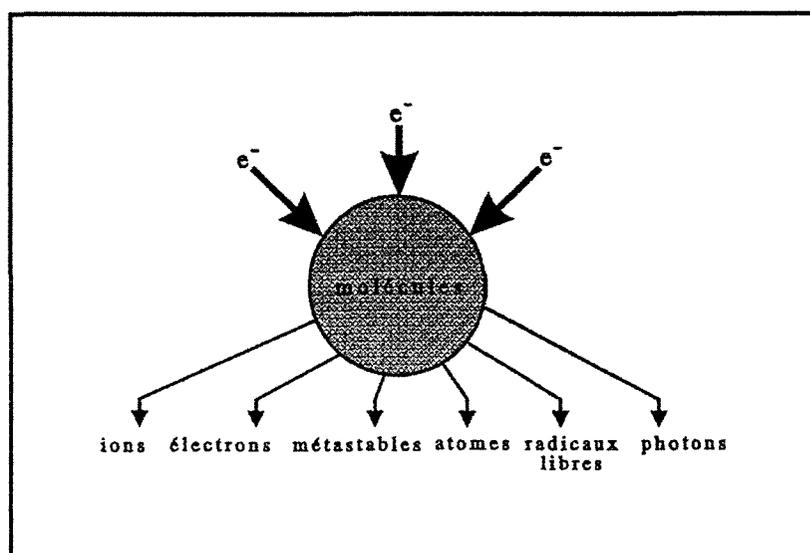


Figure 3.5.
Nature des produits issus des interactions inélastiques gaz/électrons.

où ν_c est la fréquence de collision électrons/neutres, et ω la fréquence angulaire du champ électromagnétique appliqué.

Dans le cas de décharges à haute fréquence où $(\nu_c/\omega) \ll 1$ (cas des décharges micro-ondes), la fonction $f(E)$ approche une distribution maxwellienne où la densité de population électronique de haute énergie est plus importante, mais où l'énergie électronique moyenne diminue lorsque la fréquence d'excitation s'élève. Au contraire, pour $(\nu_c/\omega) > 1$, c'est-à-dire pour des plasmas entretenus à plus basse fréquence (cas des plasmas radiofréquences), le plasma ne réagit pas au champ périodique. La situation, pour les électrons, est identique à l'état électronique observé dans la colonne positive d'une décharge continue. Ainsi, $f(E)$ n'est pas une fonction maxwellienne.

I.3. Effet de la pression

Une élévation de la pression provoque une diminution du libre parcours moyen des électrons. Par conséquent, l'énergie qu'ils acquièrent entre deux collisions est moindre, et la fonction de distribution $f(E)$ est déplacée vers les valeurs plus faibles en énergie. Cette diminution modifie de façon sensible les chocs inélastiques, et par conséquent, diminue les vitesses de réaction associées à ces chocs. D'un point de vue plus qualitatif, on observe un confinement plus important de la décharge lorsque la pression s'élève ; confinement qui peut générer des hétérogénéités de dépôt lorsque le substrat est localisé au sein du plasma.

I.4. Effet de la nature des gaz : chimie des plasmas

Dans toutes les décharges luminescentes, les électrons générés par l'ionisation partielle de molécules ou d'atomes, constituent le principal vecteur de transport de l'énergie électrique au gaz. Les collisions élastiques électrons/molécules provoquent une élévation de l'énergie cinétique de ces particules, tandis que les collisions inélastiques conduisent à la création d'espèces actives par excitation, dissociation ou ionisation des molécules constituant le gaz. De plus, des processus d'excitation/déexcitation peuvent se produire avec émission ou absorption de photons qui, si leur fréquence associée se situe dans le domaine du visible, définissent la couleur de la décharge.

La figure 3.5. schématise ces différents processus. Le nombre important de réactions pouvant se réaliser à partir des produits issus des collisions, induisent une chimie du plasma particulièrement complexe, qui dépend fortement de la nature des gaz en présence. Un aspect important de cette chimie, est la grande variété des différentes réactions susceptibles de se produire simultanément, incluant les interactions ions/molécules, espèces excitées/molécules, espèces excitées/ions, radicaux libres/ions, radicaux libres/molécules etc... Une ou plusieurs réactions peuvent se produire simultanément, ou de façon séquentielle. Dans ce dernier cas, l'apparition d'une espèce nouvelle peut alors modifier complètement la réactivité du plasma et provoquer l'apparition d'une chaîne réactionnelle différente de la première.

Il n'est évidemment pas possible de déterminer de façon quantitative les espèces présentes dans un plasma pour tous les types de mélanges gazeux. On peut néanmoins indiquer les différents types de collisions inélastiques pouvant intervenir au cours des chaînes réactionnelles :

| | | | | |
|------------------------|---|--|---|---------------------|
| | ← | | ⇒ | |
| Déexcitation | | $A + e^- \rightleftharpoons A^* + e^-$ | | Excitation |
| Déionisation | | $A + e^- \rightleftharpoons A^+ + 2e^-$ | | Ionisation |
| Photoémission | | $A + h\nu \rightleftharpoons A^*$ | | Photoexcitation |
| Déionisation radiative | | $A + h\nu \rightleftharpoons A^+ + e^-$ | | Photoionisation |
| Recombinaison | | $A^* + B \rightleftharpoons A + B^+ + e^-$ | | Effet Penning |
| Transfert de charge | | $A + B^+ \rightleftharpoons A^+ + B$ | | Transfert de charge |

La vitesse de ces processus peut considérablement varier, et dépend des conditions ambiantes telles que la température, la densité électronique, ainsi que des densités des différentes particules lourdes présentes dans le gaz. Lorsque les gaz pénètrent dans le plasma, ils sont dissociés et ionisés par les collisions inélastiques avec les électrons qui ont une énergie supérieure aux énergies seuil de dissociation et d'ionisation (notées indifféremment E_s). Bou⁽⁶⁾ a défini les constantes de dissociation K_j^d et d'ionisation K_j^i de l'espèce j considérée, par l'expression :

$$K_j^{d,i} = \frac{\sigma_{\max}}{N_e} \int_{E_s}^{\infty} f(E) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE$$

avec :

- N_e : densité électronique
- m_e : masse de l'électron
- σ_{\max} : valeur maximale des sections efficaces de dissociation ou d'ionisation
- E_s : seuil de dissociation ou d'ionisation de l'espèce j
- $f(E)$: fonction de distribution en énergie des électrons

La production de radicaux et d'ions issus de ces réactions amène ensuite à considérer des réactions secondaires entre espèces neutres, des réactions ions-molécules, et de nouvelles interactions entre les électrons et les produits secondaires de toutes ces réactions.

II. CAS DE PLASMAS UTILISES POUR LA SYNTHÈSE DE DIAMANT CVD

II.1. Introduction

Un nombre important d'études ont été consacrées à la chimie des plasmas utilisés pour l'élaboration de diamant C.V.D ou de composés proches diamant, en particulier dans des plasmas radiofréquences⁽⁷⁻¹⁰⁾ et des plasmas micro-ondes^(6,11-22).

Dans le cas de plasmas radiofréquences de méthane, Catherine et al.⁽⁹⁾ ont montré que la densité électronique N_e est dans la gamme 10^9 - 10^{10} cm⁻³, et varie comme la racine carrée de la puissance radiofréquence. Une élévation de la pression provoque une diminution de la densité N_e , mais la température électronique T_e reste constante. Un des enjeux majeurs du diagnostic plasma est la détermination des espèces actives responsables de la croissance du diamant. Pour les plasmas radiofréquences, la spectroscopie d'émission et la spectrométrie de masse, mettent systématiquement en évidence les espèces H et H₂. A ce propos, Catherine et al.⁽⁹⁾ indiquent que la teneur en hydrogène atomique s'élève très rapidement lorsque la puissance radiofréquence injectée augmente. Par contre, les résultats divergent concernant les espèces carbonées présentes dans la décharge. Catherine⁽⁹⁾ et Weiler⁽¹⁰⁾ détectent principalement l'espèce CH, mais notent l'absence des composés du type CH₂ ou CH₃. Au contraire, Tachibana⁽⁷⁾ indique que le radical CH₃ est le produit majeur de la dissociation du méthane.

Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les décharges micro-ondes sont très intéressantes dans le cas des dépôts CVD de diamant, dans la mesure où le degré d'ionisation/dissociation peut être très important, et que la décharge peut être entretenue sans l'aide d'électrodes, ce qui écarte les principaux problèmes de pollution dus à ces armatures métalliques. McCarthy⁽¹¹⁾ a d'ailleurs souligné les avantages de la décharge micro-onde par rapport aux autres décharges périodiques, en observant que le spectre d'émission d'un tel plasma était beaucoup plus étendu, que la décharge pouvait être entretenue à des pressions plus importantes, et que la production de radicaux libres était environ dix fois plus élevée.

Du point de vue électrique, le plasma se comporte comme un mauvais diélectrique qui peut absorber de l'énergie. On pourra obtenir une décharge entretenue, si l'énergie absorbée par le plasma équilibre les pertes. Celles-ci peuvent s'exprimer par la relation :

$$\text{Pertes} = N_e \cdot [v_i \cdot e \cdot V_i + \sum v_{ex} \cdot e \cdot V_{ex}] + \text{Terme de chauffage}$$

avec les paramètres suivants :

v_i, v_{ex} : fréquences d'ionisation et d'excitation

V_i, V_{ex} : potentiels d'ionisation et d'excitation

e : charge de l'électron

N_e : densité électronique

Cette relation montre que les conditions d'entretien d'une décharge dépendent de nombreux paramètres (nature, fréquence et distribution du champ électrique, nature des gaz, pression, géométrie de l'enceinte etc...), rendant difficile la maîtrise de ce problème.

Les paramètres électriques qui influent sur la nature des réactions chimiques sont le coefficient de surtension Q (appelé parfois facteur de qualité), l'impédance d'entrée et le champ électrique. McCarthy⁽¹¹⁾ qui a étudié le rendement de production en radicaux libres de décharges micro-ondes de gaz simples comme l'hydrogène, montre que ce rendement peut s'exprimer par une relation du type :

$$R_{rl} = A - B \exp[-v \alpha^w]$$

où R_{rl} s'exprime en mol/kW.h et les variables B , v et w sont des valeurs empiriques déterminées expérimentalement. Le paramètre α définit la qualité de la décharge, et s'exprime par :

$$\alpha = \frac{E^2 P}{\tau Z_s}$$

où E est le champ électrique, P la pression totale, Z_s l'impédance d'entrée, et τ le temps entre la création d'une espèce radicalaire au sein de la décharge et le point de mesure situé en post-décharge. Dans le cas de l'hydrogène, R_{rl} augmente lorsque α s'élève, jusqu'à une valeur limite correspondant à l'asymptote $A = 1$ mol/kW.h. Ainsi, la densité de plasma ne peut pas excéder un niveau maximal au-delà duquel le champ électromagnétique est atténué, et ne peut plus pénétrer efficacement dans le plasma pour augmenter les dissociations. Autrement dit, lorsque la puissance micro-onde augmente, la densité de plasma s'élève, jusqu'à ce que la fréquence du plasma ω_p devienne comparable à la fréquence d'excitation $\nu = 2450$ MHz. A cette valeur appelée **fréquence de coupure**, la densité électronique maximale N_e^{max} est atteinte et est proche de 10^{11} cm⁻³. Cette valeur est généralement plus importante que dans le cas des plasmas radiofréquences.

II.2. Effet de l'hydrocarbure : nature des précurseurs

L'élaboration de diamant par procédé CVD assisté par plasma micro-onde, fait appel à un mélange gazeux contenant très souvent de l'hydrogène moléculaire en grande quantité ($95 < \text{Vol}\% \text{H}_2 < 99,9$), et un composé carboné généralement hydrocarboné, en faible concentration ($0,1 < \text{Vol}\% \text{C}_x\text{H}_y < 5$). Les différentes élaborations reportées dans la littérature montrent l'extrême diversité des composés hydrocarbonés pouvant être utilisés (alcane, alcène, alcyne, hydrocarbures aromatiques, ainsi que tous les dérivés comportant les groupements alcool ou carbonyle). Néanmoins, on peut remarquer que 90% des synthèses se réalisent sur des mélanges $\text{CH}_4\text{-H}_2$ ou $\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}_2$, avec des additions éventuelles d'oxygène ou de gaz rares.

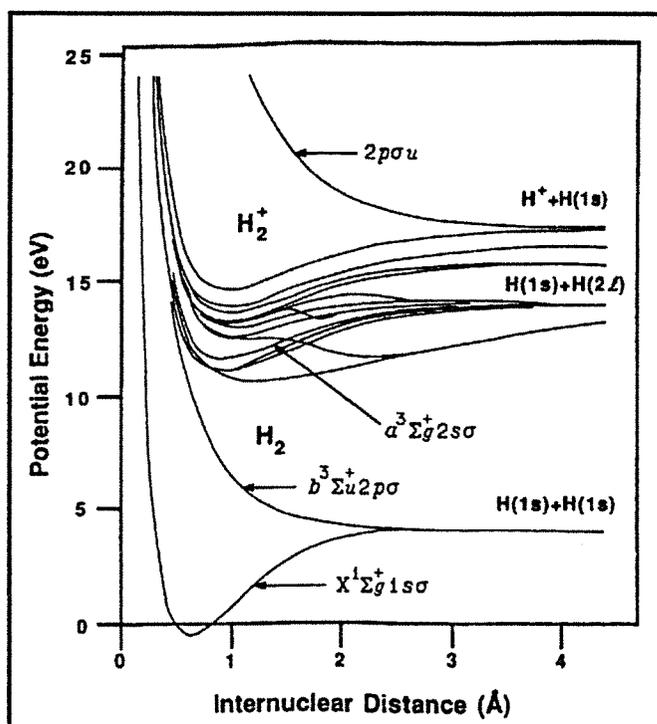


Figure 3.6.(18)
Diagramme d'énergie de l'hydrogène.

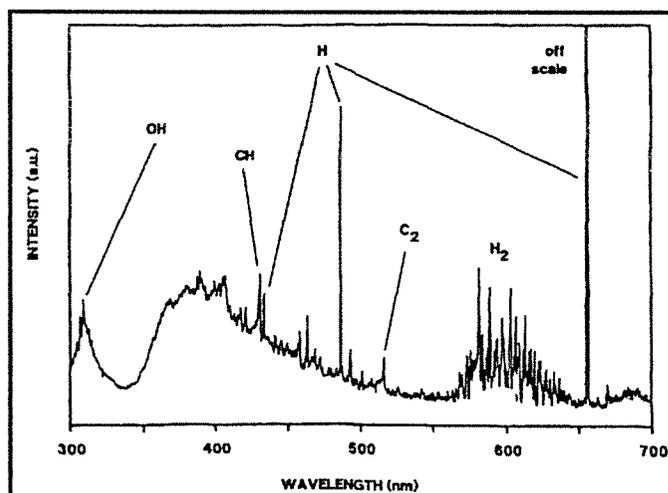


Figure 3.7.(18)
Spectre d'émission d'un plasma micro-onde $H_2-O_2-CH_4$.

Plusieurs études, généralement réalisées par spectroscopie d'émission et par spectrométrie de masse, ont été menées afin de connaître les espèces présentes dans le plasma issues de la décomposition, de définir les différentes réactions chimiques principales, et de détecter les espèces responsables de la formation et la croissance du diamant. Vastola et Wightman⁽¹²⁾ indiquent que les spectres d'émission de décharges d'hydrogène ou de méthane purs, mettent en évidence les raies de la série de Balmer correspondant aux différentes désexcitation de l'hydrogène atomique, et que des décharges issues d'hydrocarbures tels que C_2H_2 ou C_6H_6 en sont exemptes.

Pour toutes les élaborations concernant le dépôt de diamant, l'hydrogène atomique est l'espèce systématiquement détectée par spectroscopie d'émission. L'obtention de ce radical est essentiellement conditionnée par la densité N_e et l'énergie E_e des électrons. Cerio et Weimer⁽¹⁸⁾ ont mesuré ces paramètres pour des décharges micro-ondes d'hydrogène pur, ou de mélanges CH_4-H_2 pour des pressions de l'ordre de 30 hPa. Ils montrent que E_e est de l'ordre de 6 eV, et ne varie pas de façon sensible lorsque l'hydrocarbure est ajouté. Par contre, la densité électronique N_e , proche de $2,2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dans l'hydrogène pur, diminue de 50% lorsque du méthane est ajouté. La figure 3.6. correspond au diagramme d'énergie de l'hydrogène, qui montre que l'énergie de dissociation de H_2 est de 4,5 eV, c'est-à-dire une valeur inférieure à E_e . Néanmoins, la dissociation effective de H_2 n'aura lieu qu'avec des électrons possédant une énergie au moins égale à 9 eV. La dissociation de H_2 pourra cependant se faire par un processus faisant intervenir le niveau antiliant $b^3\Sigma_u^+ 2p\sigma$ obtenu, soit par excitation directe du niveau fondamental $X^1\Sigma_g^+ 1s\sigma$, soit par relaxation d'un niveau triple $a^3\Sigma_g^+ 2s\sigma$. Cette relaxation est confirmée expérimentalement sur la figure 3.7., par la présence d'une bande d'émission située entre 340 et 520 nm caractéristique des transitions radiatives entre les deux niveaux.

Si la présence de l'hydrogène atomique ne fait aucun doute, la nature des espèces carbonées actives issues de la dissociation du gaz, qui participent à la formation du diamant, est encore incertaine et dépend probablement de l'hydrocarbure utilisé. D'une façon générale, les différents résultats expérimentaux semblent indiquer que les conditions d'obtention du diamant sont guidées par des interactions neutres-neutres, et que les espèces ioniques présentes dans le plasma n'interviennent pas de façon significative dans les processus de dépôt. Ainsi, Matsumoto⁽¹³⁾ reporte un taux d'ionisation de H_2 très faible de l'ordre de 10^{-5} , dans une décharge micro-onde d'hydrogène. D'une façon plus précise, Hsu⁽²⁰⁾ indique que le paramètre significatif dans ce type de décharge n'est pas la température électronique, mais la teneur en hydrogène atomique qui détermine les processus chimiques conduisant à la formation des espèces carbonées actives. En faisant l'hypothèse que la teneur en anions est négligeable, et en imposant l'électroneutralité du plasma, Hsu note que la densité électronique N_e est égale à la densité ionique N_i . Si l'on tient compte de la température du gaz (en moyenne 1000 K), et de la pression totale du gaz (environ 26 hPa), la fraction molaire ionique est alors proche de $4 \cdot 10^{-7}$ ce qui minimise les processus ioniques dans la chimie de ces plasmas.

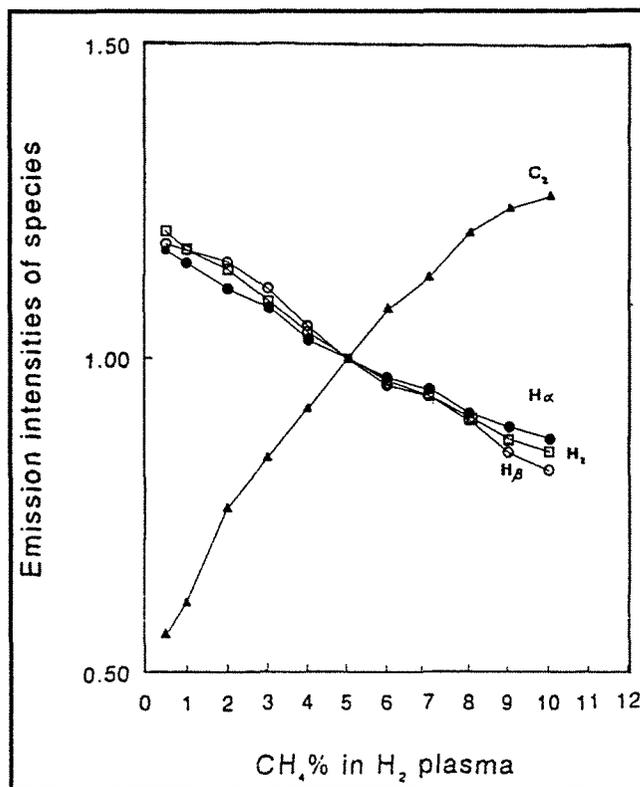


Figure 3.8.⁽²²⁾

Intensités d'émission des espèces C₂, H_α, H_β et H_γ dans une décharge micro-onde CH₄-H₂ en fonction de la teneur en méthane.

Les études réalisées par spectroscopie d'émission et spectrométrie de masse, mettent en évidence plusieurs composés carbonés susceptibles d'intervenir dans la formation du diamant. D'une façon générale, il existe deux tendances qui s'opposent et qui font intervenir, soit une espèce de type CH_x ^(14,16-21), soit une espèce de type C_2H_y ⁽¹⁵⁾. Comme indiqué sur la figure 3.7., les espèces carbonées détectées par spectroscopie d'émission sont souvent C_2 (bande de Swan à 517 nm), CH (système 3900 Å à 431 nm), mais aussi C (248 nm), CH_2 , et CH_3 . Il est souvent reporté que la présence des espèces de type CH_x est la conséquence de la dissociation directe du méthane par collisions inélastiques. Dans ce sens, Cerio et Weimer⁽¹⁸⁾ notent que l'énergie électronique du plasma est suffisante pour dissocier successivement les quatre atomes d'hydrogène du méthane ($E_{\text{CH}_3-\text{H}} = 9\text{eV}$, $E_{\text{CH}_2-\text{H}} = 10\text{eV}$, $E_{\text{CH}-\text{H}} = 11\text{eV}$ et $E_{\text{C}-\text{H}} = 12\text{eV}$). Des corrélations entre des spectres d'émission et la qualité des films déposés ont été menées, afin de détecter les espèces responsables de la formation du diamant, puis de sa détérioration par l'apparition des phases graphitiques. Balestrino⁽²¹⁾ et Shih⁽²²⁾ ont étudié l'évolution morphologique des cristaux de diamant en fonction de la teneur en méthane dans une décharge micro-onde $\text{CH}_4\text{-H}_2$ (figure 3.8.). Ils reportent que le dépôt de diamant a uniquement lieu lorsque l'espèce CH est détectée, et que l'évolution de cristaux bien facettés à des particules sphéroïdes s'accompagne d'une élévation importante du signal C_2 , ainsi que d'une diminution des signaux relatifs à l'hydrogène atomique et l'hydrogène moléculaire excité.

A partir des études précédentes, il semble que les espèces de type CH_x sont plutôt responsables de la formation du diamant, et que la présence des espèces de type C_2H_y détériore la qualité des dépôts. Johnson et al.⁽¹⁹⁾ ont réalisé des dépôts de diamant à partir de mélanges isotopiques $^{13}\text{CH}_4\text{-}^{12}\text{C}_2\text{H}_2\text{-H}_2$, et ont analysé par spectroscopie Raman la composition isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ du diamant. Les films obtenus sont constitués de ^{13}C de façon majoritaire, prouvant que les mécanismes de construction atomique du diamant font appel au méthane via des espèces intermédiaires issues de la décomposition de cet hydrocarbure.

II.3. Effet de l'oxygène

Un nombre important d'élaboration sont réalisées à partir de mélanges gazeux contenant de l'oxygène, soit sous sa forme moléculaire O_2 , soit introduit à partir d'un composé carboné oxygéné comprenant un groupement alcool ou carbonyle (cétones, aldéhydes, éther-oxyde), soit sous forme d'eau. Le spectre de la figure 3.7., obtenu pour un plasma $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-CH}_4$, met en évidence l'espèce OH. Saito et al.⁽¹⁴⁾ détectent également ce radical, ainsi que l'espèce excitée CO^* dans le cas de plasma $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CH}_4$. Ils indiquent que les radicaux oxygénés, systématiquement présents dans les décharges oxygénées, sont plus actifs vis-à-vis du décapage des phases non-diamant que les radicaux classiques, en particulier pour les phases DLC susceptibles de se codéposer.

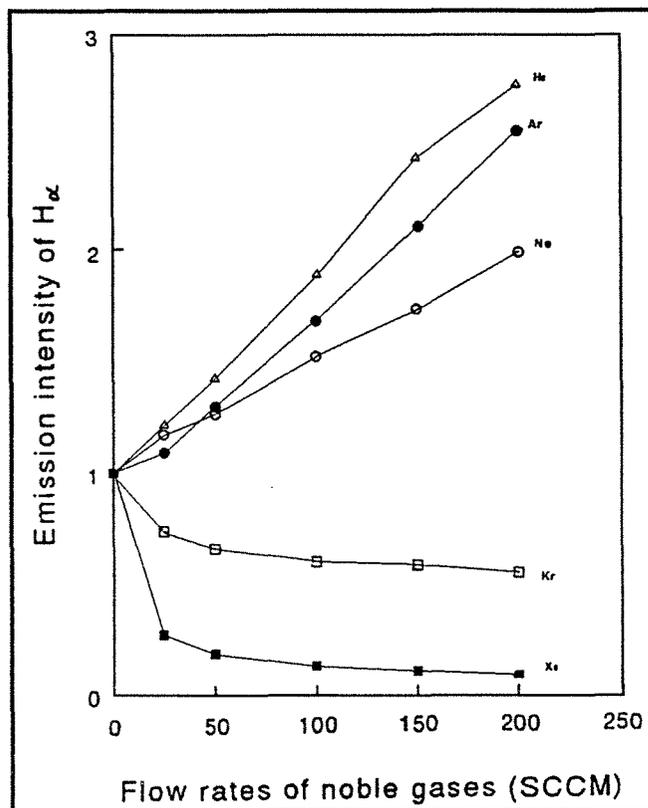


Figure 3.9.(22)

Evolution de l'intensité d'émission H α en fonction du débit en gaz rares dans un plasma CH $_4$ -H $_2$ (1 vol% CH $_4$).

Weimer et al.⁽¹⁷⁾ ont étudié la phase gazeuse par spectrométrie de masse de décharges micro-ondes H₂-O₂-CH₄. Ils remarquent qu'une très faible addition d'oxygène modifie complètement la chimie du plasma, et élève la vitesse de croissance du diamant. Parallèlement, les teneurs en C₂H₂ et CO augmentent alors que la teneur en CH₄ diminue. Si la concentration en oxygène devient importante (> 0,5 vol%), la teneur des espèces oxygénées CO et H₂O augmente tandis que celle des espèces carbonées C₂H₂ et CH₄ diminue. Les auteurs notent alors une amélioration notable de la qualité du diamant, mais une diminution de la vitesse de croissance. Ces résultats confirment l'effet majeur du méthane pour la formation du diamant, et semblent indiquer que l'oxygène intervient indirectement par formation d'espèces actives oxygénées, en particulier le monoxyde de carbone CO. Une étude complète⁽¹⁶⁾ concernant le dépôt de diamant dans des décharges CO-H₂ rejoint cette analyse, et indique que la teneur en CO influe directement sur le rapport [CH₃]/[C₂H₂].

II.4. Effet des gaz rares

L'adjonction de gaz rares, en particulier l'argon, dans les mélanges plasmagènes dédiés au dépôt de diamant est assez courante, et une étude complète par spectroscopie d'émission a été réalisée par Shih et al.⁽²²⁾ sur des mélanges CH₄-H₂-gaz rare. La figure 3.9. représente l'évolution de l'intensité d'émission H α , en fonction du débit de gaz rare dans le mélange. On note que l'effet bénéfique du gaz rare, qui correspond à une élévation de la teneur en hydrogène atomique du plasma, est d'autant plus important que sa masse atomique est faible. Cette amélioration est confirmée par l'analyse morphologique réalisée sur les films obtenus. Les auteurs ajoutent que les spectres d'émission révèlent la présence d'espèces excitées relatives aux gaz rares, lorsque ceux-ci sont ajoutés dans le mélange gazeux. Par conséquent, les gaz rares ne constituent pas simplement un diluant de l'hydrogène, mais participent à l'activation du plasma. Muranaka et al.⁽¹⁶⁾ vont plus loin dans le cas de dépôts réalisés dans un mélange CO-H₂-Ar, en indiquant que l'atome excité d'argon Ar* dont l'énergie peut atteindre 12 eV, participe directement à la dissociation gazeuse et active les réactions de surface par collision avec des espèces chimisorbées.

Références bibliographiques

- [1] **H.V. Boenig**
"Fundamentals of plasma chemistry and technology"
Edition Technomic Publishing co. inc. Lancaster Basel (1989)
- [2] **G. Laroche**
"Procédés électriques dans les traitements et revêtements de surface"
Extrait du Chapitre 9.3 p.502-505 Edition Electra (1991)
- [3] **E. Kay, J. Coburn, A. Dilks**
"Plasma chemistry of fluorocarbons as related to plasma etching and plasma polymerization"
Topics in Current Chemistry, Vol.94 p.1-42 (1980)
- [4] **F.R. Bunshah, J.M. Blocher, T. Bonifield**
"Deposition technologies for films and coatings : developments and applications"
Park Ridge : Noyes Publications (1982)
- [5] **M.R. Wertheimer, M. Moisan**
"Comparison of microwave and lower frequency plasmas for thin film deposition and etching"
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A3 n°6 p.2643-2649 (1985)
- [6] **P. Bou**
"Dépôt de diamant par C.V.D assistée par plasma micro-onde"
Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, spécialité chimie/chimie-physique (1991)
- [7] **K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano**
"Diagnostics and modelling of a methane plasma used in the chemical vapour deposition of amorphous carbon films"
Journal of Physics D, Vol.17 p.1727-1742 (1984)
- [8] **S.O. Hay, W.C. Roman, M.B. Colket**
"CVD diamond deposition processes investigation : CARS diagnostic/modeling"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2387-2397 (1990)
- [9] **Y. Catherine, A. Pastol, L. Athouel, C. Fourier**
"Diagnostics of CH₄ plasmas used for diamond-like carbon deposition"
IEEE Transactions of Plasma Science, Vol.18 n°6 p.923-929 (1990)
- [10] **M. Weiler, R. Kleber, K. Jung, H. Ehrhardt**
"Characterization of a CH₄-RF-plasma by ion flux, Langmuir probe, and optical emission spectroscopy measurements"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.121-126 (1992)

- [11] **R.L. McCarty**
"Chemical synthesis from free radicals produced in microwave field"
Journal of Chemical physics, Vol.22 n°8 p.1360-1365 (1954)
- [12] **F.J. Vastola, J.P. Wightman**
"The rearrangement of acetylene, benzene, ethane, ethylene, methane and naphthalene in a microwave discharge"
Journal of Applied Chemistry, Vol.14 p.69-73 (1964)
- [13] **O. Matsumoto, T. Katagiri**
"Effect of dilution gases in methane on the deposition of diamond-like carbon in a microwave discharge II : effect of hydrogen"
Thin Solid Films, Vol.146 p.283-289 (1987)
- [14] **Y. Saito, K. Sato, H. Tanaka, K. Fujita, S. Matuda**
"Diamond synthesis from methane-hydrogen-water mixed gaz using a microwave plasma"
Journal of Materials Science, Vol.23 p.842-846 (1988)
- [15] **J.A. Mucha, D.L. Flamm, D.E. Ibbotson**
"On the role of oxygen and hydrogen in diamond-forming discharges"
Journal of Applied Physics, Vol.65 n°9 p.3448-3452 (1989)
- [16] **Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera**
"Low temperature ($\approx 400^{\circ}\text{C}$) growth of polycrystalline diamond films in the microwave plasma of CO/H_2 and $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}$ systems"
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A9 n°1 p.76-84 (1991)
- [17] **W.A. Weimer, F.M. Cerio, C.E. Johnson**
"Examination of the chemistry involved in a microwave plasma assisted chemical vapor deposition of diamond"
Journal of Materials Research, Vol.6 n°10 p.2134-2144 (1991)
- [18] **F.M. Cerio, W.A. Weimer**
"Electrostatic probe measurements for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition of diamond"
Applied Physics Letters, Vol.59 n°26 p.3387-3389 (1991)
- [19] **C.E. Johnson, W.A. Weimer, F.M. Cerio**
"Efficiency of methane and acetylene in forming diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition"
Journal of Materials Research, Vol.7 n°6 p.1427-1431 (1992)
- [20] **W.L. Hsu**
"Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition : is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions ?"
Journal of Applied Physics, Vol.72 n°7 p.3102-3109 (1992)

- [21] **G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, I. Pinter, A. Tebano, P. Paroli**
"Growth of diamond films : general correlation between film morphology and plasma emission spectra"
Applied Physics Letters, Vol.62 n°8 p.879-881 (1993)
- [22] **H.C. Shih, C.P. Sung, W.T. Hsu, S.L. Sung, C.T. Hwang, H.F. Hsieh, W.L. Fan**
"The dilution effect of noble gases on the structure and composition of chemically vapour-deposited diamond films"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.531-536 (1993)

ANNEXE 4

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

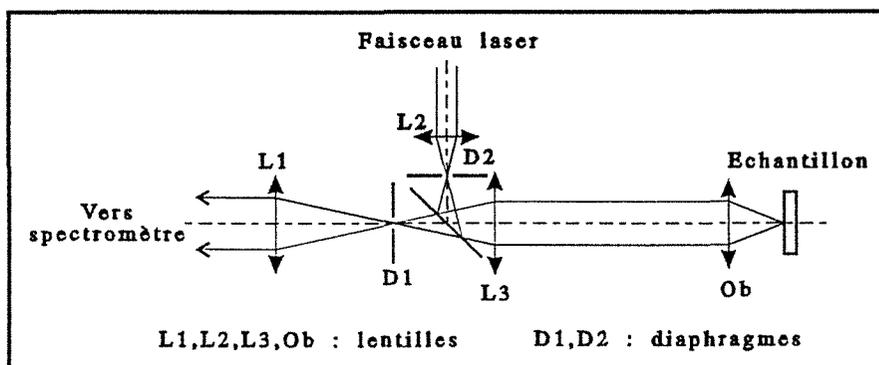


Figure 4.1.⁽¹⁾

Spectroscopie Raman en retour avec couplage d'un microscope et d'un spectromètre.

I. SPECTROSCOPIE RAMAN

I.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'exploration des niveaux d'énergie des molécules qui consiste à examiner la lumière qu'elles diffusent inélastiquement. Les photons incidents, généralement issus d'une source monochromatique type laser (Ar⁺ : $\lambda = 488$ nm ou 514,5 nm, Kr : $\lambda = 647,1$ nm), heurtent les molécules ou les atomes du matériau étudié. Certains photons perdent une partie de leur énergie et contribuent à la diffusion Stokes de fréquence plus basse dans le faisceau émergent. D'autres photons, généralement moins nombreux, peuvent récupérer de l'énergie des molécules ou atomes initialement dans un état excité, et contribuent à la diffusion anti-Stokes de fréquence plus élevée. La probabilité d'une perte d'énergie des photons étant plus grande que le gain, l'intensité des raies Stokes sera plus importante, et on préférera analyser cette partie du spectre.

La lumière diffusée est analysée en énergie par un spectromètre selon une configuration expérimentale dépendant de l'appareil. Les photons diffusés peuvent être analysés perpendiculairement au faisceau incident, mais une technique plus récente, basée sur le couplage d'un microscope optique et d'un spectromètre, réalise une analyse de la diffusion en retour. Ce dernier montage, schématisé figure 4.1., permet l'analyse de zones ponctuelles par focalisation du faisceau laser (microsonde Raman) et facilite le contrôle visuel de l'impact laser au niveau de l'échantillon. Les spectres sont établis en indiquant le déplacement Raman en nombre d'onde ($\bar{\nu}$) des photons diffusés par rapport aux photons issus de la diffusion élastique (diffusion *Rayleigh* de même longueur d'onde que l'onde excitatrice). Le déplacement Raman est donc défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \left[\frac{1}{\lambda_{\text{Rayleigh}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Stokes}}} \right]$$

La variation d'énergie du système peut être vibrationnelle et rotationnelle, mais dans des structures comme les solides où la position des atomes est fixée, la variation d'énergie sera vibrationnelle et les transitions observées dépendront essentiellement de la modification de la polarisabilité des atomes lorsque ceux-ci vibrent. Si cette polarisabilité varie, la vibration est active en Raman et peut échanger de l'énergie avec un photon au cours d'une collision. Dans un réseau cristallin, les vibrations atomiques sont quantifiées par les phonons optiques dont le nombre et la dispersion en énergie dépendront essentiellement de la symétrie cristalline.

Le spectre Raman constitue donc une signature de la nature du composé et représente, au même titre que la spectroscopie infrarouge, une sonde de l'ordre à très courte distance où des cristallites de quelques nanomètres sont susceptibles de donner des spectres très proches d'un

cristal massif. Il est donc possible d'étudier de petits échantillons, ou des domaines très restreints d'un matériau polyphasé sans préparation particulière. Néanmoins, l'échantillon analysé ne doit pas absorber les photons incidents, ou se transformer sous l'impact du faisceau. On note souvent des problèmes de reproductibilité des intensités lorsque l'on change la longueur d'onde de l'onde excitatrice ou lorsque l'échantillon comporte des impuretés fluorescentes extrinsèques. D'une façon générale, la spectroscopie Raman permettra :

- D'identifier les phases présentes dans la zone d'analyse.
- D'évaluer l'ordre cristallin par l'intensité des raies Raman.
- D'évaluer les distorsions de la maille cristalline par l'analyse du profil des raies, en particulier la largeur à mi-hauteur $\Delta \nu$ des pics.
- D'évaluer les défauts dans la structure par le niveau du fond continu.
- De détecter la présence d'impuretés extrinsèques par l'observation de bandes luminescentes.

I.2. Spectroscopie Raman des composés carbonés

Compte tenu des mécanismes de diffusion décrits dans le paragraphe précédent, les spectres Raman sont très sensibles à la symétrie des matériaux étudiés, en particulier l'arrangement des atomes dans la maille cristalline. Dans le cas des matériaux carbonés, le diamant et le graphite fournissent des spectres Raman typiques et parfaitement prévisibles à l'aide de la théorie des groupes. En revanche, la prédiction des spectres de composés moins bien définis comme le carbone amorphe, les composés proches diamant (DLC) ou le graphite microcristallin, semble beaucoup plus délicate du fait de l'absence de modèles structuraux précis définissant l'ordre cristallin.

Un des principaux avantages de la spectroscopie Raman, appliquée à la caractérisation des films de diamant CVD, concerne l'extrême sensibilité des composés graphitiques par rapport au diamant. Cette différence de sensibilité, souvent décrite dans la littérature^(2,3), est quantifiée par le rapport des coefficients de diffusion Raman du graphite et du diamant (σ_g/σ_d). Ce rapport est proche de 50 et est dû à un effet de résonance dans le cas du graphite qui met en exergue des petites quantités de phases non-diamant présentes dans les cristaux ou films de diamant CVD. La bonne transparence du diamant dans le domaine du visible limite l'absorption des photons, ce qui améliore le rendement de diffusion. Ce rendement pourra chuter sensiblement lors de l'analyse de dépôts de mauvaises qualités où les phases graphitiques absorbantes limiteront la diffusion Raman.

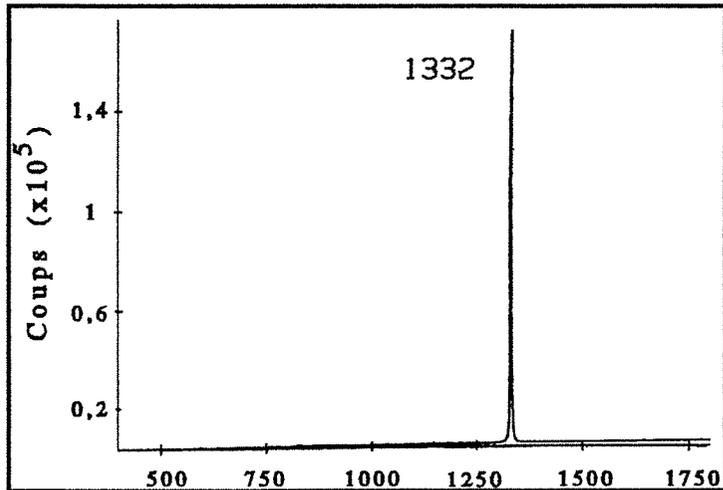


Figure 4.2.⁽³⁾
Signal Raman du diamant naturel.

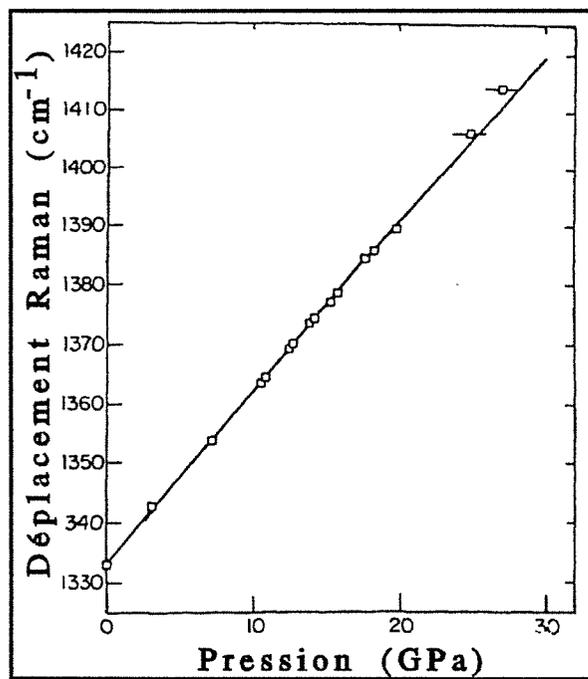


Figure 4.3.⁽⁸⁾
Déplacement Raman du signal diamant en fonction de la pression.

I.2.1. Cas du diamant

Le diamant, de symétrie F_{d3m} possède deux atomes par maille élémentaire. Les règles de sélection quantiques imposent un seul mode de vibration actif en Raman. Ce mode correspond au phonon optique de symétrie F_{2g} triplement dégénéré, et apparaît sous la forme d'un pic du premier ordre très étroit à $\bar{\nu}_{\text{diamant}} = 1332 \text{ cm}^{-1}$ ⁽³⁾, et d'une bande de deuxième ordre entre 2050 cm^{-1} et 2770 cm^{-1} beaucoup moins intense, dont l'origine semble beaucoup moins claire que le signal du premier ordre⁽⁴⁻⁶⁾. La figure 4.2. représente le spectre Raman d'un diamant naturel où l'on note la finesse du signal et l'absence de bandes parasites.

La position du pic dépend de la température et de la pression. La dépendance en température est assez limitée puisque $\bar{\nu}_{\text{diamant}}$ passe de $1333,3 \text{ cm}^{-1}$ à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ lorsque la température s'élève de 15 K à 300 K. Néanmoins, des artefacts peuvent naître de cet effet lors de la caractérisation de films de diamant CVD à l'aide de fortes puissances laser. Bachmann et al.⁽⁷⁾ indiquent que l'analyse d'un film de qualité moyenne s'accompagne d'une absorption photonique par les inclusions graphitiques présentes dans le dépôt. Cette absorption provoque une élévation locale de la température qui modifie la position du pic associé au diamant.

Depuis plusieurs années, l'étude Raman du diamant en fonction de la pression a été intense, compte tenu des applications potentielles concernant la mesure des hautes pressions⁽⁸⁻¹¹⁾. Le signal du premier ordre du diamant est déplacé vers les grandes valeurs de $\bar{\nu}$ lorsque la pression s'élève. La dépendance est linéaire et est illustrée sur la figure 4.3. par une droite de pente égale à $2,87 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Dans le cas du diamant CVD, la position du pic du premier ordre semble invariablement localisée à 1332 cm^{-1} excepté pour des dépôts réalisés sur des substrats durs de type Al_2O_3 , WC ou SiAlON. Pour ces matériaux, le pic diamant peut être déplacé positivement ($\bar{\nu} > 1332 \text{ cm}^{-1}$) ou négativement ($\bar{\nu} < 1332 \text{ cm}^{-1}$) de 4 à 13 cm^{-1} . Les déplacements négatifs peuvent être interprétés comme des contraintes de tensions présentes dans le film, et les déplacements positifs comme des contraintes de compressions⁽³⁾.

Une caractéristique importante de pic Raman du diamant est sa largeur à mi-hauteur $\Delta \bar{\nu}$ qui augmente lorsque la taille des cristaux diminue par une relation du type⁽⁷⁾ :

$$\Delta \bar{\nu} \cdot L = 70 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$$

Où L est la taille des particules en nm. Les diamants synthétiques HP/HT peuvent avoir une largeur $\Delta \bar{\nu}$ de $1,7 \text{ cm}^{-1}$, les diamants naturels ont une largeur $\Delta \bar{\nu}$ proche de 2 cm^{-1} , et le diamant CVD oscille entre 2 et 14 cm^{-1} avec une valeur typique $\Delta \bar{\nu}$ de 5 cm^{-1} . On peut enfin noter que $\Delta \bar{\nu}$ est toujours plus faible pour des cristaux isolés que pour des films.

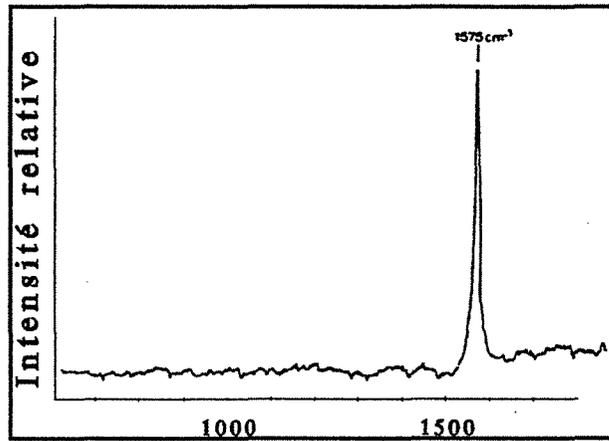


Figure 4.4.(12)
Spectre Raman du graphite monocristallin.

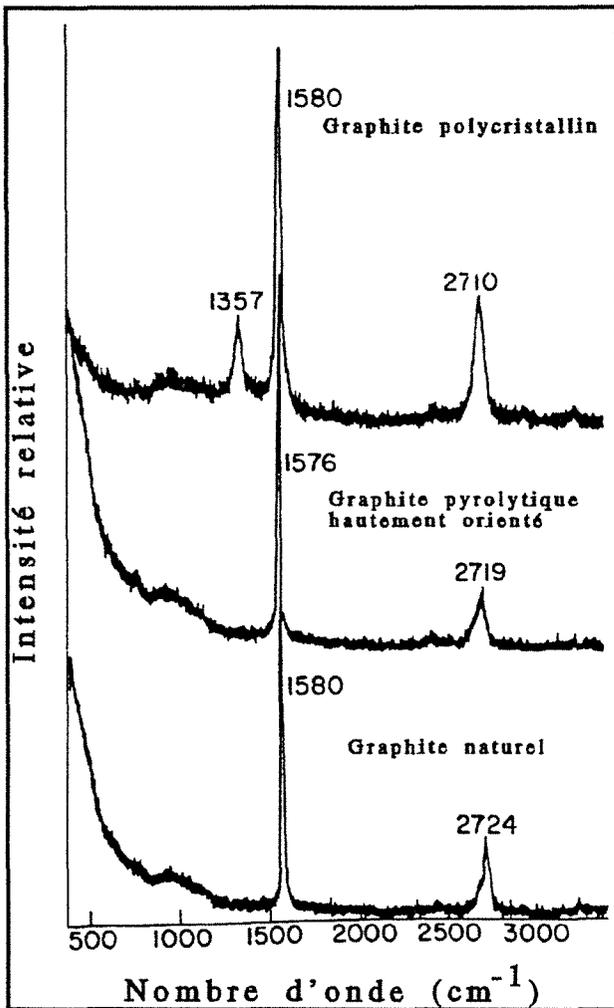


Figure 4.5.(3)
Spectres Raman de différents composés graphitiques.

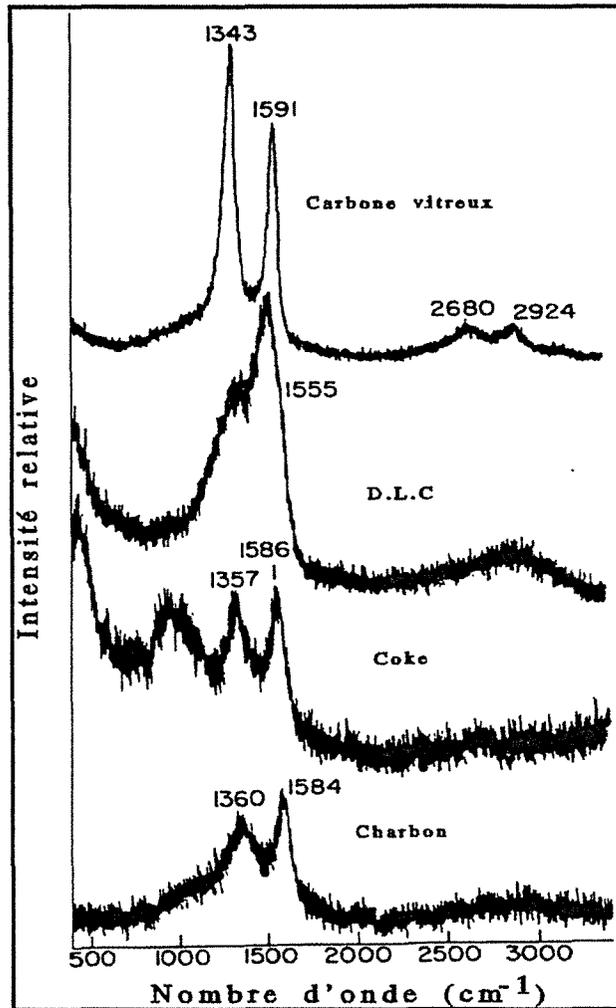


Figure 4.6.(3)
Spectres Raman de composés type carbone désordonné sp².

I.2.2. Cas du graphite

Un monocristal de graphite, de symétrie $P6_3/mmc$, possède quatre atomes de carbone par maille élémentaire. En conséquence, deux modes vibrationnels Raman sont actifs et correspondent tous les deux à des vibrations dans le plan des feuillets carbonés de symétrie E_{2g} .

Le premier mode vibrationnel est un mode de tension de la liaison C-C des carbones sp^2 , qui est indépendant des séquences d'empilement des feuillets, et qui provoque l'apparition d'un pic intense appelé **pic G** à $\bar{\nu}_{\text{graphite}} = 1575 \text{ cm}^{-1}$ (voir figure 4.4.). Le second mode est un mode de cisaillement inter-feuillets qui dépend fortement de la séquence d'empilement, et qui apparaît sous forme d'une bande située vers $2710\text{-}2720 \text{ cm}^{-1}$.

La spectroscopie Raman est très sensible à des modifications structurales qui détruisent la symétrie. Ainsi, le spectre simple du graphite monocristallin n'est obtenu que pour un graphite hautement orienté (type graphite HOPG). Pour des phases graphitiques plus désordonnées, on observe une relaxation des règles de sélection et par conséquent, des modifications dans le spectre. On note en particulier l'élargissement du pic G par un processus qui reste, à l'heure actuelle, très controversé. Certains auteurs avancent l'hypothèse d'un déplacement en fréquence du pic G, alors que d'autres associent ces modifications à l'apparition d'un nouveau pic, appelé pic D' situé vers 1613 cm^{-1} (13). Une seconde modification, surtout observée lorsque le graphite devient microcristallin, est l'apparition d'un pic appelé **pic D** situé vers 1355 cm^{-1} . Tuinstra et al.(12) attribuent ce signal à un effet de taille des cristaux qui active le mode Raman A_{3g} , et invalide la règle de sélection $k = 0$.

L'extension de l'étude Raman à des phases graphitiques de plus en plus désordonnées peut être reliée à la largeur des pics G et D, ainsi que la valeur du rapport des intensités de ces deux signaux (I_D/I_G). Ce rapport a été trouvé inversement proportionnel à la taille des cristallites(3). Ces différentes évolutions sont illustrées sur la figure 4.5., où les phases graphitiques sont sous trois formes plus ou moins désordonnées.

I.2.3. Cas du carbone sp^2 désordonné

On peut regrouper sous ce terme tous les composés du type carbone vitreux, DLC ou carbone amorphe, où les atomes de carbone sont de façon majoritaire en hybridation sp^2 , et où l'ordre, s'il existe, est à courte distance. Différents auteurs se sont intéressés à la spectroscopie Raman du carbone vitreux(14), des phases DLC(15,16), et du carbone amorphe(17). Knight et al.(3) ont parfaitement synthétisé les différentes études en indiquant que l'allure et la position des pics G et D, ainsi que le rapport (I_D/I_G) étaient des paramètres caractéristiques de l'évolution de ces différents matériaux. La figure 4.6. illustre parfaitement l'évolution des spectres Raman, où le charbon et le coke sont représentatifs de composés carbonés très désordonnés. Lorsque le

matériau devient désordonné, les pics G et D s'élargissent, tout en se déplaçant vers des nombres d'onde plus faibles. Au contraire, lorsque l'on se rapproche du carbone vitreux, composé plus proche d'une phase graphitique désordonnée, on observe de nouveau le signal correspondant au mode de cisaillement inter-feuillets précédemment décrit. Dans le cas des DLC, on observe souvent une large bande qui englobe plusieurs signaux (dont les pics G et D) dont les positions dépendent essentiellement des contraintes présentes dans les films⁽¹⁶⁾. Cette bande possède souvent une structure fine qui correspondrait à des zones carbonées bien cristallisées.

I.3. Effet des conditions d'analyse

L'obtention des spectres Raman et l'interprétation de leurs structures fines dépendent des conditions d'acquisition des spectres, en particulier la longueur d'onde excitatrice du laser, la densité de puissance transmise, la nature cristallographique ou la taille des cristaux. Ces différents paramètres ont été étudiés par Bou et al.⁽¹⁸⁾ et Stuart et al.⁽¹⁹⁾ dans le cadre des dépôts de diamant CVD.

En ce qui concerne l'effet de la longueur d'onde excitatrice, il semble que la diffusion Raman s'élève lorsque la fréquence laser augmente. L'intensité des signaux à étudier est ainsi plus importante. En contrepartie, le fond continu constitué par des effets de fluorescence d'impuretés, est généralement plus important.

La puissance laser modifie également le rapport signal/bruit en augmentant sensiblement la diffusion Raman des phases observées. Dans le cas du diamant CVD, aucun déplacement de pics n'a été observé en fonction de la puissance laser. Néanmoins, comme l'ont indiqué Bachmann et al.⁽⁷⁾, une densité de puissance trop élevée sur du diamant contenant des phases graphitiques, peut provoquer un échauffement local qui déplace les pics relatifs au diamant et aux phases non-diamant.

Stuart et al.⁽¹⁹⁾ ont réalisé une étude complète de l'évolution du signal Raman du diamant en fonction du type de faces analysées. Ces évolutions, observables uniquement en Raman haute résolution ($\leq 1,3 \text{ cm}^{-1}$), montrent que le pic Raman du diamant est composé de plusieurs signaux, dont le nombre et la position en $\bar{\nu}$ sont fonction de la cristallographie des faces analysées. Ces différences sont dues à une distribution anisotrope des contraintes au sein des cristaux.

Enfin, Bou et al.⁽¹⁸⁾ indiquent que la largeur à mi-hauteur $\Delta \bar{\nu}$ du pic diamant augmente lorsque la taille des cristallites diminue. Cette augmentation s'accompagne d'une perte de symétrie du signal. Ces phénomènes sont associés à la faible différence entre la taille des particules et la longueur d'onde excitatrice.

II. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

II.1. Principe

La microscopie électronique à transmission permet de caractériser un matériau en volume, à partir de l'interaction entre un faisceau d'électrons monocinétique, et un échantillon suffisamment mince pour être traversé par ce faisceau. Le faisceau émergent est alors dirigé sur un écran fluorescent par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Selon le plan focal projeté sur l'écran, on peut obtenir un cliché de diffraction électronique, ou une image caractéristique du volume illuminé par le faisceau.

Les clichés de diffraction sont une représentation bidimensionnelle de l'espace réciproque associé au volume de matière sondé. Selon les conditions d'illumination du matériau étudié, on peut discerner plusieurs types de clichés, dont les clichés en **faisceau parallèle** (SAED pour Selected Area Electron Diffraction), les clichés de **micromicrodiffraction** ($\mu\mu$ diffraction), et les clichés de diffraction en **faisceau convergent** (CEBD pour Convergent Electron Beam Diffraction). La majorité des travaux reportés dans la littérature concernant le diamant CVD, ainsi que les résultats exposés dans ce manuscrit, font appels aux deux premières techniques.

En ce qui concerne l'imagerie, elle fait généralement appel au contraste de diffraction. Les images sont obtenues à partir d'une partie du faisceau émergent. Lorsque l'image est obtenue à partir du faisceau transmis, on parle d'image en fond clair. Lorsque l'image est créée à partir d'un faisceau diffracté, on parle d'image en fond noir. Ces différents modes image permettent de caractériser de façon fine les défauts structuraux que nous détaillons dans le paragraphe suivant. On peut également noter qu'un nombre de travaux de plus en plus important reportent des caractérisations par microscopie électronique à haute résolution (HREM), où la visualisation des colonnes atomiques permet de décrire parfaitement les défauts présents, et d'en déduire précisément des données importantes telles que l'énergie de faute d'empilement.

Toutes ces études ne sauraient cacher les difficultés de préparation des lames minces, dont l'épaisseur doit être inférieure à 100 nm, afin d'être transparentes aux électrons (se référer au paragraphe II.3. de cette annexe).

II.2. Application à l'étude des défauts structuraux du diamant

II.2.1. Rappels

On peut définir dans les solides cristallins, quatre types de défauts structuraux selon leur dimensionalité dans le matériau :

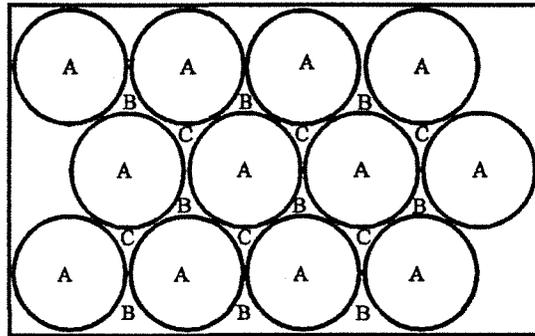


Figure 4.7.

Séquence d'empilement compact possible selon les plans $\{111\}$:
 les sphères des couches supérieures à la couche initiale (sphères A) peuvent se placer en B ou C.

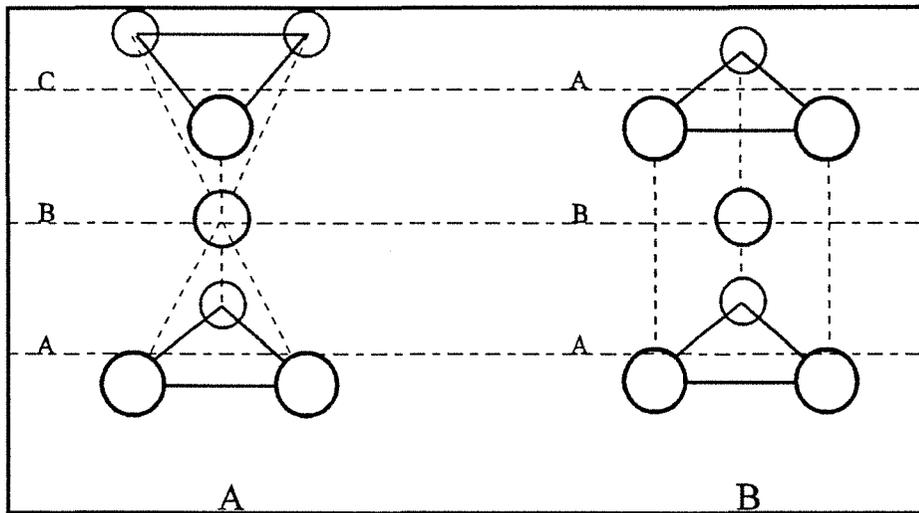


Figure 4.8.

Représentation tridimensionnelle des séquences cubique (A) et hexagonale (B) lors de l'empilement de sphères dures.

- défauts ponctuels (impuretés, lacunes, interstitiels)
- défauts unidimensionnels (dislocations)
- défauts bidimensionnels (fautes d'empilement, joints de grains)
- défauts tridimensionnels (inclusions, précipités)

La microscopie électronique à transmission permet de caractériser les trois derniers types de défauts, aussi bien en imagerie qu'en diffraction électronique. Nous nous limiterons ici à la description des défauts bidimensionnels, qui ont fait l'objet d'une caractérisation dans ce travail.

II.2.1.1. Défauts bidimensionnels

Pour les décrire de façon précise, il est nécessaire de revenir au modèle des sphères dures, où le cristal est défini par des plans constitués de sphères rigides tangentes entre elles. L'empilement de ces sphères sur un premier plan de base, peut se réaliser de deux façons différentes selon l'emplacement choisi pour les deux couches suivantes (emplacements notés B et C sur la figure 4.7.). La configuration du mode cubique revient à empiler les deux couches de telle façon que les emplacements B puis C soient respectivement utilisés. Ce processus, schématisé sur la figure 4.8a, montre que les trois couches n'ont pas d'atomes en vis-à-vis, et que chaque couche est insérée entre deux couches différentes. Cette séquence est symbolisée par la lettre *K* (pour Kubic). La seconde configuration est illustrée sur la figure 4.8b : la troisième couche ajoutée est identique à la première. De cette façon, la seconde couche est insérée entre deux plans identiques. Cette séquence est symbolisée par la lettre *H* (pour Hexagonal). A titre d'exemple, on peut exprimer les défauts d'empilement précédents de la façon suivante :

| | | |
|------------------|---|------------------------------------|
| <i>ABCABCABC</i> | : | structure cubique pure |
| <i>KKKKKKK</i> | | |
| <i>ABCABACBA</i> | : | insertion d'une séquence H dans un |
| <i>KKKHKKK</i> | : | empilement cubique |

Dans le cas du diamant, on peut utiliser le même symbolisme en considérant sa structure comme un empilement non compact de tétraèdres, qui possèdent quatre atomes aux sommets et un au centre (figure 4.9.). Une représentation plus classique de la structure diamant correspond à l'association de cycles hexacarbonés, conformément aux schémas de la figure 4.10. On peut noter que, parallèlement au plan d'empilement, les cycles sont

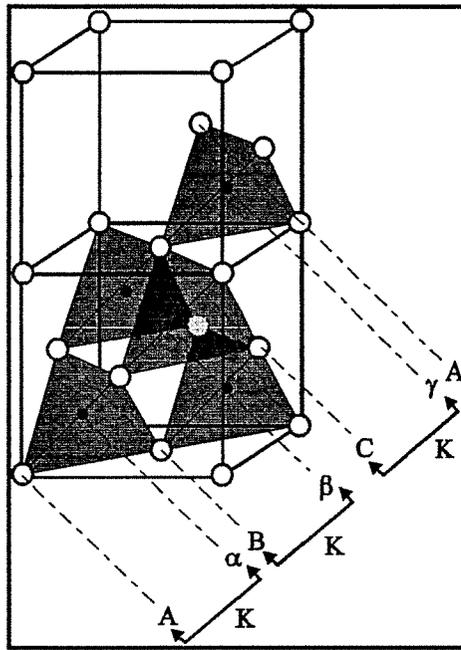


Figure 4.9.
Extension des séquence d'empilement dans le cas du diamant.

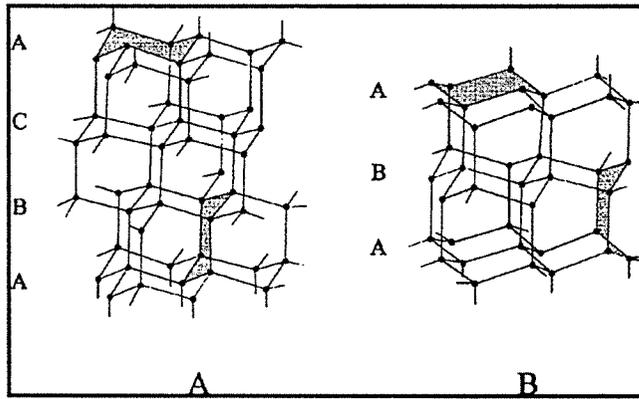


Figure 4.10.
Mise en évidence des cycles hexacarbonés dans le diamant pur ou fauté :
A : séquence *KKK* avec des cycles hexacarbonés en configuration chaise
B : séquence *KHK* avec des cycles hexacarbonés en configuration bateau.

toujours en configuration **chaise**. Dans le cas d'une structure cubique pure type *KKKK*, les cycles définis perpendiculairement au plan d'empilement, sont également en configuration chaise (figure 4.10a). Dans le cas de l'insertion d'une séquence hexagonale de type *KKHKK*, les cycles hexacarbonés sont en configuration **bateau** au niveau du défaut (figure 4.10b).

La fréquence d'apparition des séquences hexagonales définit différents types de défauts d'empilement. On peut ainsi distinguer, les **défauts intrinsèques** où la structure n'est pas perturbée lors du passage d'une partie à l'autre du cristal. C'est le cas de la macle de séquence *KKHKK* appelée **macle spinelle**, où le plan de macle correspond à un plan miroir. C'est aussi le cas de la séquence *KKHHKK*, appelée parfois faute de **déformation** ou plus classiquement **faute d'empilement**, qui peut être approximativement décrite comme l'empilement de deux macles spinelle successives. On distingue enfin des **défauts extrinsèques**, qui possèdent une certaine largeur, dont la structure diffère de celle des deux cristaux entourant le défaut. La séquence de type *KKKHKKKK* constitue un défaut extrinsèque, et correspond à deux macles non consécutives séparées par une séquence cubique de type *K*. Cette faute est généralement appelée faute de **condensation d'interstitiel**, car elle peut être formée par insertion d'un plan de type C entre deux plans de type A et B.

Selon la fréquence d'apparition de ces défauts d'empilement dans les particules de diamant, on distinguera les **zones microfautées**, des **joints de macle** ou macles principales. Les zones microfautées sont constituées d'une succession de micromacles et de fautes d'empilement, séparées entre elles de quelques plans atomiques. Dans le cas du joint de macle, le défaut plan est limité à une macle spinelle, qui sépare deux zones cristallines exemptes de défauts, sur une distance relativement importante pouvant atteindre quelques centaines de nanomètres.

Les joints de macle peuvent être définis dans le cadre plus général des **joints de grains**. Ces défauts bidimensionnels correspondent à la jonction de deux cristaux qui, dans notre cas, sont de même nature et possèdent une désorientation précise l'un par rapport à l'autre. Il n'existe pas de modèle simple qui décrit leur structure, mais il est probable que la zone de désordre à proximité du joint à une extension très limitée de l'ordre de deux ou trois distances interatomiques. La description globale de ces défauts déborderait du cadre de ce rappel, et nous nous limiterons au cas du joint de macle souvent observé dans le cas du diamant CVD.

Pour certaines désorientations singulières des deux cristaux qui limitent le joint de grains, il existe un superréseau commun aux deux cristaux, qui n'est pas affecté par le joint. Ce superréseau, appelé **réseau de coïncidence**, est défini par un **indice de macle** $\Sigma=n$, qui correspond au nombre de noeuds *n* d'un des cristal, contenus dans la maille élémentaire du

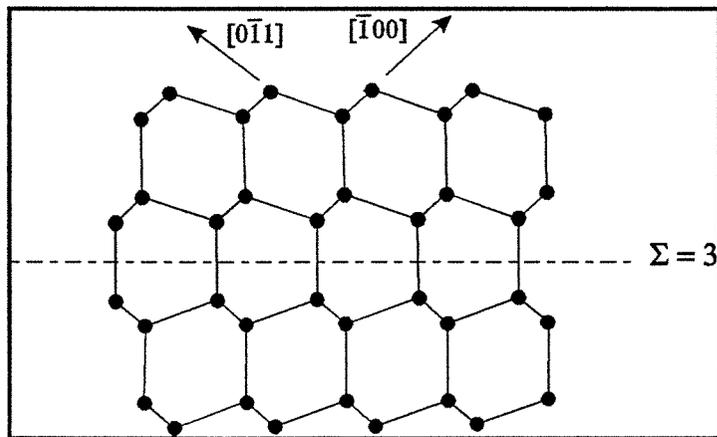


Figure 4.11.

Représentation schématique d'un joint de macles $\Sigma = 3$ dans le cas du diamant en axe de zone $[011]$.

réseau de coïncidence. Il est évident que plus cet indice est bas, plus le nombre de noeuds communs aux deux réseaux est grand, et plus l'accolement des cristaux est bon. Le lecteur intéressé par les notions géométriques des joints de grains, pourra se reporter au chapitre introductif développé par Levy⁽²⁰⁾. Dans le cas du diamant CVD, le joint de macle correspond à un joint de grains singulier d'indice $\Sigma=3$. Ce joint est schématisé sur la figure 4.11., où le trait pointillé définit la trace du plan miroir perpendiculaire au plan du schéma.

II.2.1.2. Interactions entre les défauts

Dans le cadre de cette annexe, il n'est pas possible de décrire de façon exhaustive les différentes interactions possibles entre les défauts structuraux précités. Il est néanmoins important de rappeler qu'ils ne sont pas indépendants. A titre d'exemple, une dislocation parfaite de type $\frac{a}{2} \langle 101 \rangle$ correspond à un défaut d'empilement de séquence *KKHHKK*, et peut donc être considérée comme deux joints de macle de type $\Sigma=3$ accolés. La dissociation de cette dislocation en deux dislocations partielles, permet d'atteindre l'énergie de ce défaut d'empilement γ_s . Cette mesure doit donc permettre l'évaluation de l'énergie de formation d'un joint de macle $E_{\Sigma=3}$, qui pourra s'écrire en première approximation :

$$E_{\Sigma=3} \approx \frac{\gamma_s}{2}$$

Un autre exemple concerne les joints de grains de faible désorientation, encore appelés sous-joints, qui peuvent être décrits en terme de famille de dislocations coin parallèles. Ce modèle de joint n'est valable que pour une désorientation assez faible. Plus celle-ci est importante, plus le joint est complexe. On s'éloigne alors du défaut plan, et l'interface entre les deux grains doit être décrite comme une succession de "facettes" constituées de plans denses du réseau de coïncidence⁽²⁰⁾.

II.2.2. La microscopie électronique conventionnelle

La caractérisation précise des défauts structuraux présentés dans le paragraphe précédent fait souvent appel à la microscopie électronique à transmission conventionnelle. L'exploitation des différentes techniques d'observation des lames minces permet de préciser la quantité, la nature et la position de ces défauts au sein des cristaux. Dans ce paragraphe, nous décrirons les principales méthodes utilisées pour caractériser les défauts d'empilement.

L'observation des défauts plans en microscopie électronique à transmission, ne peut être traitée de façon aussi générale que dans le cas des dislocations. Le contraste observé dépendra en effet du type de défaut illuminé, mais aussi des conditions expérimentales d'illumination de l'échantillon. De ce fait, nous nous bornerons à décrire les principaux effets couramment

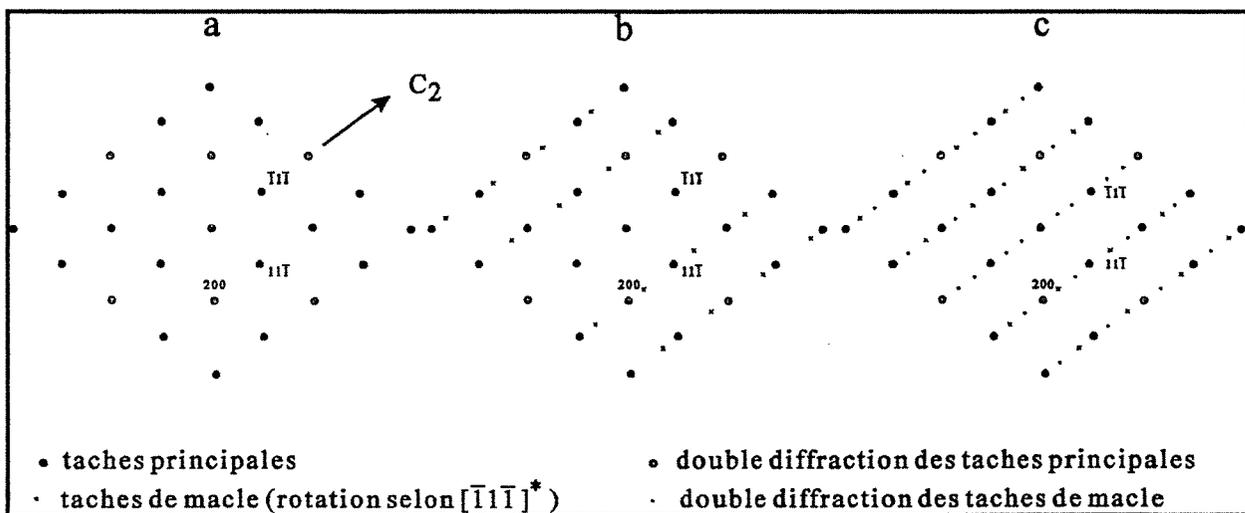


Figure 4.12.

Construction d'un diagramme de diffraction d'un cristal maclé en axe de zone $[110]$

a : taches principales, et les taches de double diffraction associées

b : cliché a, plus les taches de maclé produites par le plan de maclé $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

c : cliché b, plus la double diffraction des taches de maclé.

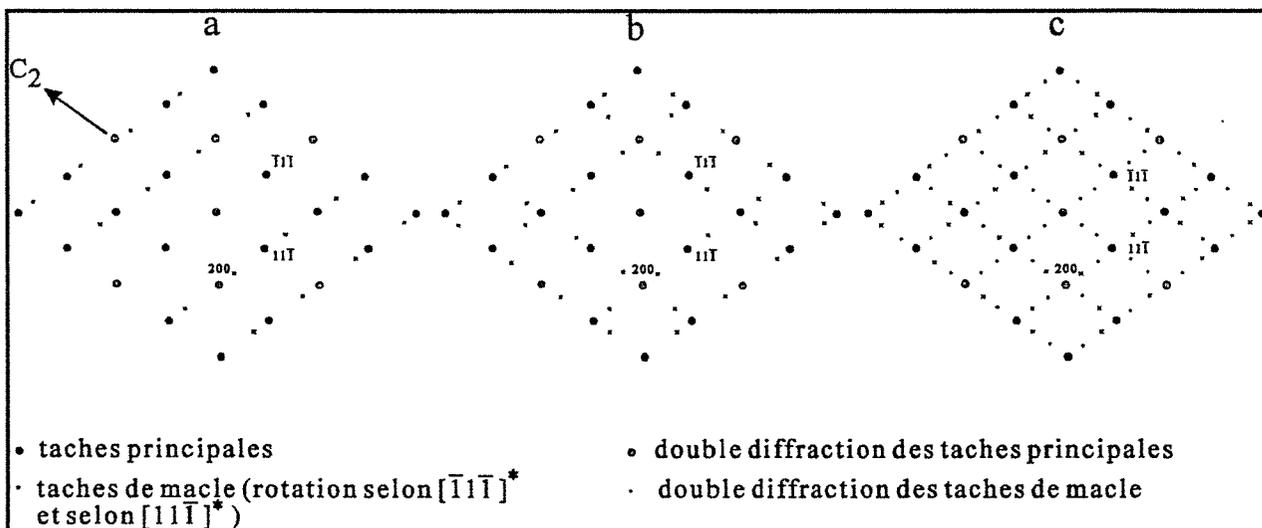


Figure 4.13.

Construction d'un diagramme de diffraction d'un cristal maclé deux fois en axe de zone $[110]$

a : taches principales, plus les taches de maclé produites par le plan de maclé $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

b : cliché a, plus les taches de maclé produites par le plan de maclé $(11\bar{1})$

c : cliché b, plus la double diffraction des taches de maclé.

observés dans le cas du diamant CVD, et en particulier la symétrie caractéristique des clichés de diffraction électronique en faisceau parallèle.

D'un point de vue imagerie, la visualisation des défauts d'empilement dépendra de leur fréquence d'apparition, et surtout de l'axe de zone choisi. Pour des raisons propres aux conditions d'élaboration et de croissance des films de diamant, on obtient fréquemment un axe de fibre $\langle 110 \rangle$ normal au plan du film. Ainsi, dans le cas des lames en sens parallèle, l'observation des cristaux se réalise très souvent en axe de zone $\langle 110 \rangle$, et les défauts plans sont donc parallèles au faisceau d'électrons. Ils apparaissent sous forme de lignes continues plus ou moins rapprochées, qui traversent les cristaux parallèlement aux plans $\{111\}$. Les clichés de diffraction associés à ces images, nous renseignent plus précisément sur ces défauts. Le joint de macle $\Sigma=3$, observé très fréquemment dans le diamant CVD, produit un cliché constitué de deux réseaux décalés d'une rotation de $70,53^\circ$, angle correspondant à la désorientation entre les deux cristaux. La figure 4.12. schématise les différentes étapes de formation d'un tel cliché. A partir d'un cliché de point représentatif d'un monocristal en axe de zone $[110]$ (figure 4.12a), on obtient les taches de macle par action d'un axe binaire C_2 sur les taches initiales. Le plan de macle $\Sigma=3$ étant parallèle aux plans $\{111\}$ dans le cristal, l'axe binaire associé à ce défaut est confondu avec l'une des directions $\langle 111 \rangle^*$ du réseau réciproque. Dans le cas de la figure 4.12b, l'axe binaire est choisi colinéaire à la direction réciproque $[\bar{1}1\bar{1}]^*$. Un phénomène de double diffraction se produit fréquemment, et invalide la condition d'extinction $h+k+l \neq 4n$ (h,k,l pairs). Lorsque la structure est maclée, cette double diffraction provoque l'apparition de taches supplémentaires. La figure 4.12c symbolise ce phénomène, qui peut être géométriquement obtenu par translation du réseau constituant les taches de macle, selon la direction $[11\bar{1}]^*$. Chaque distance parallèle à la direction $[\bar{1}1\bar{1}]^*$ est alors divisée en trois segments égaux.

La figure 4.13. formalise la construction d'un cliché de diffraction, résultant de l'illumination simultanée de deux joints $\Sigma=3$ en axe de zone $\langle 110 \rangle$, où chacun des défauts est localisé selon un des deux plans $\{111\}$ parallèle au faisceau. A partir d'un diagramme comportant initialement une première série de taches de macle (figure 4.13a), une rotation C_2 selon la direction $[11\bar{1}]^*$ conduit au cliché 4.13b. Le phénomène de double diffraction, obtenu par translation des deux réseaux maclés selon les directions $\langle 111 \rangle^*$, conduit au cliché 4.13c, où chaque distance entre deux noeuds du réseau principal est scindée en trois segments égaux.

Une extension de ce type de diagramme concerne la diffraction des particules multimaclées décaédriques, dont la construction à partir de cinq sous-domaines monocristallins est détaillée dans l'annexe 7. L'assemblage de ces sous-domaines peut être également décrit comme l'accolement de tétraèdres limités par des plans $\{111\}$, et séparés par des joints de grains. L'angle entre deux faces $\{111\}$ d'un tétraèdre étant de $70,53^\circ$, l'association de cinq sous-

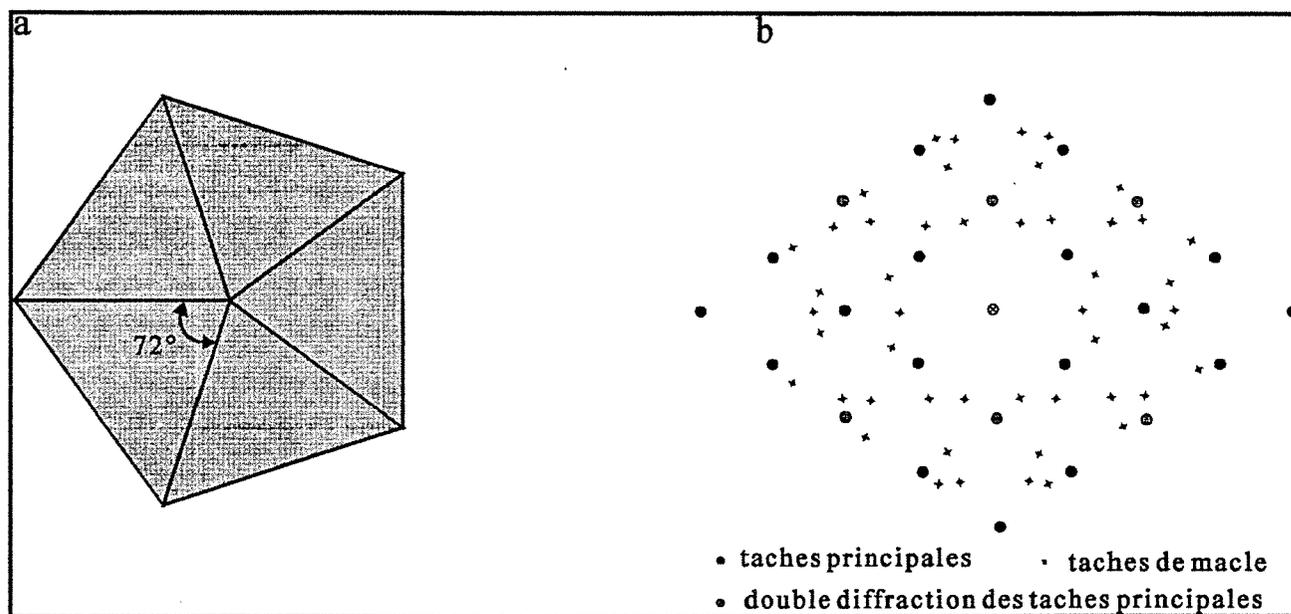


Figure 4.14.

Cas d'une particule décaédrique élastiquement déformée en axe de zone [110]

a : représentation schématique de la particule

b : diagramme de diffraction électronique.

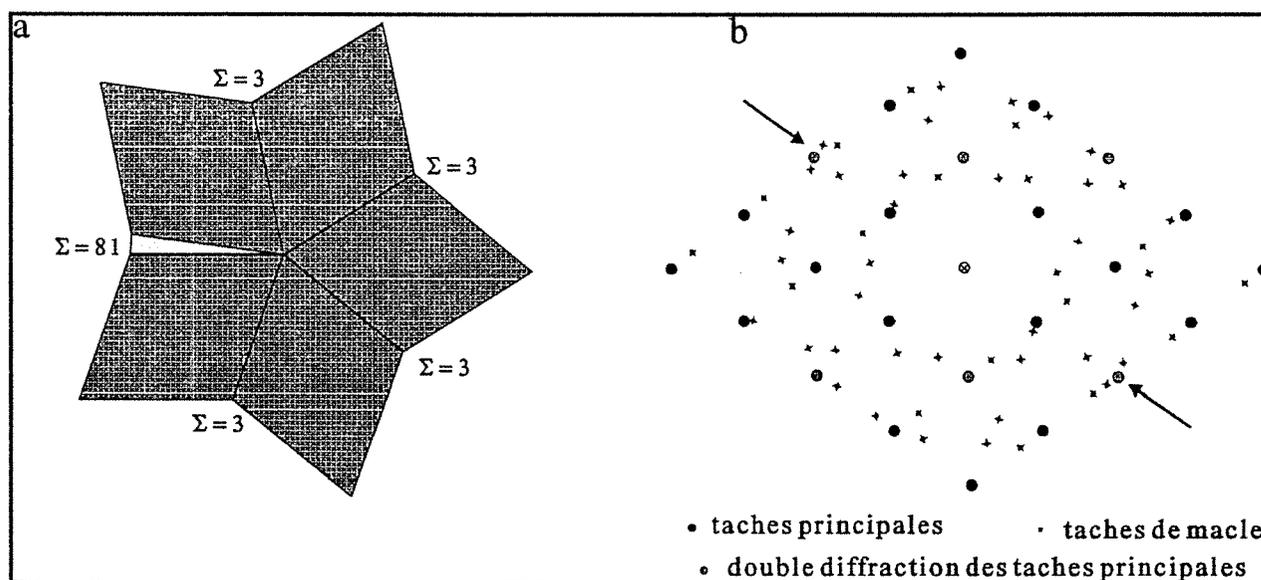


Figure 4.15.

Cas d'une particule décaédrique avec un défaut de fermeture localisé sur un joint

a : représentation schématique de la particule

b : diagramme de diffraction électronique.

domaines provoque l'apparition d'un défaut de fermeture de $7,35^\circ$. La présence d'un vide entre deux sous-domaines étant exclue, on peut imaginer plusieurs structures comblant ce défaut de fermeture. Ainsi, la déformation élastique de chaque tétraèdre augmente l'angle d'ouverture de ses faces. Si celui-ci est de 72° pour chacun des sous-domaines, leur association remplit l'espace (figure 4.14a). Le cliché de diffraction issu d'une telle structure, et schématisé figure 4.14b, possède une symétrie quinaire parfaite où chacun des réseaux est décalé de 72° par rapport aux réseaux voisins. On peut également imaginer que l'accolement des quatre premiers tétraèdres se réalise naturellement, par la formation de quatre joints de macle $\Sigma=3$. Le cinquième joint correspond alors à un joint de grains qui intègre la totalité du défaut de fermeture par ajout de demi-plans $\{110\}$ parallèles à l'axe de zone $\langle 110 \rangle$, pour chacun des deux sous-domaines qui limitent le défaut de fermeture (figure 4.15a). Cet ajout de matière correspond à la formation de murs de dislocations coin, de vecteur de burgers $|\vec{b}| = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$. Shechtman et al.⁽²¹⁾ ont modélisé ce type de joints par recouvrement des deux sous-domaines, et obtiennent dans ce cas, l'indice de macle $\Sigma=81$. Le diagramme de diffraction associé à une telle structure est reproduit figure 4.15b. On observe un dédoublement de taches selon une direction particulière, qui correspond à la direction du joint $\Sigma=81$ (repéré par une flèche sur la figure).

Ces deux cas limites ne sont pas les seuls envisageables, puisque l'on peut imaginer une répartition plus ou moins homogène du défaut de fermeture sur les cinq joints de grains. Dans ce cas, ceux-ci ne sont plus strictement des joints de macle $\Sigma=3$, mais des joints dont chaque indice dépend du défaut présent.

La diffraction de zones microfautées, comportant des fautes d'empilement et des micromacles, est caractéristique lorsque le cristal est positionné en axe de zone $\langle 110 \rangle$. On observe des **lignes de diffusion** selon les directions $\langle 111 \rangle^*$ du plan $(110)^*$. On retrouve ici la relation où un objet bidimensionnel (plan des défauts), induit la formation d'un objet unidimensionnel (ligne de diffusion) normal au défaut réel. Ce phénomène, illustré sur la figure 4.16., se superpose généralement à tous les clichés de cet axe de zone, et en particulier ceux relatifs aux particules de symétrie quinaire.

La formation des clichés de diffraction sur des structures fautées, mais pour des axes de zone autres que l'axe classique $\langle 110 \rangle$, n'est pas reportée à notre connaissance, excepté par Bozzolo⁽²²⁾ et Wang⁽³³⁾, qui observent des dédoublements de taches pour les axes de zone $\langle 100 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Dans ce type de clichés, la position des taches de macle ou des lignes de diffusion est plus délicate à prévoir, puisque les défauts ne sont plus parallèles au faisceau électronique. Le lecteur intéressé par ces problèmes d'orientation peut se reporter au chapitre 6 de l'ouvrage de Hirsch et al.⁽²³⁾, qui décrit la formation des taches de macle pour des orientations quelconques de cristaux.

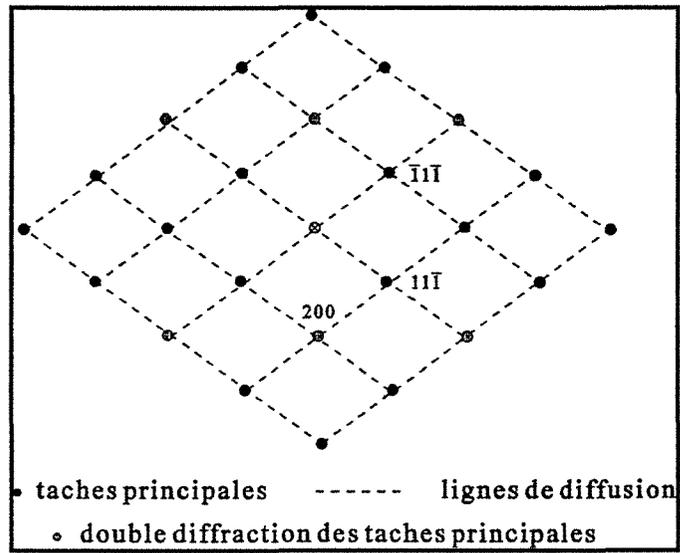
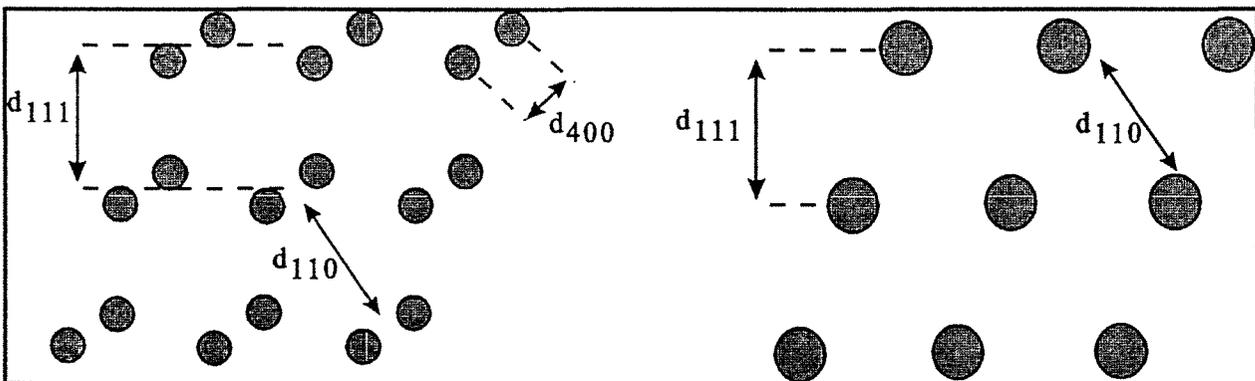


Figure 4.16.

Diagramme de diffraction des électrons d'un monocristal en axe de zone $[110]$ où les lignes de diffusion sont présentes.

Figure 4.17.⁽²⁴⁾

Visualisation en microscopie HREM de la structure diamant en axe de zone $\langle 110 \rangle$ où la résolution ne permet pas de discerner les plans $\{400\}$.

II.2.3. La microscopie à haute résolution

La microscopie électronique à haute résolution (HREM pour High Resolution Electron Microscopy), est une technique récemment utilisée pour observer à l'échelle atomique, les défauts structuraux présents dans les films de diamant CVD. Dans tous les cas, l'interprétation des images est réalisée par comparaison avec des images simulées, et les observations se limitent à des cristaux en axe de zone $\langle 110 \rangle$. Sans entrer dans le détail de la technique haute résolution, on peut indiquer que les lames utilisées doivent être particulièrement minces (de 10 à 50 nm). L'image est composée de franges d'interférence issues d'un processus de défocalisation, et est composée de points noirs sur fond clair (ou inversement). Selon la défocalisation choisie, les colonnes atomiques sont visualisées en noir ou en blanc. La résolution des microscopes HREM, rarement inférieure à 0,15 nm, limite le discernement de certaines colonnes atomiques. La figure 4.17. illustre cette limitation, où deux plans $\{400\}$ consécutifs sont séparés de 0,089 nm et apparaissent confondus sur l'image HREM. Celle-ci est alors identique à celle qui serait obtenue lors de la visualisation d'une structure cubique à faces centrées.

La structure atomique des défauts peut être imagée en HREM uniquement si ceux-ci ont une **symétrie de translation parallèle à la direction d'observation**. Ainsi, le coeur d'une dislocation sera révélé si sa ligne est parallèle à l'axe de zone. De la même façon, les défauts plans seront discernables uniquement en visualisant les colonnes atomiques parallèles au plan du défaut. Dans le cas du diamant, ces conditions seront remplies lors d'observations en axe de zone $\langle 110 \rangle$.

Plusieurs auteurs ont étudié les défauts d'empilement intrinsèques présents dans le diamant CVD⁽²⁴⁻²⁹⁾, en particulier la micromacle $\Sigma=3$, ou la faute d'empilement (séquence *KKHHKK*). Dans ce dernier cas, Luyten et al.⁽²⁷⁾ indiquent que ce défaut peut se terminer au sein du cristal, avec formation d'une dislocation partielle de Shockley. L'imagerie HREM met parfaitement en évidence le champ de contrainte associé à ce défaut, mais la caractérisation de coeur est limitée par la résolution. Certaines micromacles comportent des marches par lesquelles le plan miroir est décalé d'un plan atomique. La microscopie HREM visualise ces marches, qui se forment avec apparition de dislocations type Shockley. Celles-ci ne semblent pas perturber le cristal de façon importante, ce qui explique la fréquence d'apparition de ces marches⁽²⁷⁾.

D'autres travaux décrivent l'interaction entre ces différents défauts. On peut citer l'intersection de bandes de défauts⁽²⁷⁻²⁹⁾, la dissociation de dislocations et l'évaluation de l'énergie de défaut d'empilement⁽²⁷⁾, ou l'intersection des joints de macle dans les structures quinaires^(21,25,26,30,31). Dans ce dernier cas, il semble que la structure dépend fortement des conditions d'élaboration. Ainsi, Narayan et al.^(30,31) observent des particules où le défaut de fermeture est élastiquement accommodé, avec une structure de coeur constituée de cinq joints de macle $\Sigma=3$. Ohsawa et al.⁽²⁵⁾ observent un défaut de fermeture uniquement localisé sur un

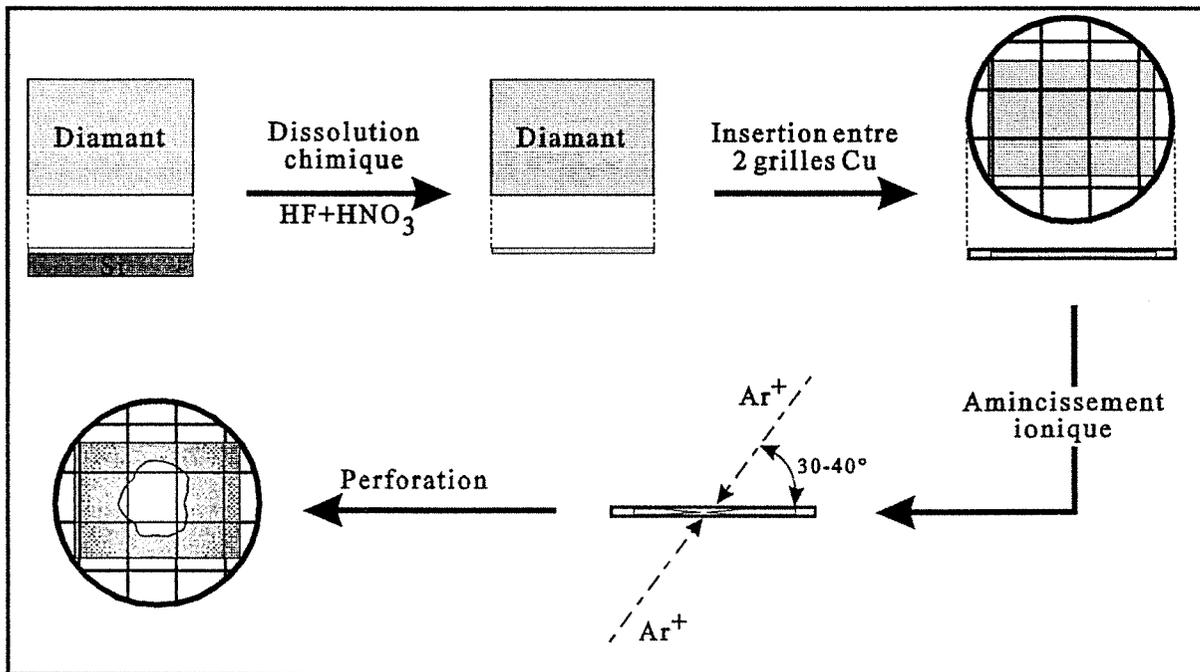


Figure 4.18.
Séquence de préparation des lames minces en sens parallèle.

joint dont la structure n'est pas développée. Shechtman et al.⁽²¹⁾ décrivent également le coeur de ces particules comme une association de quatre joints $\Sigma=3$, et d'un joint plus complexe possédant un indice théorique $\Sigma=81$, c'est-à-dire un joint $\Sigma=3$ associé à une succession de demi-plans $\{110\}$ qui comblent le défaut de fermeture. L'observation HREM montre que ce joint est en fait incohérent, et est composé de plusieurs zones interpénétrées d'indices $\Sigma=9$, $\Sigma=27$ et $\Sigma=81$, respectivement associées aux angles de désorientation $34,94^\circ$, $31,59^\circ$ et $77,88^\circ$. Narayan⁽³¹⁾ a étudié de façon plus générale la nature des différents joints de grains susceptibles de se former lors de la croissance de films texturés $\langle 110 \rangle$. A partir d'observations HREM, et en utilisant le potentiel de Tersoff, il a déterminé l'énergie associée à chaque désorientation singulière, et a montré que le joint $\Sigma=3$ possédait une énergie très faible par rapport aux joints d'indice supérieur. Ces différences énergétiques permettraient d'expliquer la présence de certaines dissociations du type : $\Sigma=9 \Rightarrow 2\Sigma=3$.

II.3. Préparation des lames minces

La caractérisation structurale des films de diamant CVD par microscopie électronique à transmission nécessite, par définition, la transmission du faisceau d'électrons à travers le matériau. D'une façon générale, cette condition est réalisée par amincissement de films autoportés, obtenus par dissolution chimique du substrat de silicium. On peut néanmoins citer quelques techniques particulières qui évitent l'étape d'amincissement, comme la méthode de la vue latérale (*Side-View*) ou la méthode par dispersion de poudre. Dans le premier cas, la surface du substrat est utilisée comme support naturel de cristaux non coalescés, et est positionnée parallèlement au faisceau d'électrons. Ce dernier illumine directement les cristaux situés en bordure de l'échantillon^(32,33). Dans le second cas, les films de diamant sont mécaniquement broyés sous forme d'une poudre, qui est ensuite dispersée sur une grille micrométrique positionnable dans le porte-objet du microscope⁽³⁴⁾.

L'amincissement ionique de dépôts autoportés constitue la technique standard pour la réalisation de lames en sens parallèle. Celle-ci a été retenue au laboratoire, car elle est relativement simple à mettre en oeuvre. La figure 4.18. illustre les différentes étapes d'obtention d'une lame mince. Un fragment d'échantillon brut d'élaboration, est soumis à un bain fluoronitrique qui dissout le silicium. Le fragment de diamant autoporté est alors rincé à l'eau déionisée, puis inséré entre deux grilles de cuivre dont le faible maillage assure la présence de zones d'observation importantes. L'étape d'amincissement est réalisée sous faisceau d'ions Argon (Ar^+ , $V = 5 \text{ kV}$), avec un angle d'incidence compris entre 30 et 40° . Selon la zone à observer, on peut amincir préférentiellement l'une des deux faces du dépôt, en modifiant les intensités des canons à ions. Dans tous les cas, on maintient les deux canons en fonction, pour éviter les phénomènes de rétro-pulvérisation. Le décapage est mené jusqu'à perforation du film, et les zones les plus minces sont utilisées pour les observations microscopiques. Plusieurs inconvénients limitent les performances de ce type de préparation. On retiendra en particulier :

- **Temps d'amincissement élevé**

Compte tenu du faible coefficient de pulvérisation du carbone, l'amincissement ionique d'un film de trois ou quatre micromètres, nécessite environ huit à dix heures sous double faisceau d'argon. L'amincissement de films épais (30 à 40 μm) doit donc se réaliser sur plusieurs jours, et les grilles de cuivre qui s'amincissent préférentiellement, doivent être périodiquement changées.

- **Hétérogénéité d'amincissement**

Du fait des variations de la qualité des films et de l'intensité des faisceaux d'ions, il est difficile de prévoir la vitesse d'érosion du dépôt. Il est par conséquent très délicat de réaliser une lame mince, en choisissant la position de la zone observable dans l'épaisseur totale du film. De plus, la vitesse d'érosion semble très sensible à la nature structurale de la zone érodée. Ainsi, les joints de grains s'amincissent plus rapidement que les grains eux-mêmes. Ces différences génèrent des variations locales d'épaisseur, qui gênent considérablement les observations microscopiques.

- **Modification de la structure du matériau**

Le décapage des revêtements diamant s'accompagne d'une amorphisation de la surface. Cette modification s'accompagne nécessairement d'une perte d'information structurale, et limite sérieusement les caractérisations potentielles par microscopie analytique (EELS).

Une technique d'amincissement par diffusion à l'état solide, déjà mise en oeuvre dans un cadre différent par Jin et al.⁽³⁵⁾, devrait permettre de s'affranchir des problèmes précités. Cette technique, basée sur la dissolution du carbone par diffusion dans un métal en contact avec le diamant, a été récemment testée au laboratoire⁽²²⁾, et doit être optimisée dans le cadre de la préparation de lames minces.

En ce qui concerne la préparation de lames en sens travers, plusieurs essais ont été menés, selon la méthode décrite initialement par Anoun⁽³⁶⁾, mais n'ont pas abouti à ce jour. Les obstacles majeurs restent le manque d'adhérence des dépôts sur silicium, qui provoque une décohésion précoce du diamant lors de l'amincissement mécanique, et les différences de coefficients de pulvérisation entre le substrat et le diamant, qui perturbent la phase finale d'amincissement.

III. ANALYSE DE TEXTURE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

III.1. Principe

Les analyses de texture réalisées dans le cadre de ce travail, reposent sur la méthode de diffraction des rayons X en réflexion, selon la configuration expérimentale décrite initialement par

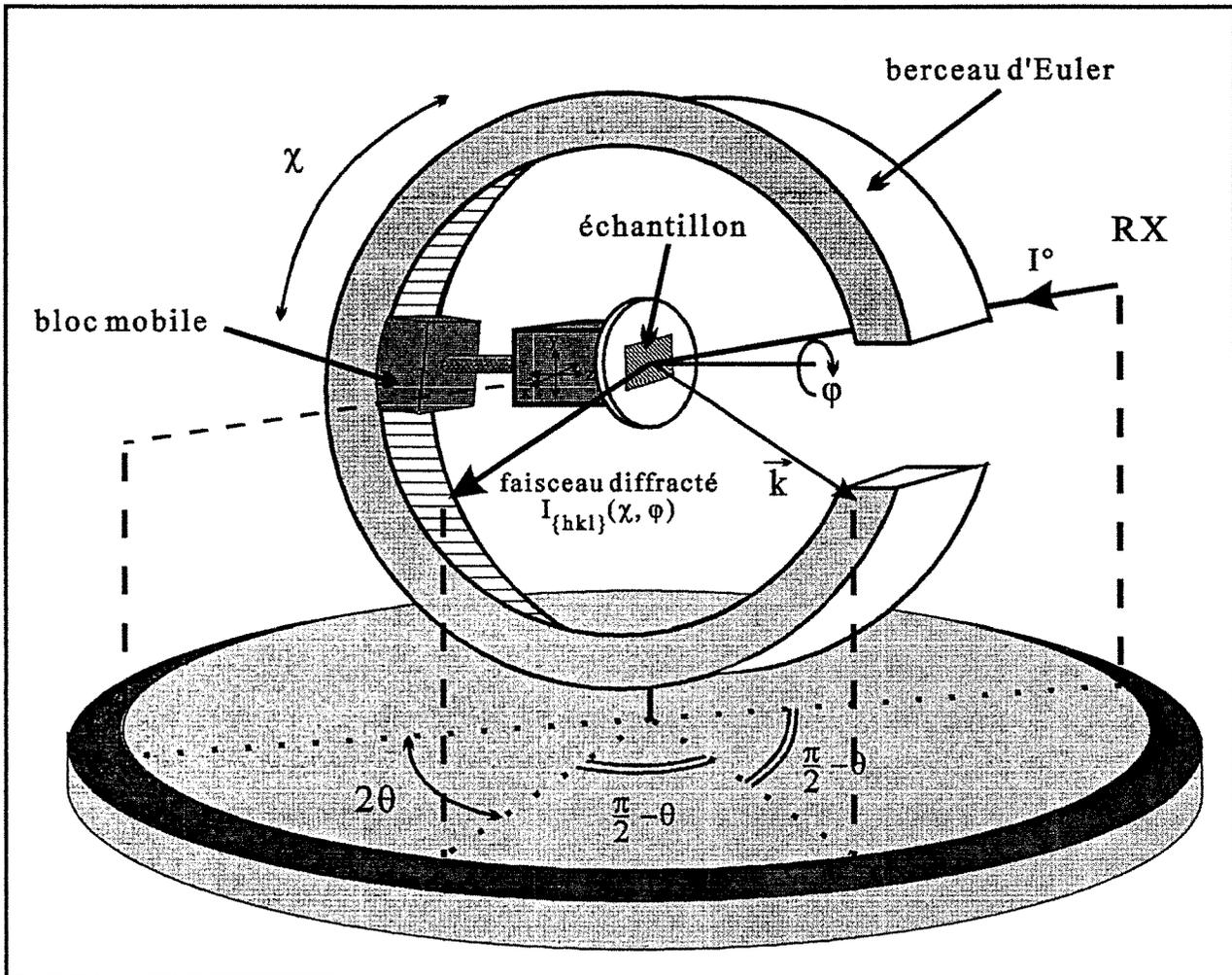


Figure 4.19.
Représentation schématique du goniomètre quatre cercles.

Schulz⁽³⁷⁾. L'appareillage représenté sur la figure 4.19., dont les principales caractéristiques sont reportées dans le tableau 4.1., se compose d'un goniomètre quatre cercles, d'un détecteur linéaire, et d'un tube à rayons X (ces deux derniers éléments n'ayant pas été représentés sur la figure). L'échantillon analysé est fixé sur une table à translation réglable (x,y,z), facilitant son positionnement au centre du goniomètre. Cette table est reliée à un bloc mobile, qui autorise la rotation de l'échantillon selon l'angle d'azimut φ , et qui peut se déplacer à l'intérieur du berceau d'Euler pour modifier l'angle polaire χ . Le détecteur est placé à l'angle $2\theta_{hkl}$, et ne reçoit par conséquent des photons X, que lorsque des plans {hkl} de l'échantillon sont normaux au vecteur de diffusion \vec{k} . Ce vecteur correspond à la bissectrice de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

| | |
|-------------------------|--|
| Source RX | Anticathode : Cobalt ($K\alpha_1 + K\alpha_2$) Puissance : 1200 Watts Collimateur avant, de diamètre 1 mm Filtre : Fe |
| Goniomètre | quatre cercles : $\theta, 2\theta, \chi, \varphi$ (Schulz) table porte-échantillon : x,y,z pas angulaire (pour χ et φ) : 3° |
| Détecteur | localisation linéaire fenêtre d'entrée ($2^\circ 10'$) pas angulaire : $0,02^\circ$ |
| Traitement informatique | Diffract /AT-Texture measurement programm (Siemens) |

Tableau 4.1.
Caractéristiques techniques du système d'analyse de texture

A chaque instant, l'intensité diffractée reçue par le détecteur est proportionnelle à l'intensité incidente I° , et au volume de matière dont les cristaux ont une famille de plans {hkl} normale au vecteur de diffusion \vec{k} . Ce volume, noté $V_{\{hkl\}}$ est directement fonction de l'orientation de l'échantillon choisie dans le goniomètre :

$$I_{\{hkl\}}(\chi, \varphi) = K \cdot I^\circ \cdot V_{\{hkl\}}(\chi, \varphi)$$

Comme le suggère Schulz, si le volume total illuminé par le faisceau et le phénomène d'absorption restent constants quels que soient les angles χ et φ , la mesure de $I_{\{hkl\}}$ pour chaque valeur du doublet (χ, φ) , permet de connaître la distribution de l'orientation de tous les cristaux d'un volume donné de l'échantillon. Le berceau d'Euler autorise une variation absolue de 180° de l'angle polaire, ce qui se traduit par une variation relative de plus ou moins 90° , si l'origine $\chi = 0$ est prise lorsque le plan de l'échantillon est normal au vecteur de diffusion. La motorisation du bloc mobile permet une rotation complète de 360° selon l'angle azimutal φ . Le pas angulaire pour les deux axes de rotation étant de 3° , une figure de pôle sera construite à partir de la mesure de l'intensité diffractée selon 7200 doublets angulaires (χ, φ) .

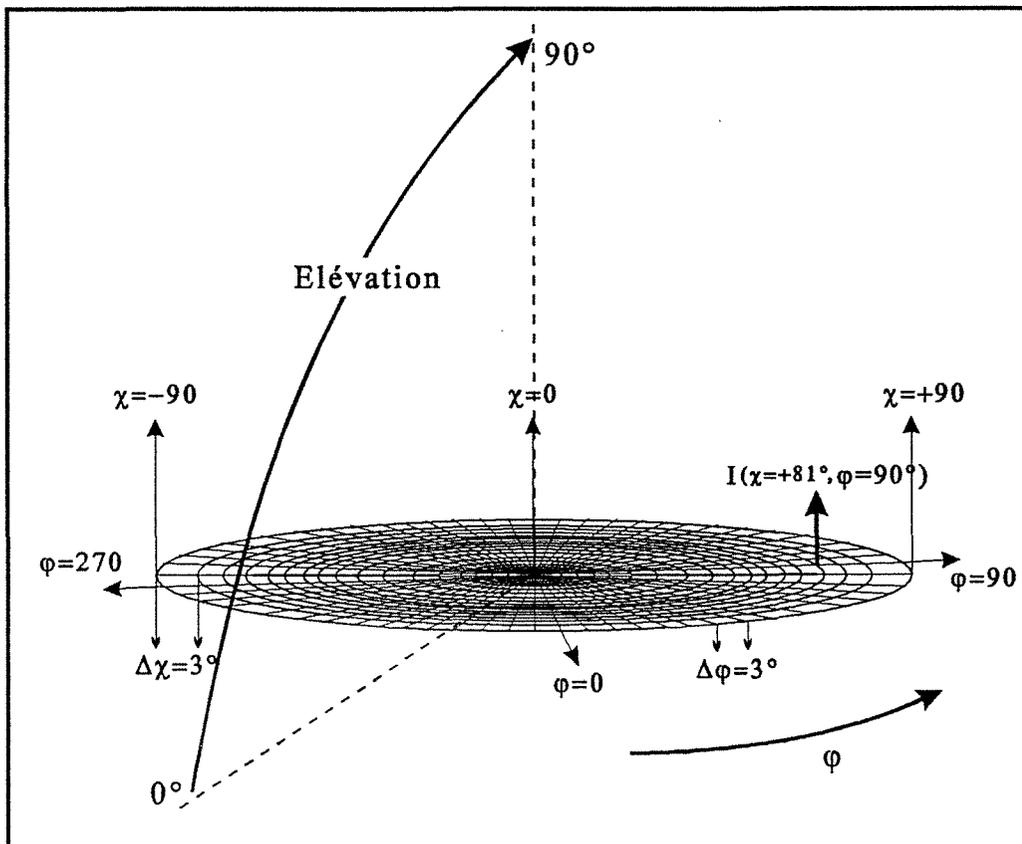


Figure 4.20.

Représentation schématique d'une figure de pôle "vierge", où les angles polaire (χ) et azimutal (φ) sont localisés. L'élévation est l'angle de visualisation choisi pour représenter la figure sur un plan.

La figure 4.20. correspond au repère choisi pour représenter les variations de l'intensité diffractée en fonction des angles χ et φ . Les intensités diffractées sont reportées sur une surface circulaire, comportant un maillage issu de l'intersection de cercles concentriques et de rayons. Chacun de ces cercles correspond à une valeur particulière de l'angle polaire χ , et chaque rayon définit une valeur de l'angle d'azimut φ . Le logiciel utilisé pour construire la figure de pôle, permet de la visualiser selon l'angle d'élévation qui peut varier entre 0 et 90°. Dans ce manuscrit, une élévation de 45° est choisie afin d'accéder à une vue tridimensionnelle qualitative de la texture des échantillons. Les valeurs angulaires de maximums d'intensité sont obtenues précisément à partir de figures de pôle où l'angle d'élévation est de 90°.

L'obtention d'une figure de pôle se réalise en plusieurs étapes dont les principales sont reportées ci-dessous :

- **Réalisation d'un diffractogramme $\theta/2\theta$**

Ce diffractogramme est réalisé à $\chi = \varphi = 0$ afin de localiser précisément la position des réflexions dues au matériau étudié, et en particulier la réflexion $\{hkl\}$ utilisée pour la réalisation de la figure de pôle. Par ce contrôle, on s'assure de l'absence de superpositions de réflexions, qui pourraient fausser la figure de pôle.

- **Interpolation du fond continu**

Le détecteur est positionné à l'angle $2\theta_{hkl}$, et une acquisition du fond continu est réalisée de chaque côté de la réflexion $\{hkl\}$. Le fond continu présent sous la réflexion est alors déduit par interpolation linéaire. Il est possible d'interpoler le fond continu pour plusieurs valeurs du doublet (χ, φ) , mais d'une façon générale, le fond continu est constant quelle que soit l'orientation de l'échantillon.

- **Réalisation de la figure de pôle**

Le goniomètre étant piloté par ordinateur, la réalisation d'une figure de pôle est automatisée. Certains paramètres sont néanmoins nécessaires pour une acquisition optimisée, en particulier le temps d'acquisition par point de mesure ou l'épaisseur du revêtement. La procédure d'acquisition impose un ordre précis des mesures : pour chaque valeur de l'angle polaire χ , les intensités diffractées de toutes les valeurs de l'angle azimutal φ sont mesurées. On peut enfin noter que des problèmes de défocalisation du faisceau diffracté aux grands angles (en χ), limitent l'exploitation des figures de pôle pour des désorientations polaires comprises entre 80 et 90°.

III.2. Conditions d'analyse des échantillons

Dans le cas particulier des films de diamant CVD élaborés sur silicium monocristallin, la réalisation de figures de pôle ne nécessite pas de précautions particulières, puisque les deux seules

phases en présence de façon majoritaire sont le silicium monocristallin et le diamant, et que leurs réflexions respectives n'interfèrent pas. En pratique, il s'est avéré nécessaire de tenir compte des effets suivants :

- **Faible coefficient de diffusion du carbone**

Compte tenu de la faible valeur du coefficient de diffusion du carbone, il semble délicat de réaliser des figures de pôle sur des épaisseurs inférieures à 10 μm . De plus, pour garder un rapport signal/bruit favorable, toutes les figures de pôle ont été réalisées à partir de la réflexion $\{111\}$ du diamant. L'obtention de ces figures pour les deux autres réflexions accessibles (réflexions $\{220\}$ et $\{311\}$) n'ont pas été concluantes à ce jour.

- **Interférence Silicium/diamant**

Pour des raisons encore peu claires, des signaux parasites intenses se superposent aux figures de pôle $\{111\}$ des couches diamant, lorsque le substrat de silicium n'est pas éliminé. Il semblerait que la bande spectrale associée au faisceau X soit à l'origine de l'apparition de réflexions multiples dues au silicium monocristallin, qui interféreraient sur le signal mesuré en $2\theta_{hkl}$. Pour éviter ces artefacts, les figures de pôle ont été réalisées sur des échantillons "fenêtre", obtenus par dissolution partielle du silicium à l'endroit de l'impact du faisceau X.

Références bibliographiques

- [1] **G. Lucazeau**
"La spectrométrie Raman et son application au diagnostic des couches minces de diamant"
Actes de Conférence du Séminaire "Club couches minces diamant" p.257-279
25-27 Mai 1992 Volvic France
- [2] **A.R. Badzian, T. Badzian, R. Roy, R. Messier, K.E. Spear**
"Crystallization of diamond crystals and films by microwave assisted CVD"
Materials Research Bulletin, Vol.23 p.531-548 (1988)
- [3] **D.S. Knight, W.B. White**
"Characterization of diamond films by Raman spectroscopy"
Journal of Materials Research, Vol.4 n°2 p.385-393 (1989)
- [4] **S.A. Solin, A.K. Ramdas**
"Raman spectrum of diamond"
Physical Review B, Vol.1 n°4 p.1687-1698 (1970)
- [5] **M.A. Washington, H.Z. Cummins**
"Linewidth of the sharp two-phonon Raman peak in diamond"
Physical Review B, Vol.15 n°12 p.5840-5842 (1977)
- [6] **R. Tubino, J.L. Birman**
"Theory of two-phonon Raman spectrum of diamond"
Physical Review B, Vol.15 n°12 p.5843-5849 (1977)
- [7] **P.K. Bachmann, D.U. Wiechert**
"Optical characterization of diamond"
Diamond and Related Materials, Vol.1 p.422-433 (1992)
- [8] **H. Boppart, J. van Straaten, I.F. Silvera**
"Raman spectra of diamond at high pressures"
Physical Review B, Vol.32 n°2 p.1423-1425 (1985)
- [9] **S.K. Sharma, H.K. Mao, P.M. Bell, J.A. Xu**
"Measurement of stress in diamond anvils with micro-Raman spectroscopy"
Journal of Raman Spectroscopy, Vol.16 n°5 p.350-352 (1985)
- [10] **W.F. Sherman**
"The diamond Raman band as a high-pressure calibrant"
Journal of Physics C : Solid state Phys., Vol.18 L973-L978 (1985)
- [11] **M. Hanfland, K. Syassen, S. Fahy, S.G. Louie, M.L. Cohen**
"The first-order Raman mode of diamond under pressure"
Physica B, Vol.139-140 p.516-519 (1986)

- [12] **F. Tuinstra, J.L. Koenig**
"Raman spectrum of graphite"
 Journal of Chemical Physics, Vol.53 n°3 p.1126-1130 (1970)
- [13] **R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant**
"Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films"
 Physical Review B, Vol.29 n°6 p.3482-3489 (1984)
- [14] **M.I. Nathan, J.E. Smith, K.N. Tu**
"Raman spectra of glassy carbon"
 Journal of Applied Physics, Vol.45 n°5 p.2370 (1974)
- [15] **R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder**
"Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films"
 Journal of Vacuum Science and Technology, A6 n°3 p.1783-1787 (1988)
- [16] **L. Abello, G. Lucazeau, B. André, Th. Priem**
"Fine structure investigations of diamond and diamond-like carbon films using Raman spectroscopy"
 Diamond and Related Materials, Vol.1 p.512-518 (1992)
- [17] **M. Ramsteiner, J. Wagner, Ch. Wild, P. Koidl**
"Raman scattering from extremely thin hard amorphous carbon films"
 Journal of Applied Physics, Vol.62 n°2 p.729-731 (1987)
- [18] **P. Bou, L. Vandenbulke**
"Raman investigations on diamond films and crystals deposited by plasma-assisted CVD"
 Journal of Electrochemical Society, Vol.138 n°10 p.2991-3000 (1991)
- [19] **S.A. Stuart, S. Prawer, P.S. Weiser**
"Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapour-deposited diamond crystals"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.753-757 (1993)
- [20] **J. Levy**
"Interfaces et Surfaces en Métallurgie : géométrie des joints de grains" Chap II p.17-31
 Ecole d'été de Métallurgie Physique- Gassin, édition Trans Tech Publications, Paris (1973)
- [21] **D. Shechtman, A. Feldman, M.D. Vaudin, J.L. Hutchison**
"Moire fringe images of twin boundaries in chemical vapor deposited diamond"
 Applied Physics Letters, Vol.62 n°5 p.487-489 (1993)

- [22] **N. Bozzolo**
"Apports de la microscopie électronique en transmission à la caractérisation de films de diamant élaborés par MPCVD"
 Diplôme d'Etudes Approfondies, Institut National Polytechnique de Lorraine (L.S.G.S.), Nancy (Juin 1993)
- [23] **P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan**
"Electron Microscopy of thin crystals"
 Chap.6.3 *"The diffraction geometry for twinned structures"*, p.141-155
 Edition Butterworths, Londres (1965)
- [24] **B.E. Williams, J.T. Glass**
"Electron microscopy of vapor phase deposited diamond"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°4 p.801-810 (1990)
- [25] **Y. Ohsawa, Y. Tamou, N. Kikuchi, K. Hiraga, T. Oku**
"TEM observations of diamond films produced by hot filament thermal CVD"
 Journal of Materials Science, Vol.26 p.3748-3752 (1991)
- [26] **Y. Moriyoshi, S. Komatsu, K. Okada, T. Ishigaki, N. Setaka**
"Structural defects of a diamond film"
 Solid State Ionics, Vol.49 p.175-181 (1991)
- [27] **W. Luyten, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J.L. Collins**
"Electron microscopy study of defects in synthetic diamond layers"
 Philosophical Magazine A, Vol.66 n°6 p.899-915 (1992)
- [28] **D. Shechtman, J.L. Hutchison, L.H. Robins, E.N. Farabaugh, A. Feldman**
"Growth defects in diamond films"
 Journal of Materials Research, Vol.8 n°3 p.473-479 (1993)
- [29] **P. Wurzinger, M. Joksch, P. Pongratz**
"Defects in polycrystalline CVD diamond layers analyzed with the TEM"
 8eme Conférence on Microscopy of Semiconductor Materials, Oxford (1993)
- [30] **J. Narayan**
"Dislocations, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films : atomic structure and properties"
 Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2414-2423 (1990)
- [31] **J. Narayan, A.R. Srivatsa, K.V. Ravi**
"Mechanism of formation of <110> oriented fivefold microcrystallites in diamond films"
 Applied Physics Letters, Vol.54 n°17 p.1659-1661 (1989)

- [32] **Y. Goto, K. Kurihara, Y. Sawamoto, T. Kitakohji**
"Transmission electron microscopy study of chemical-vapor-deposited diamond by a side-view method"
 Applied Physics Letters, Vol.60 n°2 p.172-173 (1992)
- [33] **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"
 Application of Diamond Films and Related Materials, Elsevier Science B.V. (1991)
- [34] **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, Vol.65 n°3 p.657-664 (1992)
- [35] **S. Jin, E. Graebner, T.H. Tiefel, G.W. Kammlott**
"Thinning and patterning of CVD diamond films by diffusional reaction"
 Diamond and Related Materials, Vol.2 p.1038-1042 (1993)
- [36] **K. Anoun**
"Contribution à l'étude de la microstructure et des mécanismes d'endommagement en rayure de revêtements de nitrure de titane ϵ et δ élaborés par pulvérisation cathodique réactive sur des substrats en acier Z85 WCDV"
 Diplôme de Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (Juillet 1989)
- [37] **L.G. Schulz**
"A direct method of determining preferred orientation of a flat reflection sample using a geiger counter X-ray spectrometer"
 Journal of Applied Physics, Vol.20 p.1030-1033 (1949)

ANNEXE 5

MESURE DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT

| | |
|------------------------------|---|
| Série | IRCON 6-15C15 |
| Type | Bande spectrale IR : $2,0 \leq \lambda \leq 2,6$ (centré sur $\lambda^{\circ} = 2,3 \mu\text{m}$) |
| Surface de visée | 19 mm^2 |
| Distance focale | $> 50 \text{ cm}$ |
| Domaine de température admis | $700 < T \text{ (K)} < 1800$ |
| Signal de sortie | Potentiel : $0 < V_{\text{pyro}} \text{ (mV)} < 100$ |

Tableau 5.1.
Caractéristiques techniques du pyromètre.

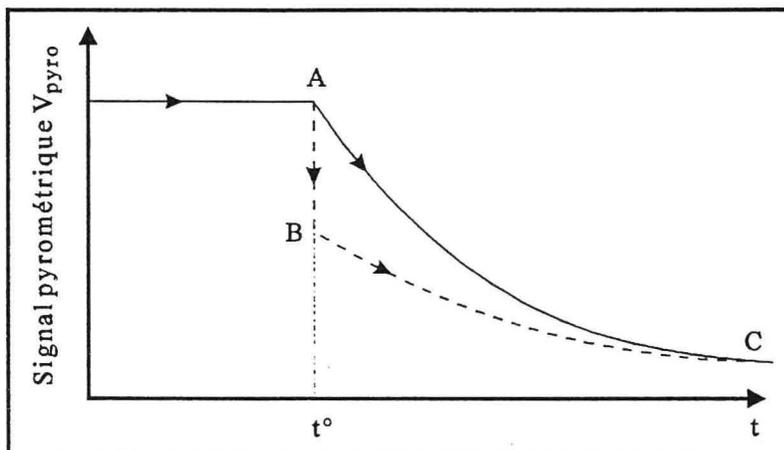


Figure 5.1.

Courbes pyrométriques théorique (----) et expérimentale (—) relatives au refroidissement du substrat par coupure instantanée du plasma micro-onde (t°), lorsque l'émission plasma interfère sur la mesure (trajet ABC), et lorsque qu'il n'y a pas d'interférence (trajet AC).

I. INTRODUCTION

Une partie importante de ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des dépôts, repose sur la connaissance de la température des substrats de silicium employés. Les mesures de température ont été initialement envisagées soit par utilisation d'un thermocouple, soit par pyrométrie optique. L'utilisation d'un thermocouple apparaît simple, mais pose quelques problèmes liés aux synthèses MPCVD, telles qu'elles ont été réalisées au laboratoire. Ainsi, pour limiter les erreurs, le thermocouple doit être placé dans le substrat, ou à défaut à proximité de celui-ci dans le porte-substrat. Dans le premier cas, les substrats doivent être spécialement usinés et leur positionnement sur le porte-substrat reste délicat. Dans le second cas, c'est le porte-substrat qui doit être usiné de telle façon que le thermocouple soit très proche du substrat, et on ne peut exclure la présence d'un point chaud sur la tête du thermocouple dû à formation d'un plasma par effet de pointe. L'évaluation de la température par mesure pyrométrique a été retenue pour sa facilité de mise en oeuvre, et par le fait qu'on élimine les principales causes d'erreurs précitées. Le pyromètre utilisé, dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 5.1., fournit un potentiel V_{pyro} qui est fonction de l'intensité lumineuse reçue dans la gamme de longueur d'onde de travail du pyromètre. Dans la suite de l'étude, nous considérerons que le pyromètre est monochromatique et travaille à la longueur d'onde λ° .

Compte tenu de la configuration du réacteur (voir chapitre II.), la visée pyrométrique est accomplie selon un axe normal au plan de l'échantillon, et à travers les deux hublots du coupleur symétrique. Le pyromètre doit permettre d'évaluer la température du substrat avec une bonne précision, si l'intensité lumineuse émise par le plasma micro-onde à la longueur d'onde λ° , ne modifie pas de façon significative l'intensité issue de l'échantillon, et reçue par le pyromètre. L'absence d'interférence a été démontrée expérimentalement en suivant le signal pyrométrique V_{pyro} d'un substrat de silicium porté à haute température par un plasma micro-onde, et subissant un refroidissement par coupure instantanée du plasma. Les courbes de la figure 5.1. schématisent l'évolution théorique du signal pyrométrique au cours du temps, lorsque le plasma micro-onde est coupé ($t = t^{\circ}$). Si l'émission du plasma avait participé de façon significative à l'intensité reçue par le pyromètre, l'extinction du plasma devait provoquer une diminution instantanée de V_{pyro} (segment AB), suivie d'une décroissance exponentielle relative à la diminution de température de l'échantillon par conduction (segment BC). L'expérience montre que la décroissance exponentielle prend place immédiatement à l'extinction du plasma (segment AC), prouvant l'absence d'interaction majeure entre l'émission du substrat et celle du plasma.

II. PRINCIPE DE LA MESURE DE TEMPERATURE PAR PYROMETRIE

Le pyromètre utilisé permet de mesurer la **luminance monochromatique** $L_{\lambda,T}$ du corps émetteur, défini pour une longueur d'onde λ et une température T. La luminance est donnée par la relation⁽¹⁾ :

$$L_{\lambda,T} = \frac{\left[\frac{dP}{d\Omega} \right]_{\lambda,T}}{S} \quad [1]$$

où dP est le flux d'énergie (en Watts) émis par unité d'angle solide $d\Omega$, et pour une surface émettrice S du substrat. A partir de la théorie des quanta et en utilisant les résultats de la statistique classique de Boltzmann, Plank a établi de façon rigoureuse la relation entre la température T , et la luminance monochromatique $L_{\lambda,T}^{\circ}$ d'un corps parfaitement absorbant (appelé corps noir) :

$$L_{\lambda,T}^{\circ} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left[\frac{C_2}{\lambda T}\right] - 1} \quad [2]$$

avec :

$$C_1 = 2 \cdot h \cdot c^2 \approx 1,192 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2$$

$$C_2 = \frac{h \cdot c}{k} \approx 1,438 \cdot 10^{-2} \text{ m.K}$$

h : constante de plank

c : célérité lumineuse

k : constante de Boltzmann

Les substrats de silicium n'étant pas des corps noirs, la luminance $L_{\lambda T}$ associée à ce matériau est liée à $L_{\lambda,T}^{\circ}$ par l'émissivité $\epsilon_{\lambda T}$:

$$\epsilon_{\lambda T} = \frac{L_{\lambda T}}{L_{\lambda,T}^{\circ}} \quad [3]$$

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie directe permettant de prévoir l'émissivité du matériau à partir de ses propriétés physico-chimiques intrinsèques. Des valeurs d'émissivité ont été compilées dans la littérature, mais la dispersion des résultats est telle que ces valeurs sont généralement inutilisables. La cause la plus importante de cette dispersion est la méconnaissance ou la mauvaise caractérisation des paramètres physico-chimiques de la surface observée, dont on sait qu'ils interviennent de manière prépondérante sur les propriétés optiques des corps⁽²⁾. La mesure de l'émissivité devient encore plus délicate lors de la croissance de films continus, puisque la nature du matériau émetteur ainsi que l'émissivité associée vont être modifiées.

Les deux paragraphes suivants décrivent la façon dont la température peut être évaluée dans le cas de synthèses de cristaux isolés, et dans le cas de films continus. Dans ce dernier type de synthèse, un modèle basé sur la seconde loi de Kirchhoff, et sur la théorie classique de l'optique interférentielle, nous a permis d'expliquer les évolutions du signal pyrométrique observées expérimentalement, et d'y associer des variations d'émissivité du système à température constante.

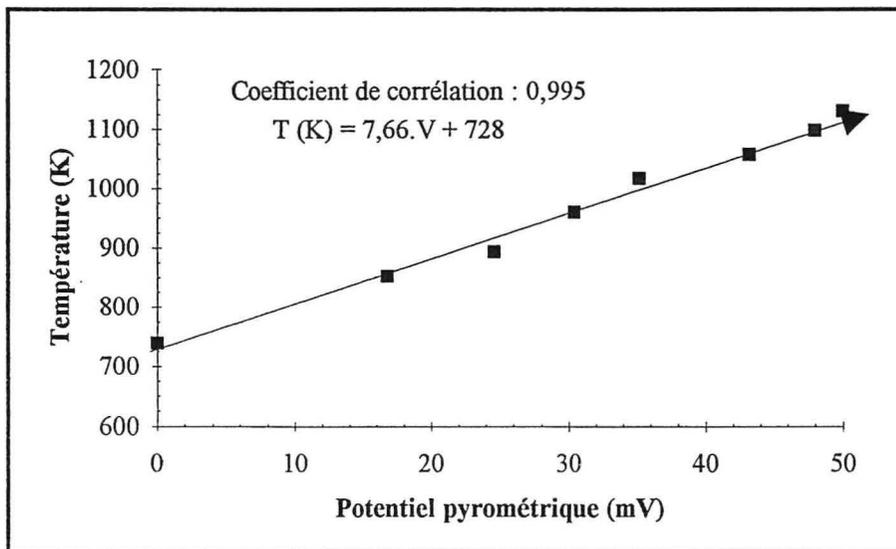


Figure 5.2.
Courbe d'étalonnage du pyromètre optique $T = f(V_{\text{pyro}})$.

III. CAS DE L'ELABORATION DE CRISTAUX ISOLES

Pour ce type de synthèse, on considère que la quantité de diamant formé à la surface du substrat est insuffisante pour modifier l'émissivité propre au silicium $\epsilon_{\lambda,T}^{\text{Si}}$ (densité de germes ρ_g de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm^{-2}), et que de plus, celle-ci est constante dans le domaine de température étudié. Ces deux hypothèses peuvent s'écrire :

$$\epsilon_{\lambda,T}^{\text{sys}} \approx \epsilon_{\lambda,T}^{\text{Si}} \approx \epsilon_{\lambda}^{\text{Si}} \quad [4]$$

où $\epsilon_{\lambda,T}^{\text{sys}}$ est l'émissivité du système constitué par le substrat de silicium partiellement recouvert de cristaux de diamant. A partir de ces simplifications, et en considérant les relations [2] et [3], la luminance $L_{\lambda,T}$ est alors directement fonction de la température. Du fait de l'impossibilité de chiffrer l'émissivité $\epsilon_{\lambda,T}^{\text{sys}}$, nous avons choisi de la déterminer expérimentalement, en étalonnant le pyromètre à partir de substrats de silicium chauffés par un four intégré au réacteur, et dont la température est obtenue par un thermocouple. Le four est positionné autour du porte-substrat dans lequel nous avons inséré le thermocouple. Les visées pyrométriques ont été accomplies dans des conditions proches des conditions d'élaboration du diamant, c'est-à-dire à travers les deux hublots du coupleur symétrique et sous une pression d'argon de 45 hPa.

La figure 5.2. montre que la température du substrat est une fonction linéaire du signal pyrométrique V_{pyro} délivrée par le pyromètre dans le domaine de température étudié :

$$T \text{ (K)} = 7,66 \cdot V_{\text{pyro}} \text{ (mV)} + 728 \quad [5]$$

Cette dépendance linéaire, qui n'est pas représentative des relations [1], [2] et [3], est liée à l'électronique du pyromètre. L'imprécision sur la mesure de température est évaluée à plus ou moins 5 K, compte tenu de la dispersion statistique de la droite d'étalonnage, qui inclue les erreurs engendrées par l'utilisation d'un thermocouple, et le gradient de température présent entre le substrat et le thermocouple.

IV. CAS DE L'ELABORATION DE FILMS

Ces élaborations sont réalisées grâce à l'obtention d'une densité de germes de diamant importante à la surface du substrat. De ce fait, la formation d'un film continu se produit rapidement, et on ne peut plus admettre que l'émissivité du système reste constante durant la synthèse. La relation [4] devient :

$$\epsilon_{\lambda,T}^{\text{sys}} = f(\text{temps de synthèse}) \quad [6]$$

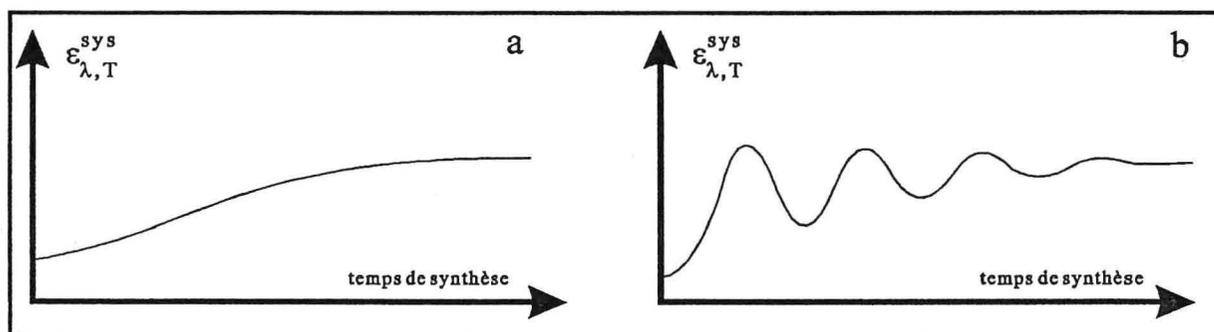


Figure 5.3.

a : variation théorique de l'émissivité $\epsilon_{\lambda, T}^{sys}$ d'un système constitué d'un dépôt qui croît sur un substrat
b : variation du signal pyrométrique lors de la croissance d'un film de diamant sur silicium.

L'évaluation de la température du système par pyrométrie optique doit donc s'effectuer lorsque le substrat a atteint sa température d'équilibre, et juste avant l'introduction du méthane pour que la relation [5] soit toujours vérifiée.

La figure 5.3b. reproduit l'évolution du signal pyrométrique en fonction du temps de synthèse, obtenue systématiquement lors de l'élaboration de films épais. On observe une sinusoïde dont l'amplitude s'amortit de façon exponentielle. Si on admet que la température reste constante durant toute la synthèse, cette évolution est associée à une modification de l'émissivité $\epsilon_{\lambda,T}^{sys}$. Ce comportement a déjà été observé par Snail et Marks⁽³⁾, dans le cas de synthèses de films de diamant réalisées par la méthode de la torche oxyacétylénique. Ils supposent le caractère interférentiel du phénomène, mais ne développent pas de modèle spécifique permettant d'expliquer ces variations. Indépendamment de l'élaboration de films de diamant, plusieurs auteurs ont cherché à modéliser de façon directe les variations d'émissivité dues à la croissance de films, en partant des propriétés physiques intrinsèques du matériau^(4,5). Ces modèles prédisent une variation monotone de l'émissivité entre celle du substrat et celle de la couche déposée (voir figure 5.3a), ce qui est manifestement en désaccord avec nos résultats expérimentaux. De tels désaccords qui ont été mis en évidence expérimentalement par plusieurs auteurs^(2,6-8), dont P. Pigeat⁽²⁾ chercheur dans notre laboratoire, à l'aide duquel nous avons recherché un modèle corrélant les variations d'émissivité et la variation d'épaisseur de la couche de diamant déposée sur un substrat. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser un modèle indirect d'évaluation de $\epsilon_{\lambda,T}^{sys}$, qui s'appuie sur la **seconde loi de Kirchhoff** :

$$\epsilon_{\lambda,T}^{sys} = \mathcal{A}_{\lambda,T} \quad [7]$$

où $\mathcal{A}_{\lambda,T}$ est le coefficient d'absorption du système à la température T et à la longueur d'onde spécifiée λ . Cette loi postule **qu'un corps à la température T n'est capable d'émettre que ce qu'il est capable d'absorber à cette même température**. Elle a été démontrée uniquement dans le cas d'un système en équilibre thermodynamique, mais nous la considérerons a priori valide dans le système réel qu'est la synthèse CVD. L'égalité [7] simplifie considérablement notre modèle, puisque l'émissivité $\epsilon_{\lambda,T}^{sys}$ dont il n'existe pas de développement analytique, est remplacée par le coefficient d'absorption $\mathcal{A}_{\lambda,T}$. Ce dernier pourra être déduit du principe de conservation de l'énergie, qui le lie aux coefficients de réflexion $\mathcal{R}_{\lambda,T}$ et de transmission $\mathcal{T}_{\lambda,T}$:

$$\mathcal{A}_{\lambda,T} + \mathcal{R}_{\lambda,T} + \mathcal{T}_{\lambda,T} = 1 \quad [8]$$

Ces trois coefficients peuvent être précisés dans le cadre de la théorie des films optiques minces. La figure 5.4. schématise les réflexions et transmissions multiples liées à la présence d'un film (diamant) déposé sur un substrat (silicium). Pour la clarté du schéma, l'absorption n'a pas été représentée puisqu'elle a lieu en tout point du système (substrat + film). On simplifie la relation [8] en

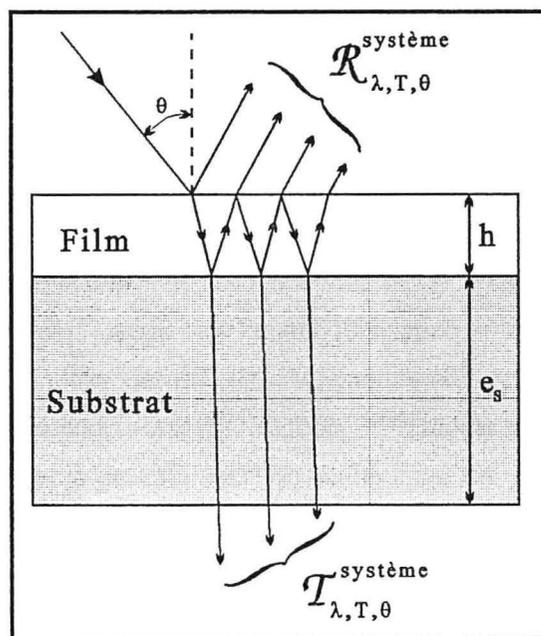


Figure 5.4.⁽²⁾

Réflexions et transmissions multiples d'un faisceau incident, faisant un angle d'incidence θ avec la surface du film.

considérant que l'épaisseur e_s du substrat est beaucoup plus importante que la profondeur de pénétration du rayonnement à λ° . Ainsi, le coefficient de transmission $T_{\lambda,T}$ est négligeable par rapport à $R_{\lambda,T}$, et les variations d'émissivité s'expriment simplement en fonction du coefficient de réflexion :

$$\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{sys}} = 1 - R_{\lambda,T} \quad [9]$$

Le coefficient de réflexion normal $R_{\lambda,T}^{\theta=0}$, défini pour un angle d'incidence nul, a été développé par Heavens⁽⁹⁾ en fonction de l'épaisseur du film h , et des indices de réfraction complexes \hat{n} des différents matériaux en présence. Ces indices de réfraction \hat{n}_d et \hat{n}_{Si} , respectivement définis pour les deux dioptries que sont le diamant et le silicium, sont de la forme :

$$\hat{n}_d = n_d - i.k_d \quad \hat{n}_{Si} = n_{Si} - i.k_{Si}$$

où n_i correspond au rapport des vitesses de propagation de la lumière dans le vide et dans le matériau (i) considéré, et k_i appelé coefficient d'extinction qui traduit l'atténuation de l'amplitude du rayonnement le long d'un trajet dans ce même matériau. Le coefficient de réflexion normal s'écrit alors :

$$R_{\lambda,T}^{\theta=0}(h) = \frac{(x_d^2 + y_d^2) e^{2\alpha_d} + (z^2 + w^2) e^{-2\alpha_d} + A \cos(2\gamma_d) + B \sin(2\gamma_d)}{e^{2\alpha_d} + (x_d^2 + y_d^2) (z^2 + w^2) e^{-2\alpha_d} + C \cos(2\gamma_d) + D \sin(2\gamma_d)} \quad [10]$$

avec :

$$x_d = \frac{1 - n_d^2 - k_d^2}{(1 + n_d)^2 + k_d^2} \quad y_d = \frac{2k_d}{(1 + n_d)^2 + k_d^2}$$

$$z = \frac{n_d^2 - n_{Si}^2 + k_d^2 - k_{Si}^2}{(n_d + n_{Si})^2 + (k_d + k_{Si})^2} \quad w = \frac{2(n_d k_{Si} - n_{Si} k_d)}{(n_d + n_{Si})^2 + (k_d + k_{Si})^2}$$

$$A = 2(x_d z + y_d w) \quad B = 2(x_d w - y_d z) \quad C = 2(x_d z - y_d w) \quad D = 2(x_d w + y_d z)$$

$$\alpha_d = \frac{2\pi k_d h}{\lambda} \quad \gamma_d = \frac{2\pi n_d h}{\lambda}$$

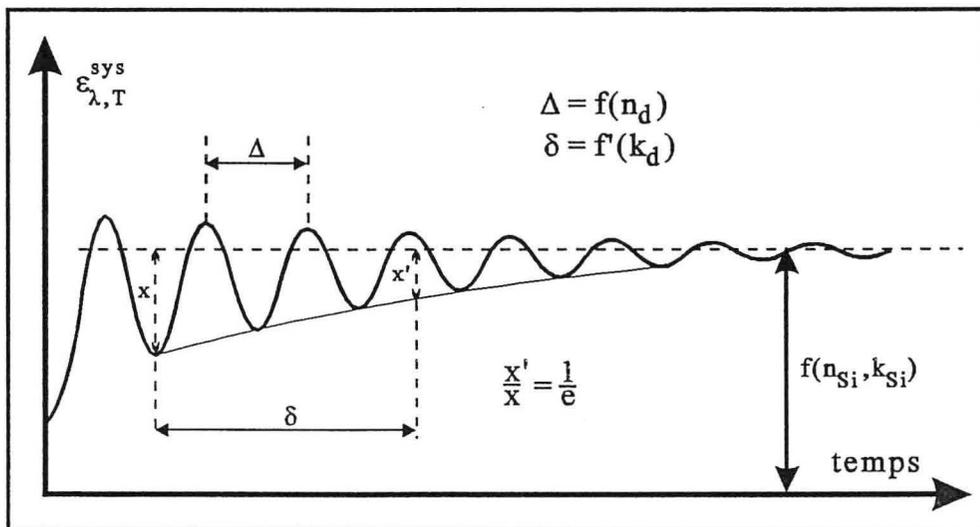


Figure 5.5.

Evolution théorique de l'émissivité du système $\epsilon_{\lambda,T}^{sys,\theta=0}$, en fonction de l'épaisseur du dépôt de diamant. Les épaisseurs Δ et δ sont déterminées graphiquement.

Ces différentes relations et leur report dans l'équation [9], permettent finalement de calculer l'émissivité normale monochromatique recherchée pour une épaisseur de dépôt h , selon la fonction F :

$$\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{sys},\theta=0}(h) = 1 - F(n_d, k_d, n_{\text{Si}}, k_{\text{Si}}, \lambda, h) \quad [11]$$

En fixant les paramètres n_i , k_i et λ , et en choisissant une loi de vitesse de croissance du film de diamant $v_{\text{film}} = \left(\frac{dh}{dt}\right)$, on peut tracer $\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{sys},\theta=0}$ en fonction du temps. On montre qu'un choix judicieux de ces paramètres permet d'obtenir une courbe théorique proche de celle représentée figure 5.3. Différents tracés accomplis par ordinateur, montrent que la modification des indices n_{Si} et k_{Si} influe uniquement sur la position globale de la courbe selon l'axe des ordonnées. Les indices relatifs au diamant n_d et k_d ainsi que la loi de vitesse v_{film} , modifient l'allure de la courbe, et en particulier la période de la sinusoïde et l'amplitude de l'amortissement (voir figure 5.5.)

L'ajustement de la courbe théorique à la courbe expérimentale peut, dans un premier temps, se limiter à la recherche des indices du diamant n_d et k_d et au choix d'une loi de vitesse v_{film} . Les indices relatifs au silicium sont alors choisis arbitrairement. Dans un second temps, on fait varier les indices du silicium pour ajuster la hauteur globale de la courbe, tout en conservant les paramètres relatifs au diamant constants. La connaissance des indices n et k de chaque matériau du système étudié, permet de remonter à leur valeur d'émissivité normale monochromatique. Ainsi, pour une épaisseur de diamant nulle ($h = 0$), la relation [11] se simplifie :

$$\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{sys},\theta=0}(h = 0) = \varepsilon_{\lambda,T}^{\text{Si},\theta=0} = \frac{4 n_{\text{Si}}}{(n_{\text{Si}} + 1)^2 + k_{\text{Si}}^2} \quad [12]$$

où $\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{Si},\theta=0}$ est l'émissivité normale monochromatique du silicium. Pour une épaisseur de diamant tendant vers l'infini ($h \rightarrow +\infty$), la relation [11] se simplifie également :

$$\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{sys},\theta=0}(h \rightarrow +\infty) = \varepsilon_{\lambda,T}^{\text{d},\theta=0} = \frac{4 n_d}{(n_d + 1)^2 + k_d^2} \quad [13]$$

où $\varepsilon_{\lambda,T}^{\text{d},\theta=0}$ est l'émissivité normale monochromatique du diamant. Ce dernier cas pourra être atteint en pratique lorsque le signal pyrométrique ne comporte plus d'oscillations, c'est-à-dire lorsque la couche de diamant est suffisamment épaisse pour que les réflexions multiples dues à la présence du substrat

| | |
|------------------------------------|---|
| n° échantillon | 50 |
| Substrat | carré de Si (100) : surface 1 cm ² , épaisseur 500 μm |
| Prétraitement | Polissage pâte diamant 3 μm rayage ultrasonique par une suspension de diamant 25 μm dans l'éthanol pendant 1 h (voie humide) |
| Pt (hPa) | 40 ± 5 |
| Débit total (Ncm ³ /mn) | 1000 |
| T (K) | 1111 ± 5 |
| temps de synthèse (h) | 24 |
| P _{μo} (W) | 650 |
| [Ar] vol% | 25 |
| [CH ₄] vol% | 0,4 |
| [H ₂] vol% | 74,6 |

Tableau 5.2.
Conditions d'élaboration de l'échantillon n°50

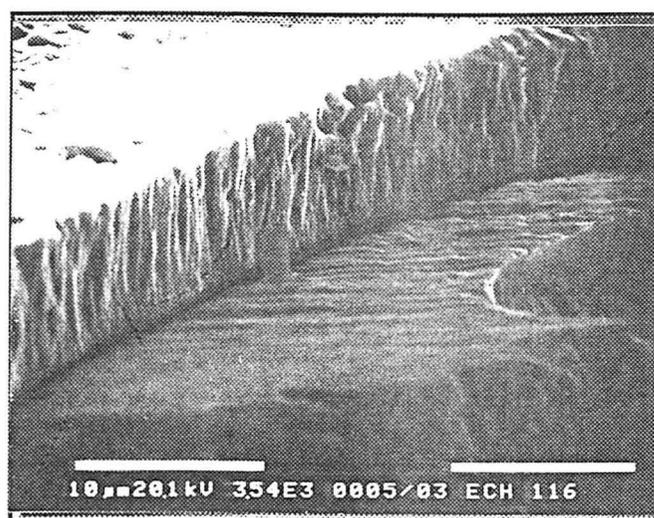


Figure 5.6. : échantillon n°50
Section (MEB) du film de diamant déposé sur silicium, avec une inclinaison importante.

n'ait plus lieu (épaisseur de dépôt largement supérieure à la profondeur de pénétration du rayonnement à λ°).

La validité du modèle étant vérifiée, les valeurs n_d et k_d pourront être obtenues plus rapidement à partir de la mesure des segments Δ et δ qui, compte tenu de la vitesse de croissance v_{film} , correspondent à des épaisseurs de dépôt (voir figure 5.5.). A partir de la théorie des films minces, on montre en effet que l'épaisseur Δ correspondant à la périodicité du phénomène, est telle que :

$$n_d = \frac{\lambda}{2 \Delta} \quad [14]$$

De la même façon, l'épaisseur δ correspondant à une diminution de signal dans la proportion $1/e$, est telle que :

$$k_d = \frac{\lambda}{4 \pi \delta} \quad [15]$$

Nous présentons figure 5.7. un suivi pyrométrique obtenu lors de l'élaboration d'un film de diamant dont les conditions sont reportées dans le tableau 5.2. La photo 5.6. correspond à la section du film élaboré, où la croissance colonnaire apparaît clairement, et où l'épaisseur finale a été évaluée à environ $7 \mu\text{m}$. Nous avons choisi d'utiliser une loi de vitesse simple, où l'épaisseur est une fonction linéaire du temps. Connaissant le temps d'élaboration et l'épaisseur finale du dépôt, la vitesse de croissance du film v_{film} est approximativement de $0,29 \mu\text{m/h}$.

La figure 5.7. reporte les courbes respectivement représentatives des variations du signal pyrométrique expérimental et de l'émissivité théorique du système. Afin d'adapter les échelles en ordonnée, les variations ont été normées par rapport aux valeurs initiales des paramètres ($\epsilon_{\lambda,T}^{\text{Si}}$ et V_{pyro}° pour $t = 0$). L'ajustement de la courbe théorique a permis d'atteindre les paramètres optiques des deux matériaux en présence, à la température $T = 1111 \text{ K}$ et pour la longueur d'onde moyenne du pyromètre $\lambda = 2,3 \mu\text{m}$:

| | | | |
|------------|------------------------|------------------------|---|
| diamant : | $n_d = 1,45$ | $k_d = 0,08$ | $\epsilon_{\lambda,T}^d = 0,96$ |
| silicium : | $n_{\text{Si}} = 2,65$ | $k_{\text{Si}} = 0,05$ | $\epsilon_{\lambda,T}^{\text{Si}} = 0,78$ |

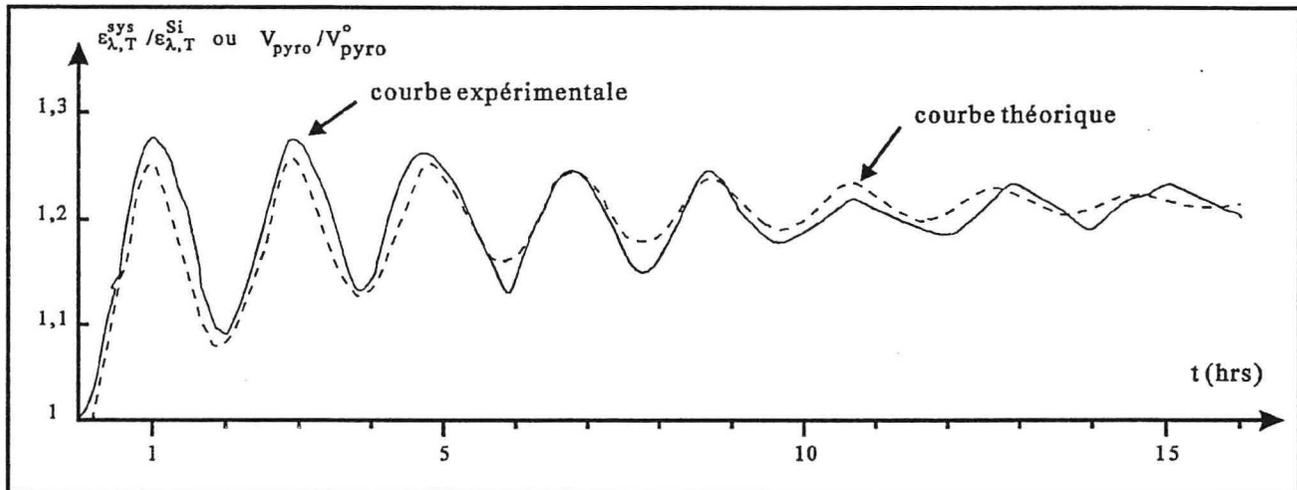


Figure 5.7. : échantillon n°50

Ajustement de la courbe théorique des variations d'émissivité $\epsilon_{\lambda,T}^{\text{sys}}$ et du signal pyrométrique.

Les courbes ont été normées par rapport aux valeurs d'origine des paramètres ($\epsilon_{\lambda,T}^{\text{Si}}$ et V_{pyro}° à $t = 0$).

Les valeurs d'émissivité ont été calculées à partir des relations [12] et [13], qui les relient aux indices de réfraction complexe. L'ajustement des deux courbes semble correct pour les premières heures de synthèse, mais devient moins bon pour des temps de synthèse supérieurs à dix heures. Cet écart est probablement lié à l'utilisation d'une vitesse de croissance v_{film} constante dans le temps. L'écart observé sur la figure 5.7. correspond à une augmentation de la période du signal pyrométrique. Or d'après le modèle, la période du signal sinusoïdal correspond à l'épaississement du film d'une valeur constante Δh . Ainsi, l'augmentation de la période du signal expérimental correspond à une augmentation du temps nécessaire pour épaissir le dépôt de Δh . Autrement dit, la vitesse de croissance du film diminue lorsque l'épaisseur augmente, mais il est difficile à l'heure actuelle de préciser l'allure de cette décroissance, car elle est très faible, et doit être confirmée sur un nombre plus important de synthèses.

A partir d'une simple visée pyrométrique destinée à déterminer la température de synthèse, et en modélisant les variations d'émissivité d'un système constitué du substrat de silicium et du film de diamant, nous avons montré que le suivi pyrométrique réalisé lors de la croissance de ce film peut être un puissant moyen d'investigation. Ce suivi nous renseigne immédiatement sur le bon déroulement de la synthèse, puisque la présence d'un signal sinusoïdal amorti est représentatif de la croissance d'un film. La comparaison de cette courbe expérimentale avec les courbes théoriques issues du modèle présenté, nous permet de connaître le temps de synthèse nécessaire à la formation d'une couche continue, et de suivre la cinétique de croissance du film de diamant. Ainsi, une augmentation de la période associée à la courbe pyrométrique, semble indiquer que l'épaisseur n'est pas une fonction linéaire du temps, et que la vitesse de croissance du film diminue lorsque son épaisseur augmente. Enfin, l'ajustement des courbes expérimentale et théorique nous permet d'évaluer les indices optiques pour chacun des matériaux constituant le système, et cela pour chaque type de synthèse CVD réalisée. L'obtention de ces indices, outre l'intérêt de l'évaluation des émissivités qui constitue une partie originale du travail, peut devenir un outil de comparaison des dépôts entre eux. L'exploitation plus précise de ce modèle, ainsi que des études plus systématiques des courbes pyrométriques expérimentales en fonction des conditions d'élaboration, devraient permettre de considérer le suivi pyrométrique comme une véritable technique de caractérisation *in situ* de la croissance des films de diamant.

Références bibliographiques

- [1] **J. Cabrol**
"Introduction à l'étude des procédés de pyrométrie optique utilisant l'émission directe des corps étudiés"
Extrait de *"Exposés sur les différentes méthodes de mesure des températures de surface"*
Cahier de la thermique, publié par l'institut français des combustibles et de l'énergie (1973)
- [2] **P. Pigeat**
"Influence de l'oxydation sur l'émissivité normale monochromatique du tungstène"
Thèse de Doctorat d'Etat ès Science, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1986)
- [3] **K.A. Snail, C.M. Marks**
"In situ diamond growth rate measurement using emission interferometry"
Applied Physics Letters, Vol.60 n°25 p.3135-3137 (1992)
- [4] **R. Raman, A. Thakur**
"Emissivity of homogeneous thin films"
Thin Solid Films, Vol.87 p.101-111 (1982)
- [5] **A. Thakur, R. Raman**
"Thermal emissivities of films on substrates"
Applied Energy, Vol.15 p.1-13 (1983)
- [6] **C. Isetti, E. Nannei**
"Total normal emittance of stainless steel at high temperatures : influence of oxide layer growth"
High Temperatures - High Pressures, Vol.12 p.307-310 (1980)
- [7] **A. Thakur**
"On the validity of thin film models"
Physica Statu Solidi (a), Short Notes, Vol.97 p.123-125 (1986)
- [8] **A.J. Springthorpe, T.P. Humphreys, A. Majeed, W.T. Moore**
"In situ growth rate measurements during molecular beam epitaxy using an optical pyrometer"
Applied Physics Letters, Vol.55 n°20 p.2138-2140 (1989)
- [9] **O.S. Heavens**
"Optical properties of thin solid films"
Butterworths scientific Publications, Londres (1955)

ANNEXE 6

RELATIONS CINETIQUE-MORPHOLOGIE

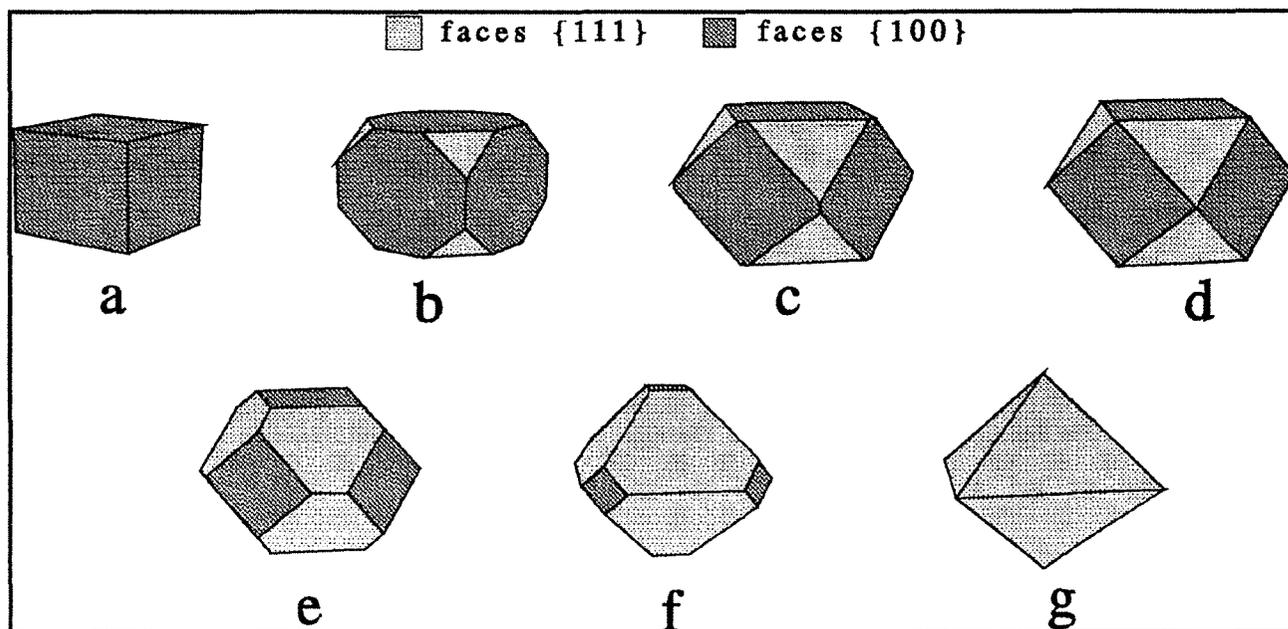


Figure 6.1.

Evolution de la morphologie d'un monocristal de diamant selon le rapport $\left(\frac{v_{100}}{v_{111}}\right)$.

I. DETERMINATION DES DOMAINES DE CROISSANCE

I.1. Introduction

La forme d'un monocristal dépend essentiellement du rapport des vitesses de croissance des différentes faces susceptibles d'apparaître. Ainsi, dans le cas du diamant CVD, la valeur du rapport des vitesses de croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}$, défini par le rapport $\left(\frac{v_{100}}{v_{111}}\right)$, fera évoluer la forme du cristal entre le cube et l'octaèdre. Si $\left(\frac{v_{100}}{v_{111}}\right) \gg 1$, les faces $\{100\}$ vont rapidement disparaître au profit de faces $\{111\}$. On obtient l'octaèdre (figure 6.1g). A l'inverse, si $\left(\frac{v_{100}}{v_{111}}\right) \ll 1$, les faces $\{111\}$ vont rapidement disparaître au profit de faces $\{100\}$. On obtient alors le cube (figure 6.1a).

Pour des valeurs du rapport proche de 1, on observe des cuboctaèdres possédant les deux types de faces (figures 6.1b à 6.1f) correspondant à une croissance homothétique du cristal. Une croissance homothétique correspond à un grossissement du cristal, avec conservation du rapport des surfaces de chaque type de face $R_{\square/\square+\Delta} = \left[\frac{S_{\{100\}}}{S_{\{100\}} + S_{\{111\}}} \right]$ où $S_{\{hkl\}}$ est la surface totale pour toutes les faces $\{hkl\}$ du cristal.

La valeur de ce rapport dépend du nombre respectif de faces $\{100\}$ et $\{111\}$ pour le cristal, et du gain de surface d'un type de face par rapport à l'autre. Ainsi, on pourra distinguer la croissance avec augmentation de surface identique pour deux faces (100) et (111) adjacentes (croissance homothétique sans face privilégiée), d'une croissance avec une augmentation de surface supérieure pour un type de face par rapport à l'autre (croissance homothétique avec faces privilégiées). A partir de considérations géométriques simples, il est possible de définir les valeurs remarquables du rapport des vitesses de croissance qui séparent les domaines de croissance précités.

Dans un souci de clarté, les domaines d'existence des différentes formes seront définis par rapport au **paramètre de croissance**, initialement défini par Wild et al.⁽¹⁾, et qui s'exprime selon la relation :

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

où v_{100} et v_{111} sont les vitesses de croissance des faces $\{100\}$ et $\{111\}$, définies selon la normale à celles-ci.

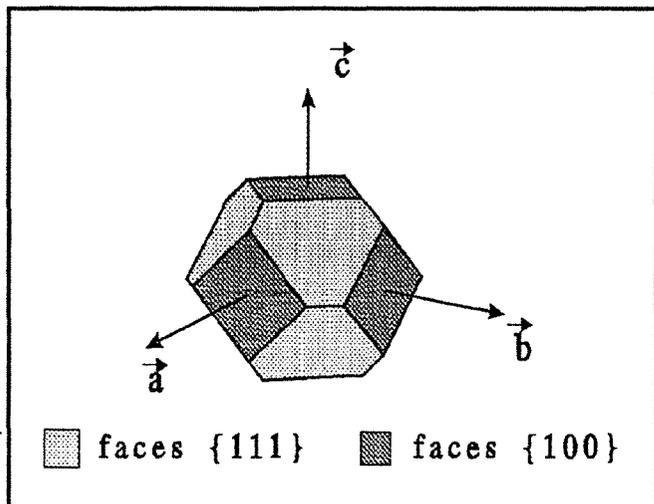


Figure 6.2.

Cuboctaèdre à faces {111} hexagonales.

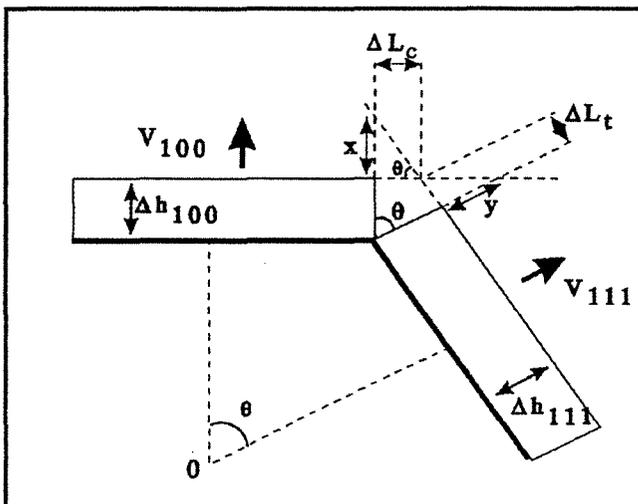


Figure 6.3.

Coupe {110} du cuboctaèdre de la figure 6.2.

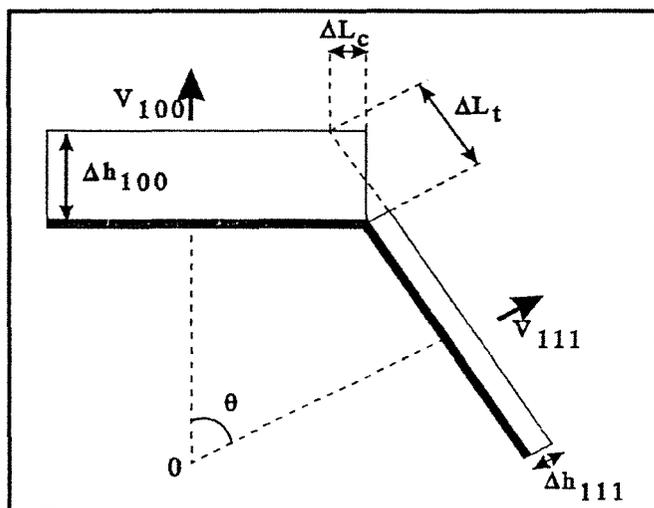


Figure 6.4.

Croissance rapide vers la morphologie octaédrique.

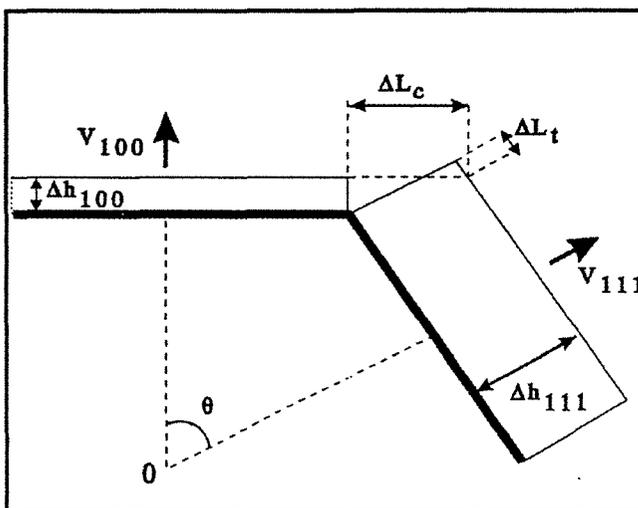


Figure 6.5.

Croissance rapide vers la morphologie cubique.

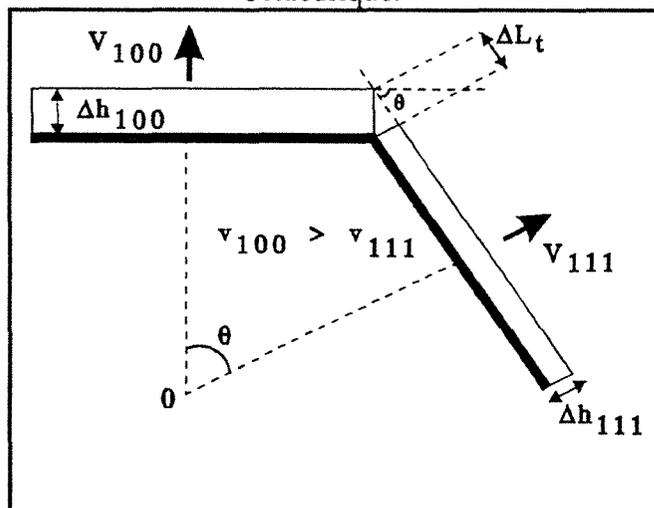


Figure 6.6.

Conditions limites de la croissance octaédrique rapide.

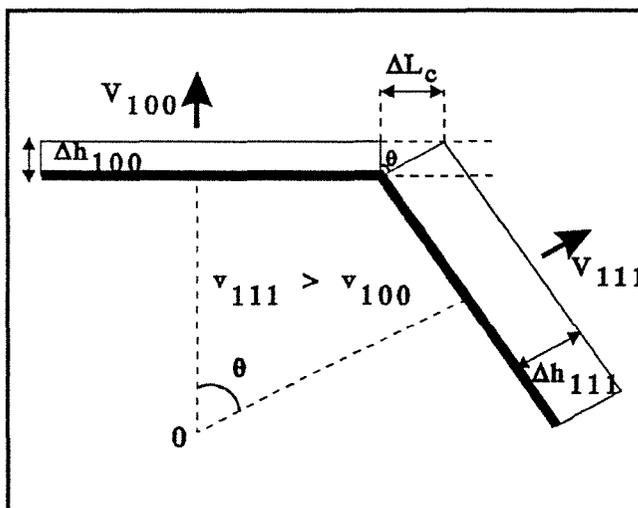


Figure 6.7.

Conditions limites de la croissance cubique rapide.

I.2. Croissance homothétique sans face privilégiée

La morphologie observée correspond à un cristal qui développe de la même façon les 6 faces {100} et les 8 faces {111}, on obtient alors un cuboctaèdre à faces {111} hexagonales, où le rapport $R_{\square/\square+\Delta} = 0,4$ (représenté figure 6.2.). On peut représenter schématiquement l'avancement des faces de ce cristal, en réalisant une coupe du cuboctaèdre représenté selon le plan (110) (voir figure 6.3.).

Une croissance homothétique sans face privilégiée se réalise lorsque que les vitesses de croissance v_{100} et v_{111} sont égales. Sur la figure 6.3., le point 0 correspond au centre du cristal. Les déplacements des faces pour un temps Δt sont Δh_{100} et Δh_{111} respectivement pour les faces {100} et {111}. Dans le cas de vitesses de croissance égales on a : $\Delta h_{100} = \Delta h_{111} = \Delta h$.

D'autre part, on peut écrire :

$$\cos(\theta) = \frac{\Delta h_{111}}{\Delta h_{100} + x} = \frac{\Delta h_{100}}{\Delta h_{111} + y} \quad \text{et comme} \quad \Delta h_{100} = \Delta h_{111} = \Delta h$$

$$\text{alors} \quad x = y$$

On exprime x et y en fonction de l'angle θ :

$$x = \Delta Lc.tg(\theta) \quad \text{et} \quad y = \Delta Lt.tg(\theta) \quad \text{donc} \quad \Delta Lc = \Delta Lt$$

Dans ce cas précis, on montre que si $v_{100} = v_{111}$ (ou si $\alpha = \sqrt{3}$), deux faces {100} et {111} adjacentes gagnent la même surface. On assiste donc à une croissance homothétique du cristal sans face privilégiée.

I.3. Croissance rapide vers une morphologie limite

On définit une croissance rapide vers une morphologie limite lorsqu'un type de face voit sa surface augmenter aux dépens de l'autre type. Si l'on prend le cas particulier d'une croissance rapide vers la morphologie octaédrique, la figure 6.4. met en évidence l'augmentation de surface de la face (111) qui gagne ΔLt alors que la face (100) est rognée (ΔLc négatif). De la même façon, la figure 6.5. met en évidence la diminution des faces {111} au profit des faces {100}. On tend alors rapidement vers la morphologie cubique.

Il est aisé de calculer les valeurs de α à partir desquelles on tend rapidement vers les deux morphologies limites. Les figures 6.6. et 6.7. définissent les vitesses limites à partir desquelles les faces {100} ou les faces {111} disparaissent (figures 6.6. et 6.7. respectivement). Pour la figure

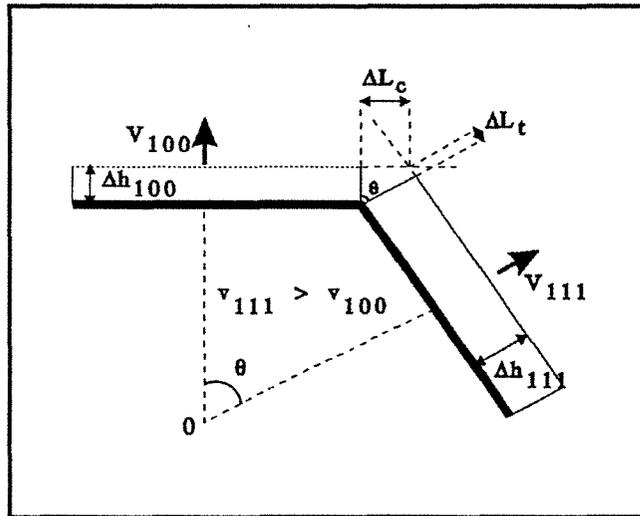


Figure 6.8.
Croissance homothétique favorisant le cube.

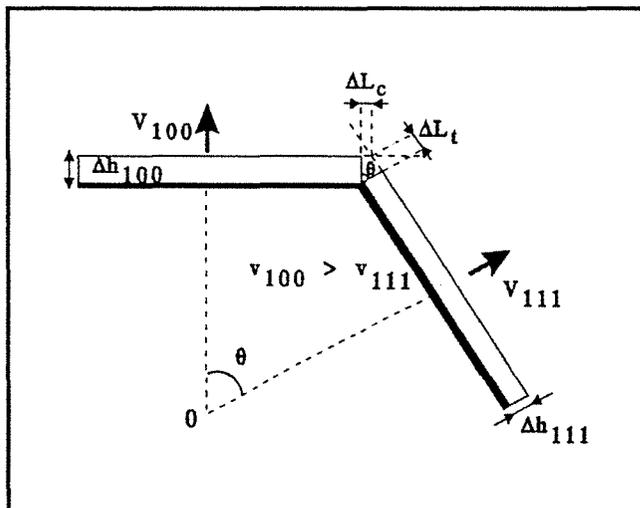


Figure 6.9.
Croissance homothétique favorisant l'octaèdre.

6.6., ΔL_c est nul. Si l'on augmente légèrement Δh_{100} , la surface de la face (100) diminue. La condition géométrique limite s'écrit :

$$\cos(\theta) = \frac{\Delta h_{111}}{\Delta h_{100}} \text{ soit } \frac{\Delta h_{100}}{\Delta h_{111}} = \frac{1}{\cos(\theta)} = \frac{1}{\cos(54,73)} = \sqrt{3} = \left(\frac{v_{100}}{v_{111}} \right)$$

$$\text{d'où, } \alpha = \sqrt{3} \cdot \left(\frac{v_{100}}{v_{111}} \right) = \sqrt{3} \cdot \sqrt{3} = 3$$

Ainsi, si $\alpha > 3$, on tend rapidement vers la morphologie octaédrique.

Pour la figure 6.7., le même type de raisonnement peut être mené. Si l'on augmente légèrement Δh_{111} , la surface de la face (111) diminue. La condition géométrique limite s'écrit :

$$\cos(\theta) = \frac{\Delta h_{100}}{\Delta h_{111}} \text{ soit } \frac{\Delta h_{100}}{\Delta h_{111}} = \cos(54,73) = \frac{1}{\sqrt{3}} = \left(\frac{v_{100}}{v_{111}} \right)$$

$$\text{d'où, } \alpha = \sqrt{3} \cdot \left(\frac{v_{100}}{v_{111}} \right) = 1$$

Ainsi, si $\alpha < 1$, on tend rapidement vers la morphologie cubique.

I.4. Croissance homothétique avec faces privilégiée

On parle de croissance homothétique avec faces privilégiées lorsque la surface des deux types de faces augmente, et que le gain surfacique d'un des deux types est plus important que l'autre type. Dans ce cas précis, on tend vers une forme bien définie caractérisant cet écart.

La figure 6.8. symbolise une croissance favorisant les faces {100} : l'augmentation de la surface des faces {100} est supérieure à celle des faces {111} par unité de temps. La figure 6.9. symbolise une croissance favorisant les faces {111}.

I.5. Conclusions

Les domaines respectifs de α se déduisent des conditions limites énoncées précédemment :

$\alpha < 1$: croissance non homothétique. On tend rapidement vers la morphologie cubique.

$1 < \alpha < \sqrt{3}$: croissance homothétique où les faces {100} sont privilégiées.

$\alpha = \sqrt{3}$: croissance homothétique sans face privilégiée.

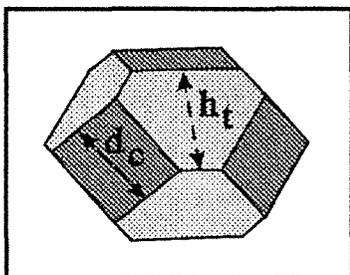


Figure 6.10.
cuboctaèdre à faces $\{111\}$ hexagonales.

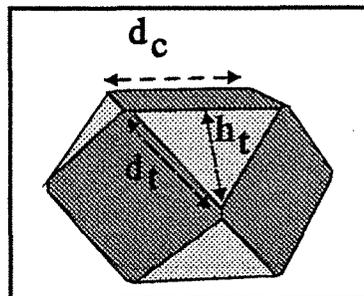


Figure 6.11.
cuboctaèdre à faces $\{111\}$ triangulaires.

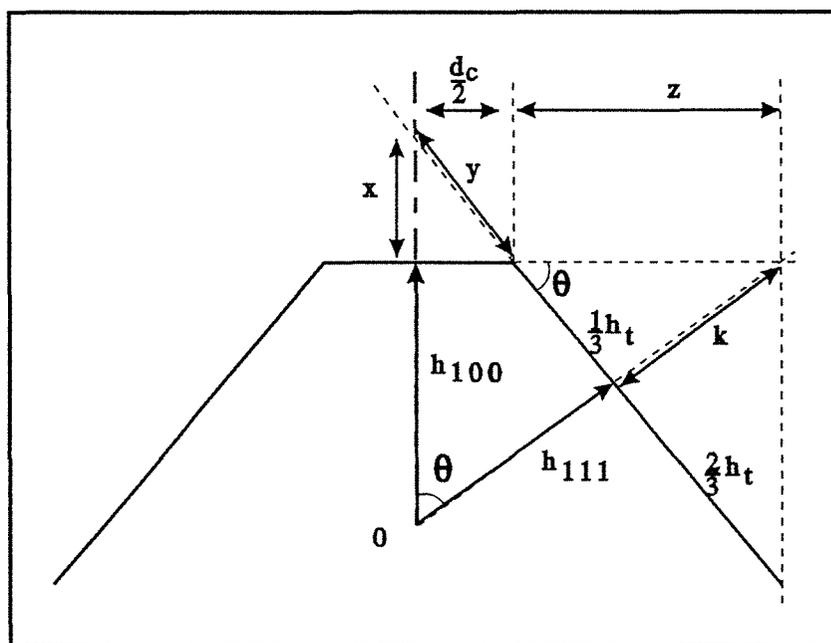


Figure 6.12.
Coupe $\{110\}$ d'un cuboctaèdre quelconque.

$\sqrt{3} < \alpha < 3$: croissance homothétique où les faces $\{111\}$ sont privilégiées.

$\alpha > 3$: croissance non homothétique. On tend rapidement vers la morphologie octaédrique.

II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DU RAPPORT α

II.1. Introduction

La mesure expérimentale du paramètre α se réalise par microscopie électronique à balayage, lorsqu'il est possible d'observer les monocristaux de façon suffisamment précise pour mesurer au moins deux des trois paramètres géométriques, définis sur les figures 6.10. et 6.11. Dans le cas d'un cuboctaèdre à faces $\{111\}$ hexagonales (figure 6.10.), on aura généralement accès aux paramètres d_c et h_t , qui correspondent respectivement à la largeur d'une face $\{100\}$ et d'une face $\{111\}$ hexagonale. Dans le cas d'un cuboctaèdre à faces $\{111\}$ triangulaires (figure 6.11.), on pourra accéder, comme dans le cas précédent, à la largeur d'une face $\{100\}$ d_c . La face $\{111\}$ pourra alors être définie, soit par le paramètre d_t qui correspond à la longueur d'arête de la face, soit h_t qui correspond à la hauteur de cette même face.

II.2. Expression de α pour un cuboctaèdre quelconque

Le calcul de α peut être réalisé en considérant le cristal figure 6.12. où h_{100} et h_{111} représentent l'avancement des faces $\{100\}$ et $\{111\}$ pour un temps de croissance Δt .

Les segments x , y , z et k s'expriment facilement :

$$y = \frac{d_c}{2 \cdot \cos(\theta)} = \frac{d_c \sqrt{3}}{2} \qquad x = \frac{d_c \sqrt{3} \cdot \sin(\theta)}{2} = \frac{d_c}{\sqrt{2}}$$

$$z = \frac{\frac{1}{3} \cdot h_t}{\cos(\theta)} = \frac{h_t}{\sqrt{3}} \qquad k = \frac{h_t \cdot \sin(\theta)}{\sqrt{3}} = \frac{h_t \cdot \sqrt{2}}{3}$$

On exprime alors chaque épaisseur de face :

$$\sin(\theta) = \frac{\frac{d_c}{2} + \frac{h_t}{\sqrt{3}}}{h_{111} + \frac{h_t \cdot \sqrt{2}}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

soit en réarrangeant :

$$h_{111} = \frac{3 \cdot \sqrt{3} \cdot d_c + 2 \cdot h_t}{6 \cdot \sqrt{2}} \quad [1]$$

De la même façon pour h_{100} :

$$\sin(\theta) = \frac{\frac{h_t}{3} + \frac{d_c \cdot \sqrt{3}}{2}}{h_{100} + \frac{d_c}{\sqrt{2}}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

soit, en isolant h_{100} :

$$h_{100} = \frac{2 \cdot \sqrt{3} \cdot h_t + 3 \cdot d_c}{6 \cdot \sqrt{2}} \quad [2]$$

On déduit l'expression de α en écrivant :

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

soit, en remplaçant les épaisseurs :

$$\alpha = \frac{6 \cdot h_t + 3 \cdot \sqrt{3} \cdot d_c}{3 \cdot \sqrt{3} \cdot d_c + 2 \cdot h_t} \quad [3]$$

A partir de cette expression, la détermination du rapport α revient à mesurer au moins deux distances relatives aux faces $\{100\}$ et $\{111\}$. On peut facilement en déduire la relation tenant compte de la longueur d'arête d'une face $\{111\}$ d_t , lorsque le cuboctaèdre présente des faces $\{111\}$ triangulaires :

$$h_t = \frac{d_t \cdot \sqrt{3}}{2}$$

d'où :

$$\alpha = \frac{d_c + d_t}{d_c + \frac{d_t}{3}} \quad [4]$$

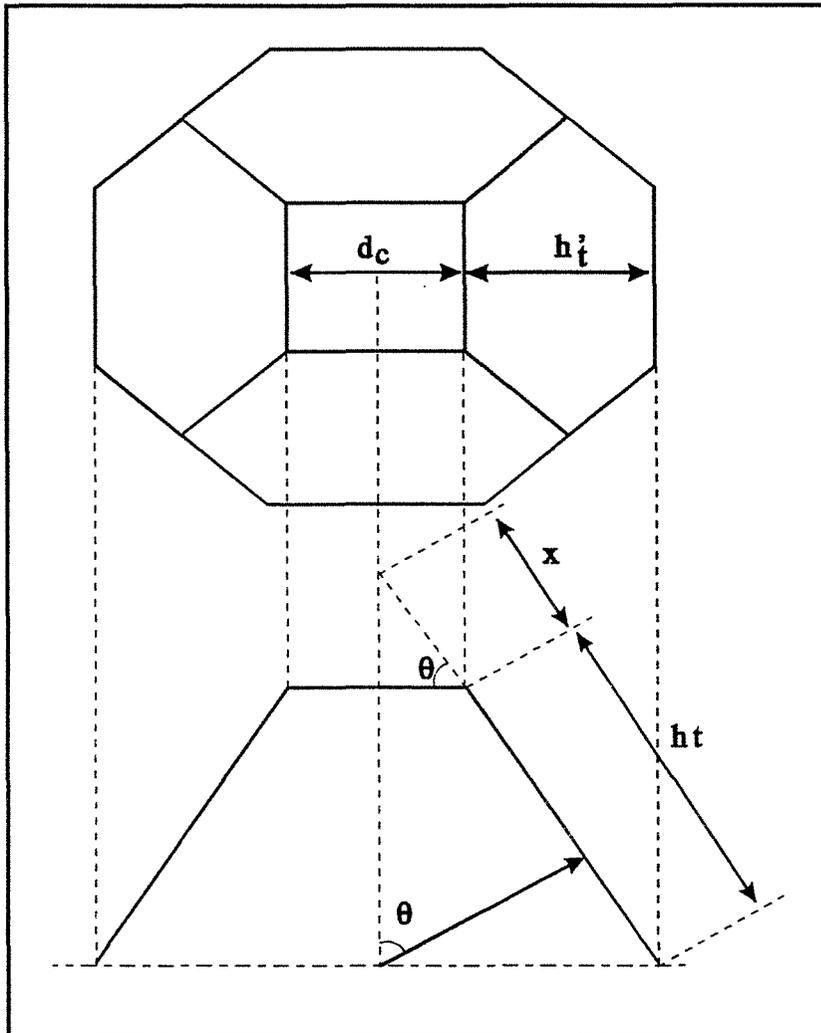


Figure 6.13.
 Configuration géométrique d'un cuboctaèdre orienté $\langle 001 \rangle$.

II.3. Expression de α pour un cuboctaèdre orienté $\langle 001 \rangle$

Les différentes observations microscopiques montrent que les cristaux possèdent assez fréquemment une orientation $\langle 001 \rangle$, où le calcul de α peut se réaliser à partir de la mesure de la projection d'une faces $\{111\}$ selon un plan $\{100\}$. Cette configuration, illustrée sur la figure 6.13., nécessite de définir α en fonction de cette projection, notée h'_t :

$$\cos(\theta) = \frac{h'_t + \frac{d_c}{2}}{h_t + x} \quad \text{et} \quad \cos(\theta) = \frac{\frac{d_c}{2}}{x}$$

d'où :

$$h_t = \frac{h'_t}{\cos(\theta)} = h'_t \cdot \sqrt{3} \quad [5]$$

Si on substitue h_t de la relation [3] par l'expression [5], on obtient finalement :

$$\alpha = \frac{6 \cdot h'_t + 3 \cdot d_c}{3 \cdot d_c + 2 \cdot h'_t} \quad [6]$$

III. DETERMINATION DE LA DIRECTION $\vec{d}_{v \max}$

III.1. Introduction

L'évolution de la texture des films épais étant fortement liée à la direction de la plus grande vitesse de croissance associée aux particules, il était opportun de quantifier cette direction par un vecteur du type :

$$\vec{d}_{v \max} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

où les vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} correspondent aux trois vecteurs unitaires d'un repère orthonormé définissant un cristal cubique de diamant. A partir du fait expérimental que cette direction est parallèle au plus grand diamètre de la particule considérée⁽¹⁾, on peut schématiquement représenter $\vec{d}_{v \max}$ en fonction de l'évolution du paramètre de croissance α (figure 6.14.).

On note que pour $\alpha > 3$ (morphologie purement octaédrique figure 6.14a), $\vec{d}_{v \max}$ est parallèle à l'axe \vec{c} donc $\vec{d}_{v \max} = w \cdot \vec{c}$ avec $w = 1$ ($d_{v \max}$ est de type [001]).

Lorsque α est compris entre 3 et 1,5, on passe par différentes formes cuboctaédriques à faces (111) hexagonales, où les faces $\{100\}$ sont séparées entre elles par des arêtes de type [110]. Dans tout ce domaine, $\vec{d}_{v \max}$ est dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) , et est de la forme :

$$\vec{d}_{v \max} = v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$$

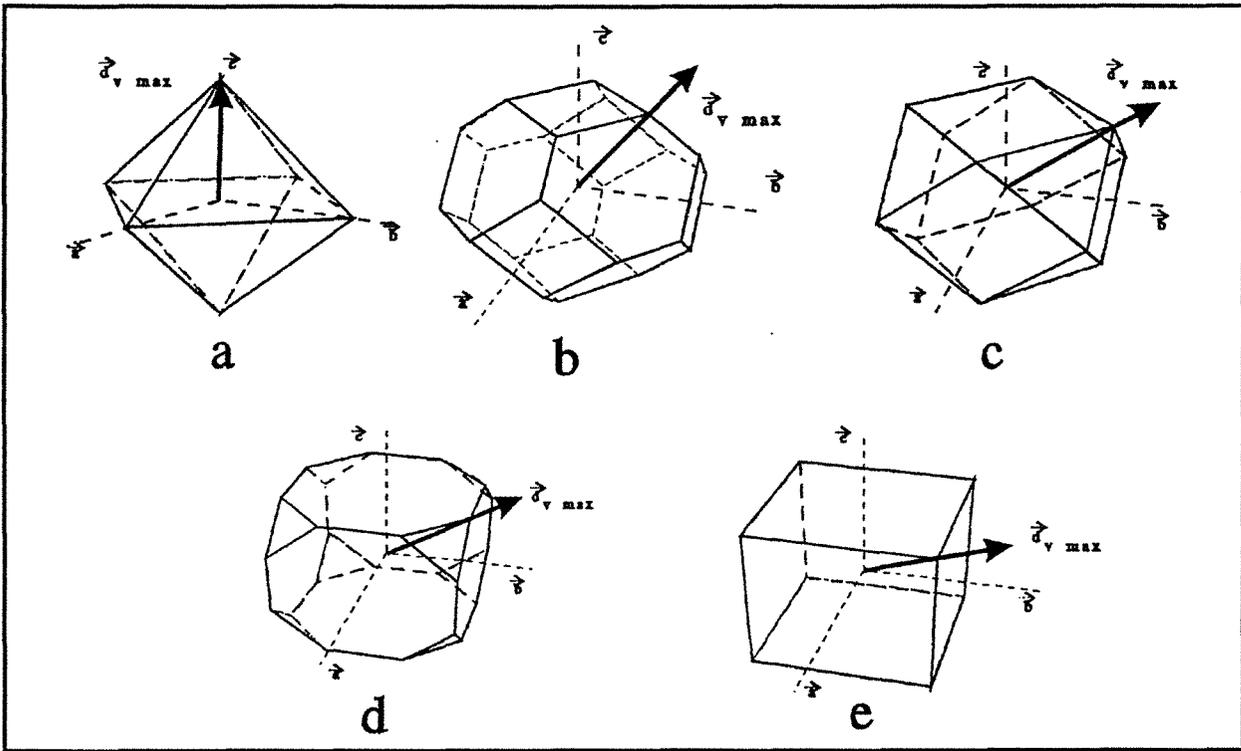


Figure 6.14.

Orientation du vecteur $\vec{d}_{v \max}$ en fonction de la morphologie d'un monocristal de diamant.

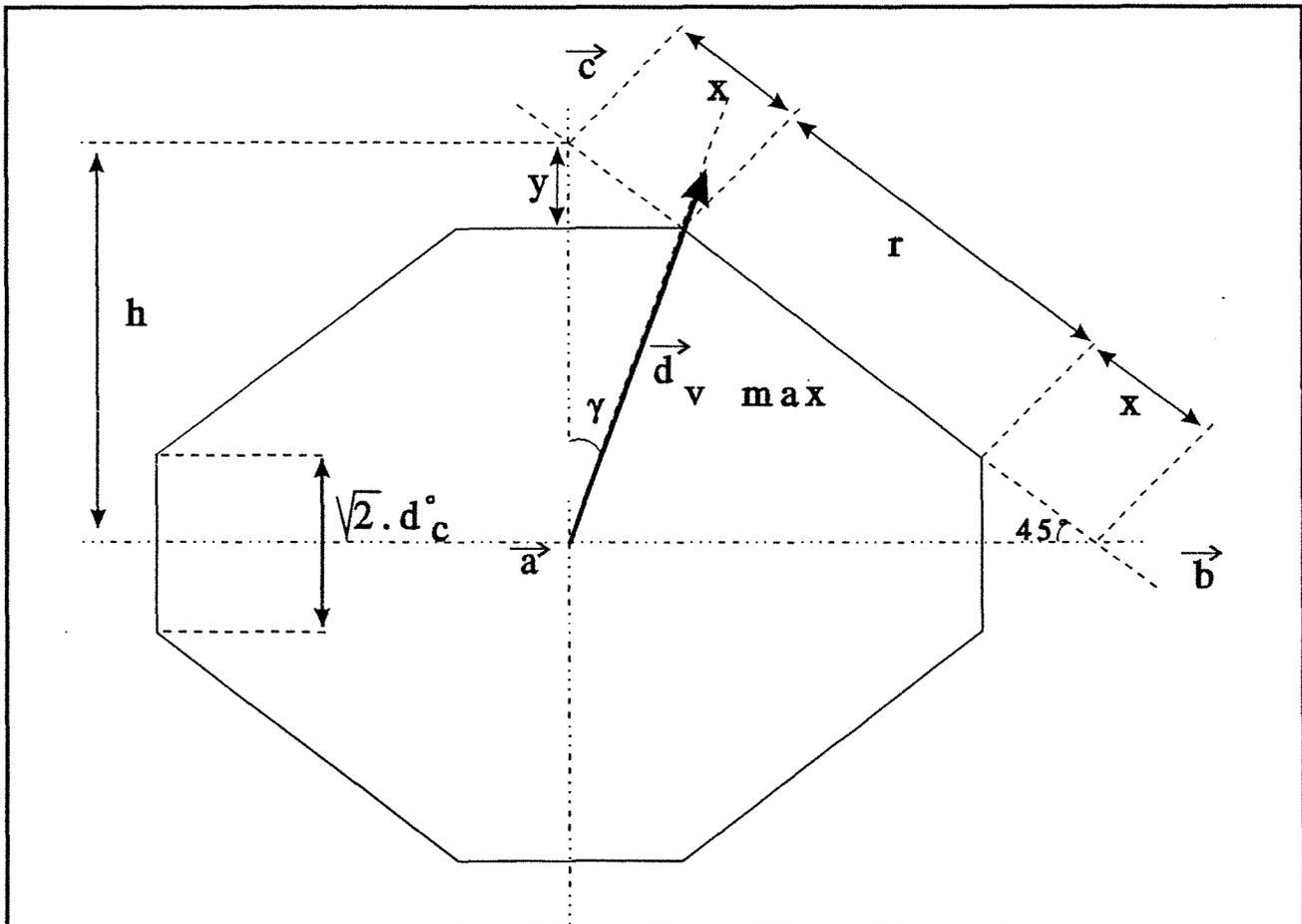


Figure 6.15.

Coupe $\{110\}$ d'un cuboctaédre où $1,5 < \alpha < 3$.

Le cas limite où $\alpha = 1,5$ correspond à un cuboctaèdre dit parfait (représenté figure 6.14c), où il n'existe pas d'arêtes entre deux faces adjacentes de même type. Le rapport $R_{\square/\triangle}$ est égal à $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{3} + 1}$, et $\vec{d}_{v \max}$ est alors de type [011].

Enfin, pour $\alpha < 1,5$, on passe par différentes formes cuboctaédriques à faces {111} triangulaires (fig 6.14d), puis on obtient le cube (fig 6.14e). Dans ce dernier domaine, $\vec{d}_{v \max}$ "suit" la pointe de la face (111) et passe finalement par la diagonale du cube. Autrement dit, le vecteur $\vec{d}_{v \max}$ quitte le plan (\vec{b}, \vec{c}) et effectue une rotation selon l'axe \vec{c} pour atteindre le plan $((\vec{a} + \vec{b}), \vec{c})$. Le vecteur est donc de la forme :

$$\vec{d}_{v \max} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c} \quad \text{avec } w \text{ constant.}$$

Cette décomposition nous permet de suivre l'évolution de $\vec{d}_{v \max}$ en deux étapes distinctes, et simplifie considérablement la recherche des indices [u,v,w] dans les deux cas.

III.2. Cas où $1,5 < \alpha < 3$: cuboctaèdre à faces {111} hexagonales

Le déplacement du vecteur $\vec{d}_{v \max}$ dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) peut donc se représenter en deux dimensions selon le schéma figure 6.15. On considère un cristal unitaire où, par convention, on pose $h = h^\circ = 1$, ce qui nous permet d'exprimer facilement les indices v et w associés au vecteur $\vec{d}_{v \max}$:

$$v = \sin(\gamma) \quad w = \cos(\gamma) \quad [7]$$

r correspond à la longueur d'arête entre deux faces de type (100). Dans le cas de l'octaèdre unitaire, r a la valeur maximale $r = r^\circ_{\max} = h^\circ \cdot \sqrt{2} = \sqrt{2}$. On exprime γ selon la figure 6.15. :

$$\text{tg}(\gamma) = \frac{\frac{d_c}{\sqrt{2}}}{1 - y} \quad \text{et} \quad \cos(45) = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{y}{x}$$

par conséquent :

$$\text{tg}(\gamma) = \frac{d_c}{\sqrt{2} - x}$$

Dans le cas du cristal unitaire (paramètres associés au symbole $^\circ$), on peut facilement exprimer x° par rapport à r°_{\max} :

$$2 \cdot x^\circ + r^\circ = r^\circ_{\max} = \sqrt{2} \quad \text{soit} \quad x^\circ = \frac{\sqrt{2} - r^\circ}{2}$$

d'où

$$\text{tg}(\gamma) = \frac{2 \cdot d_c^\circ}{\sqrt{2} + r^\circ} \quad [8]$$

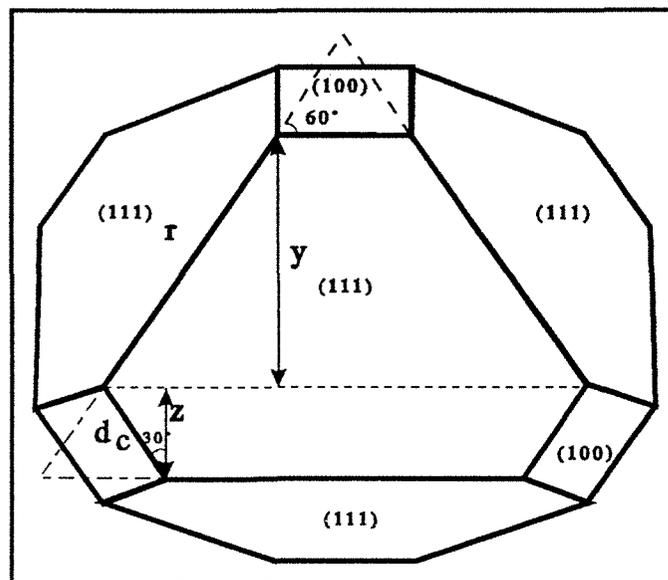


Figure 6.16.
Cuboctaèdre à faces $\{111\}$ hexagonales orienté $\langle 111 \rangle$.

d'autre part :

$$\cos(45) = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\frac{d_c^\circ}{x^\circ}}{\sqrt{2}} \quad \text{donc} \quad x^\circ = d_c^\circ = \frac{\sqrt{2} - r^\circ}{2} \quad [9]$$

on substitue d_c° dans l'expression [8] pour obtenir :

$$\text{tg}(\gamma) = \frac{\sqrt{2} - r^\circ}{\sqrt{2} + r^\circ} \quad [10]$$

Il est à présent nécessaire d'exprimer r en fonction des mesures d_c et h_t réalisées sur le cristal réel. La figure 6.16. symbolise un cuboctaèdre orienté $\langle 111 \rangle$, sur lequel on définit les différents paramètres utilisés. On a les relations :

$$h_t = y + z \quad y = r \cdot \cos(30) = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot r \quad z = d_c \cdot \cos(30) = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot d_c$$

soit en réarrangeant :

$$r = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot h_t - d_c \quad [11]$$

Cette expression est valable pour le cristal unitaire ou le cristal réel. Dans le cas du cristal unitaire, si on divise par d_c° , on obtient :

$$\frac{r^\circ}{d_c^\circ} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{h_t^\circ}{d_c^\circ} \right) - 1 \quad \text{avec} \quad \left(\frac{h_t^\circ}{d_c^\circ} \right) = \left(\frac{h_t}{d_c} \right)$$

donc :

$$\frac{r^\circ}{d_c^\circ} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{h_t}{d_c} \right) - 1 \quad \text{et la relation [9] donne} \quad d_c^\circ = \frac{\sqrt{2} - r^\circ}{2}$$

soit en remplaçant d_c° :

$$\frac{2 \cdot r^\circ}{\sqrt{2} - r^\circ} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{h_t}{d_c} \right) - 1$$

on extrait r° :

$$r^\circ = \frac{\sqrt{2} \cdot \left[\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{h_t}{d_c} \right) - 1 \right]}{\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{h_t}{d_c} \right) + 1} \quad [12]$$

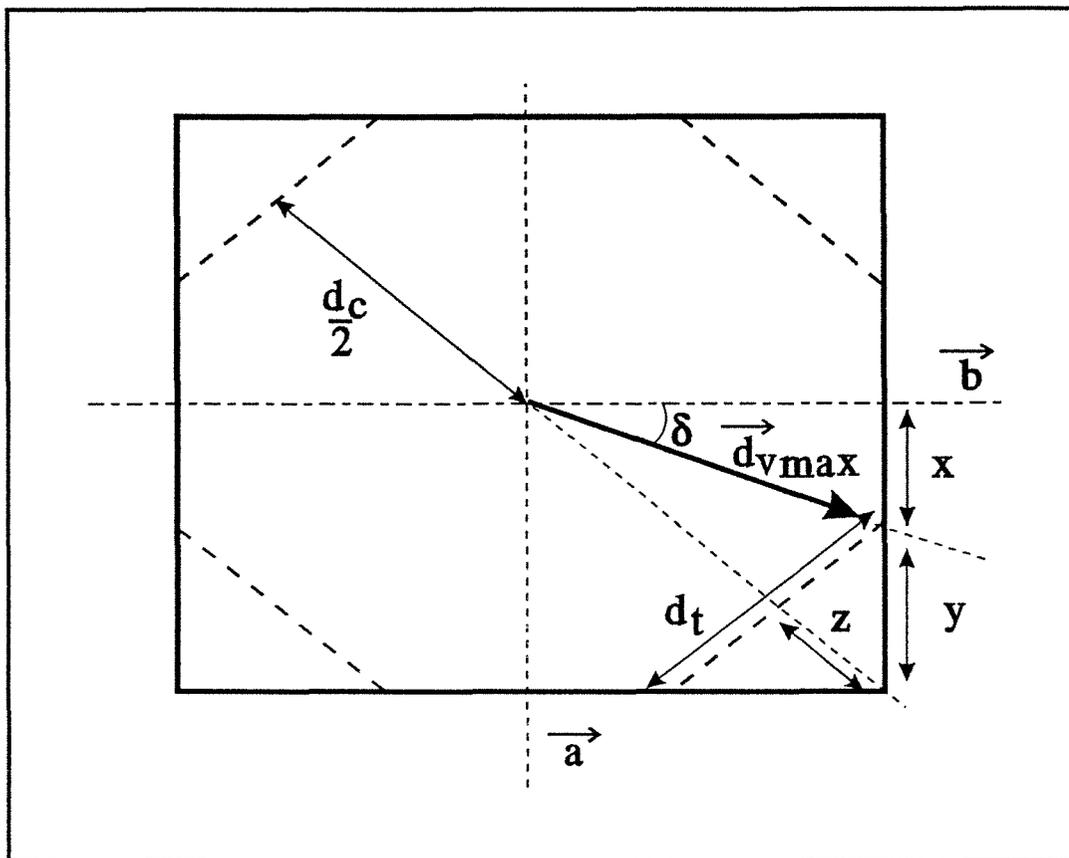


Figure 6.17.
Cuboctaèdre à faces $\{111\}$ triangulaires orienté $\langle 001 \rangle$.

L'expression de $\left(\frac{h_f}{d_c}\right)$ en fonction de α est obtenue à partir de la relation [3] :

$$\left(\frac{h_f}{d_c}\right) = \frac{3 \cdot \sqrt{3} \cdot (1 - \alpha)}{2 \cdot \alpha - 6} \quad [13]$$

soit en remplaçant dans la relation [12] :

$$r^\circ = \frac{\sqrt{2} \cdot (2\alpha - 3)}{\alpha}$$

L'expression de r° peut être intégrée dans la relation [10] soit :

$$\text{tg}(\gamma) = \frac{3 - \alpha}{3 \cdot (\alpha - 1)} \quad [14]$$

A partir des relations [7] et [14], et sachant que $\cos^2(\gamma) + \sin^2(\gamma) = 1$. Le vecteur $\vec{d}_{v \max}$, pour $1,5 \leq \alpha < 3$ est de la forme $[0, v, w]$ avec :

$$\boxed{v = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 \cdot (\alpha - 1)}{3 - \alpha}\right)^2}} \quad w = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 - \alpha}{3 \cdot (\alpha - 1)}\right)^2}} \quad [15]}$$

III.3. Cas où $1 < \alpha < 1,5$: cuboctaèdre à faces $\{111\}$ triangulaires

Le même type de raisonnement peut être conduit pour ce second domaine. On peut alors représenter le déplacement du vecteur $\vec{d}_{v \max}$ selon l'orientation $\langle 001 \rangle$ du cristal symbolisé figure 6.17. On considère le cristal unitaire où, par convention, on pose $x^\circ + y^\circ = 1$, ce qui nous permet d'exprimer facilement les indices u et v associés au vecteur $\vec{d}_{v \max}$:

$$u = \sin(\delta) \quad v = \cos(\delta) \quad [16]$$

l'angle γ s'exprime directement par :

$$\text{tg}(\delta) = x^\circ \quad [17]$$

D'autre part, on peut exprimer x° par :

$$x^\circ = 1 - y^\circ \quad \text{avec} \quad \cos(45) = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{y^\circ}{d_t}$$

soit :

$$x^{\circ} = 1 - \frac{d_t^{\circ}}{\sqrt{2}} \quad [18]$$

On exprime ensuite x° par rapport aux paramètres géométriques de la particule unitaire :

$$\sin(45) = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{x^{\circ} + y^{\circ}}{\frac{d_c^{\circ}}{2} + z^{\circ}} \quad [19]$$

où z° est donnée par la relation :

$$\cos(45) = \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{z^{\circ}}{y^{\circ}} = \frac{z^{\circ} \cdot \sqrt{2}}{d_t^{\circ}} \quad \text{d'où} \quad z^{\circ} = \frac{d_t^{\circ}}{2}$$

On remplace z° dans la relation [19] :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\frac{d_c^{\circ}}{2} + \frac{d_t^{\circ}}{2}} \quad \text{soit} \quad d_c^{\circ} = 2 \cdot \sqrt{2} - d_t^{\circ} \quad [20]$$

On modifie la relation [20] en faisant apparaître le rapport $\left(\frac{d_c^{\circ}}{d_t^{\circ}}\right)$:

$$\left(\frac{d_c^{\circ}}{d_t^{\circ}}\right) = \frac{2 \cdot \sqrt{2}}{d_t^{\circ}} - 1 = \left(\frac{dc}{dt}\right) \quad \text{où } d_c \text{ et } d_t \text{ sont relatifs au cristal réel}$$

D'après la relation [18], on peut écrire :

$$\frac{d_t^{\circ}}{\sqrt{2}} = 1 - x^{\circ}$$

soit en remplaçant dans l'expression précédente :

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = \frac{1 + x^{\circ}}{1 - x^{\circ}} \quad \text{soit en isolant } x^{\circ} \quad x^{\circ} = \frac{\left(\frac{dc}{dt}\right) - 1}{\left(\frac{dc}{dt}\right) + 1} \quad [21]$$

On exprime x° en remplaçant $\left(\frac{dc}{dt}\right)$ par la relation [13] :

$$x^{\circ} = \frac{3 - 2.\alpha}{\alpha} \quad \text{d'où} \quad \text{tg}(\delta) = \frac{3 - 2.\alpha}{\alpha} \quad [22]$$

A partir des relations [16] et [22], et sachant que $\sin^2(\delta) + \cos^2(\delta) = 1$. Le vecteur $\vec{d}_{v \max}$, pour $1 \leq \alpha < 1,5$ est de la forme $[u, v, 1]$ avec :

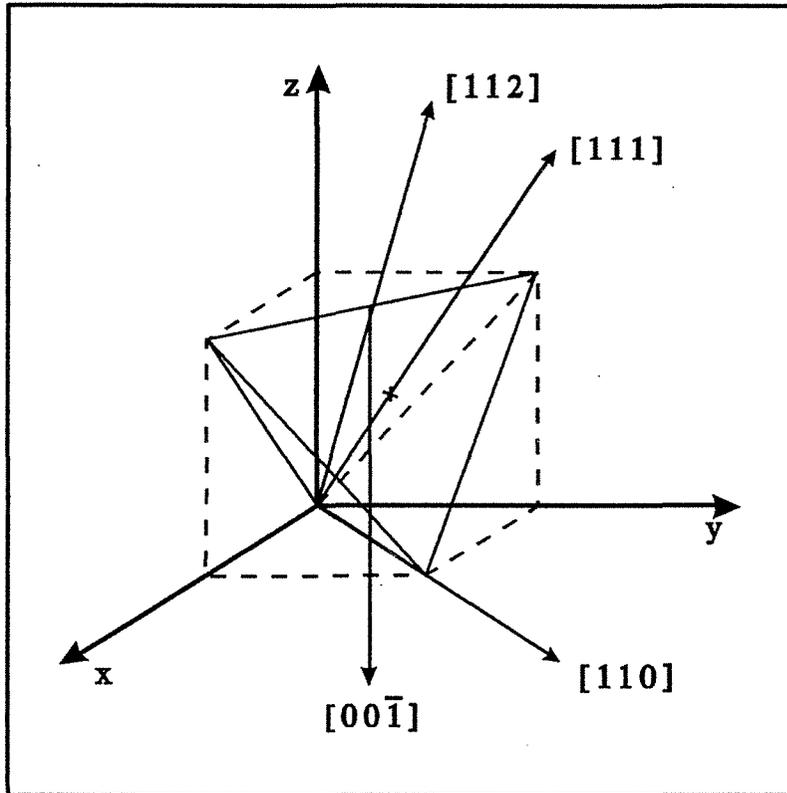
$$u = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{3 - 2.\alpha}\right)^2}} \quad v = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1 + \left(\frac{3 - 2.\alpha}{\alpha}\right)^2}} \quad [23]$$

Références bibliographiques

- [1] **C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski**
"Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films"
Diamond and Related Materials, Vol.2 p.158-168 (1993)

ANNEXE 7

**CONSTRUCTION ET ORIGINE
DES PARTICULES MULTIMACLEES**

Figure 7.1.⁽⁷⁾

Vue axonométrique d'un tétraèdre illustrant certaines de ses directions cristallographiques principales.

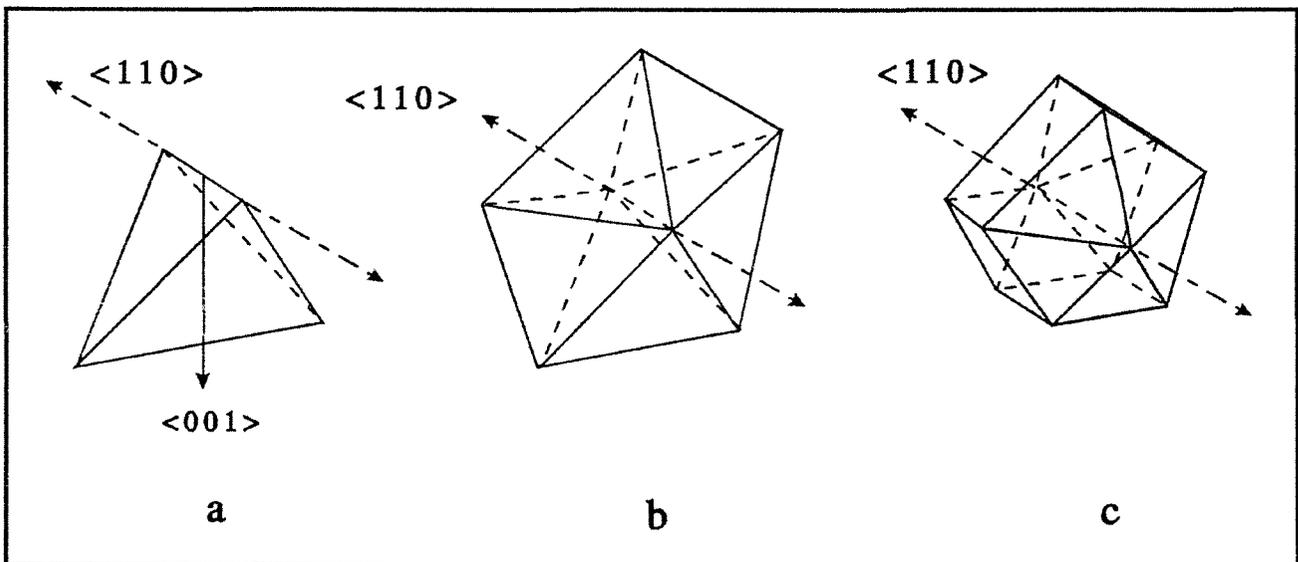


Figure 7.2.

Séquence de formation d'un polyèdre décaèdre de Wulff
 a : tétraèdre initial b : décaèdre c : décaèdre de Wulff.

I. INTRODUCTION

La synthèse CVD de diamant conduit à la formation systématique de particules polycristallines appelées **particules multimaclées (MTP pour *Multiply-Twinned Particles*)**, dont la morphologie particulière, nous a amené à décrire précisément leur structure, et à tenter d'expliquer leur formation.

Tout au long de ce présent travail, nous avons regroupé sous le terme multimaclé, les particules correspondant à l'un des trois édifices suivants : le bicristal, le polyèdre décaèdre de Wulff, et l'icosaèdre. En réalité, le bicristal ne possède, par définition, qu'un plan de macle, et ne constitue donc pas une particule multimaclée au sens strict du terme. De plus, sa structure étant simplement définie par l'accolement de deux cuboctaèdres, nous n'avons pas jugé utile de la décrire dans cette annexe.

L'obtention de particules multimaclées lors des synthèses CVD de diamant n'est pas un fait unique. Un nombre important d'articles relatifs à leur formation, ont été publiés ces dernières années⁽¹⁻⁷⁾. Ils concernent plus particulièrement la formation de petites particules de métaux tels que l'or, l'argent ou le platine, qui germent et croissent en formant des structures possédant la symétrie quinaire. La similitude est telle entre ces particules et les cristaux de diamant, que nous avons jugé opportun d'utiliser le modèle structural défini par Ino et al.⁽¹⁻⁴⁾, pour décrire les MTP de diamant.

Le modèle structural fait appel à un empilement régulier de tétraèdres de structure cubique à faces centrées, qui constituent des sous-domaines monocristallins. Ces tétraèdres sont limités par des plans $\{111\}$, et séparés entre eux par des plans de macle. La figure 7.1. symbolise un tétraèdre dans le premier octant d'un réseau cubique. On retiendra que les arêtes sont des axes $\langle 110 \rangle$, et les directions $\langle 100 \rangle$ sont les normales à deux arêtes opposées.

II. CONSTRUCTION DU POLYEDRE DECAEDRE DE WULFF

La séquence de formation de ce polyèdre est schématisée figure 7.2. L'empilement de cinq tétraèdres possédant une arête commune, aboutit au décaèdre (figure 7.2b). Le polyèdre décaèdre de Wulff est obtenu par troncature selon la direction $\langle 001 \rangle$ de chaque tétraèdre (figure 7.2c). D'une façon plus rigoureuse, l'association de cinq tétraèdres constitue un édifice polytétraédrique proche d'une bipyramide pentagonale, mais s'en distingue par l'existence d'un **défaut de fermeture**. Ce défaut est schématisé figure 7.3. par l'angle présent entre les faces (OAE) et (OAD) de deux des tétraèdres constituant le décaèdre.

On peut imaginer ce défaut uniformément réparti sur les cinq plans de macle, ou présent, comme sur la figure 7.3., au niveau d'un seul joint, auquel cas il sépare deux tétraèdres d'un angle de $7,35^\circ$. Le polyèdre décaèdre de Wulff est donc constitué de cinq sous-domaines monocristallins possédant une arête commune de type $\langle 110 \rangle$. Du fait de l'existence du défaut de fermeture, cette arête correspond à un pseudo axe de symétrie quinaire.

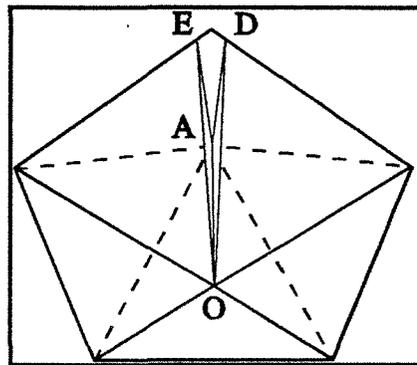


Figure 7.3.⁽¹⁾

Visualisation du défaut de fermeture issu de l'empilement de cinq tétraèdres non déformés.

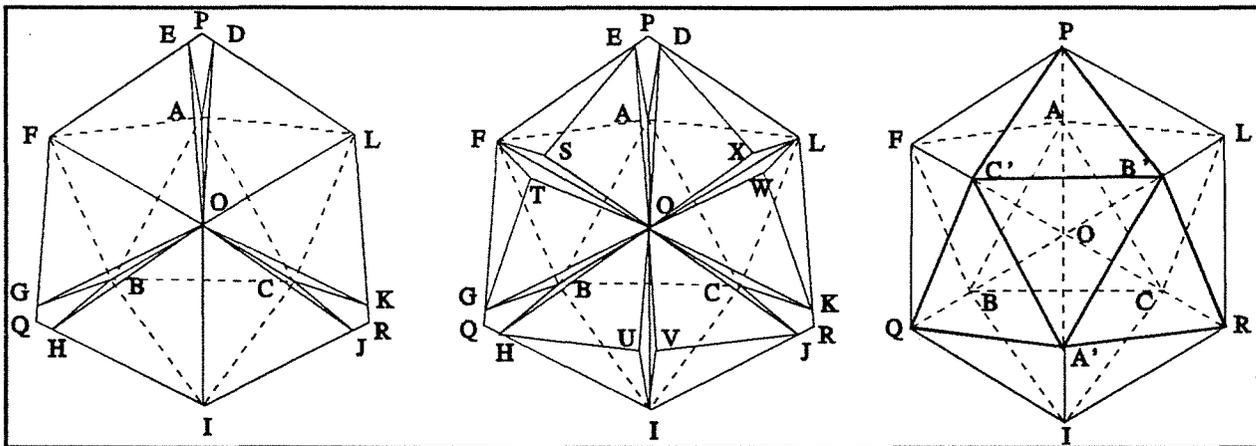


Figure 7.4.⁽¹⁾

Séquence de formation d'un icosaèdre.

III. CONSTRUCTION DE L'ICOSAEDRE

L'icosaèdre est constitué d'un empilement de vingt tétraèdres partageant un sommet. La figure 7.4. illustre la séquence d'empilement décrite par Ino. A partir des trois faces du tétraèdre (OABC), on empile trois tétraèdres nommés (LOAC), (FOAB) et (IOBC). Cette première association définit trois joints primaires. Six tétraèdres supplémentaires, respectivement (EOAF), (GOFB), (HOBI), (JOBI), (KOCL) et (DOAL) s'associent aux trois tétraèdres précédents, et forment ainsi neuf joints secondaires. On obtient alors le modèle A d'Ino (à gauche sur la figure). Le modèle C (au centre) est obtenu à partir du modèle A en ajoutant six tétraèdres, respectivement (SOEF), (TOFG), (UOHI), (VOIJ), (WOLK) et (XODL). Cette association forme neuf joints tertiaires. L'icosaèdre est finalement obtenu par l'ajout de quatre tétraèdres qui donnent naissance à neuf joints quaternaires (à droite sur la figure). Des considérations géométriques montrent qu'il existe également un défaut de fermeture, qui vaut $2,86^\circ$ s'il est uniformément réparti sur les trente joints. La particule possède par conséquent six pseudo axes de symétrie quinaire.

IV. ORIGINE DES PARTICULES MULTIMACLEES

L'origine de ces particules dans le cas du diamant CVD n'est pas établie à l'heure actuelle. Cependant, le processus de croissance par maclage successif, à partir d'un germe tétraédrique, est pratiquement écarté. Le fait que, sur un même échantillon, on trouve des structures multimaclées pour tout un éventail de tailles, donc pour divers stades de croissance, prouve que le maclage successif est peu probable. Une autre hypothèse a été formulée par Matsumoto et Matsui⁽⁸⁾, qui envisagent la formation de composés hydrocarbonés possédant initialement la symétrie quinaire, et jouant le rôle de précurseurs des MTP. Cette théorie a été fortement controversée par la suite, puisque l'existence de tels composés est peu probable dans les conditions d'élaboration du diamant^(9,10). A partir d'observations réalisées par microscopie électronique à haute résolution, Narayan et al.⁽¹¹⁾ ont avancé que la formation des MTP sur silicium monocristallin, pouvait être due à l'émergence de dislocations coins à la surface du substrat. Ce mécanisme, même s'il existe, ne peut expliquer la formation de MTP dans le cas des synthèses réalisées sur des substrats sans défaut linéaire⁽¹²⁾.

La formation des particules multimaclées de diamant a été également discutée d'un point de vue thermodynamique, malgré l'utilisation de milieux hors équilibres lors des synthèses CVD. De la même façon que dans le cas des particules métalliques, on peut calculer l'énergie libre totale d'une cristallite de diamant, qu'elle soit multimaclée ou non, en fonction de son volume.

L'énergie libre d'un monocristal cuboctaédrique est obtenue en faisant la somme de l'énergie de cohésion, de l'énergie de surface, et d'une éventuelle énergie d'adhésion à un support. Cette énergie est ensuite comparée à l'énergie libre d'une MTP de même volume que le cuboctaèdre, et en ajoutant aux trois contributions énergétiques précédentes, un terme d'énergie de macle, et un terme de déformation élastique homogène des tétraèdres. Dans le cas des particules icosaédriques métalliques,

Ino⁽¹³⁾ montre qu'en dessous d'une certaine taille, à laquelle il associe un rayon critique, l'énergie libre de l'icosaèdre est plus faible que celle du cuboctaèdre de même volume. Ce résultat est lié d'une part au fait que l'icosaèdre ne présente à l'extérieur que des plans $\{111\}$ d'énergie superficielle plus favorable que les plans $\{100\}$, et d'autre part à sa forme extérieure plus proche d'une sphère que la forme cuboctaédrique. En d'autres termes, en dessous d'une taille critique, le gain en énergie de surface réalisé par l'icosaèdre, compense l'énergie de déformation élastique et l'énergie de macle caractérisant cette structure. Dans le cas du polyèdre décaèdre de Wulff, une modification du modèle précédent par Howie et al.⁽¹⁴⁾, permet d'établir que celui-ci possède une stabilité intermédiaire entre l'icosaèdre et le cuboctaèdre.

Sans extrapoler complètement ces résultats au diamant, on est tenté d'utiliser ces évolutions de stabilité pour expliquer la formation de ces édifices polytétraédriques. De plus, ces résultats ne peuvent qu'être confortés dans le cas du diamant, puisque l'énergie de macle correspondante est reportée pratiquement nulle^(9,15), et que les faces $\{111\}$ ont une énergie superficielle nettement inférieure aux faces $\{100\}$ ⁽¹⁶⁾. On peut imaginer que l'augmentation de température favorise les particules thermodynamiquement les plus stables au moment de la germination. La croissance ultérieure du germe ne serait ensuite guidée que par des considérations cinétiques telles que la vitesse de croissance des faces, qui empêcheraient la transformation du germe au-delà de sa taille critique.

Références bibliographiques

- [1] **S. Ino**
"Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum"
Journal of the Physical Society of Japan, Vol.21 n°2 p.346-362 (1966)
- [2] **S. Ino, S. Ogawa**
"Multiply twinned particles at earlier stages of gold film formation on alkali halide crystals"
Journal of the Physical Society of Japan, Vol.22 n°6 p.1365-1374 (1967)
- [3] **S. Ogawa, S. Ino**
"Formation of multiply-twinned particles in the nucleation stage of film growth"
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.6 n°4 p.527-534 (1969)
- [4] **S. Ogawa, S. Ino**
"Formation of multiply-twinned particles on alkali halide crystals by vacuum evaporation and their structures"
Journal of Crystal Growth, Vol.13/14 p.48-56 (1972)
- [5] **K. Heinemann, M.J. Yacaman, C.Y. Yang, H. Poppa**
"The structure of small vapor-deposited particles"
Journal of Crystal Growth, Vol.47 p.177-186 (1972)
- [6] **C. Solliard**
"Etude, par diffraction et microscopie électroniques, de la structure et des propriétés thermodynamiques de petits grains d'or et de platine : effets de taille"
Thèse n°497, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Département de Physique (1983)
- [7] **M. Flueli**
"Observation des structures anormales de petites particules d'or et d'argent par microscopie électronique à haute résolution et diffraction d'électrons par un jet d'agrégats d'argent"
Thèse n°796, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Département de Physique (1989)
- [8] **S. Matsumoto, Y. Matsui**
"Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase"
Journal of Materials Science, Vol.18 p.1785-1793 (1983)
- [9] **B.E. Williams, H.S. Kong, J.T. Glass**
"Electron microscopy of vapor phase deposited diamond"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°4 p.801-810 (1990)
- [10] **M. Sunkara, J.C. Angus, C.C. Hayman, F.A. Buck**
"Nucleation of diamond crystals"
Carbon, Vol.28 n°6 p.745-746 (1990)

- [11] **J. Narayan, A.R. Srivatsa, K.V. Ravi**
"Mechanism of formation of <110> oriented fivefold microcrystallites in diamond films"
Applied Physics Letters, Vol.54 n°17 p.1659-1661 (1989)
- [12] **E. Bauer-Grosse, S. Barrat, H. Michel, F. Bigorne, A. Georges, J.P. Michel**
B. Carriere, L. Demuynck, F. Le Normand
"Atomic scale study of the diamond-substrat set"
Proceedings of the 9th International Colloquium on Plasma Processes (CIP 93), p.137-139,
Antibes FRANCE (1993).
- [13] **S. Ino**
"Stability of Multiply-Twinned Particles"
Journal of the Physical Society of Japan, Vol.27 n°4 p.941-953 (1969)
- [14] **A. Howie, L.D. Marks**
"Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles"
Philosophical Magazine A, Vol.49 n°1 p.95-109 (1984)
- [15] **J. Narayan**
"Dislocations, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films : atomic structure and properties"
Journal of Materials Research, Vol.5 n°11 p.2414-2423 (1990)
- [16] **T. Halicioglu**
"Calculation of surface energies for low index planes of diamond"
Surface Science Letters, Vol.259 p.714-718 (1991)

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

o0o

BIU NANCY
Service Commun de Documentation
INPL
2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3
54501 VANDOEUVRE Cédex FRANCE

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur DEMAZEAU Gérard, Professeur, Université de Bordeaux,
Monsieur LENORMAND, Docteur Etat, Institut Le Bel Strasbourg.**



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

Monsieur BARRAT Silvère

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 :

**"Caractérisation morphologiques, chimiques, et structurales de
cristaux et films de diamant élaborés par un procédé de dépôt
chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde"**

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, **17 Février 1994**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



RESUME

La possibilité de synthétiser du diamant dans des conditions métastables, qui ne nécessitent pas des valeurs extrêmes de température et de pression, et les perspectives d'applications dans les domaines de la mécanique, de l'optique et de l'électronique, nous ont conduits à concevoir un réacteur MPCVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde), dans lequel nous avons élaboré des cristaux et des films de diamant.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser la morphologie des cristaux de diamant par microscopie électronique à balayage, et leur qualité chimique par spectroscopie Raman, en fonction des conditions d'élaboration. Nous avons ainsi mis en évidence une détérioration cristalline, qui se produit lorsque la teneur en hydrocarbure s'élève, et lorsque la température augmente. Par la suite, l'optimisation du réacteur, et en particulier une localisation plus précise de la décharge, a conduit à l'élaboration de dépôts homogènes constitués de cristaux développant des faces $\{100\}$ et $\{111\}$. Cette optimisation nous a donné les moyens de réaliser une analyse morphométrique de ces cristaux, qui permet de suivre quantitativement l'évolution de la morphologie des monocristaux et des particules multimaclées (MTP), en fonction de la température du substrat et de la teneur en méthane.

Un prétraitement adapté des substrats de silicium, nous a permis d'élever la densité de germes afin d'élaborer des films de diamant. Leur caractérisation microstructurale par microscopie électronique à transmission, a mis en évidence une répartition particulière des défauts structuraux présents uniquement selon les faces $\{111\}$, et a révélé la microstructure des MTP. Afin d'améliorer la qualité des films de diamant, nous avons élaboré des films épais texturés, définis par une morphologie globale décrivant l'axe de fibre et la nature des faces cristallines présentes en surface. En utilisant les résultats de l'analyse morphométrique, et en complétant le modèle de croissance généralement admis pour le diamant CVD, il a été possible de prévoir la morphologie globale des dépôts en fonction des conditions de synthèse, et d'élaborer des films où la quantité et la répartition des défauts structuraux sont en partie maîtrisées.

MOTS CLES

Diamant

Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde

Analyse morphométrique des cristaux

Particules multimaclées

Films texturés

Défauts cristallins

Spectroscopie Raman

Microscopies électroniques