



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes

Nesrine Hellala

## ► To cite this version:

Nesrine Hellala. Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL075N . tel-01752770

**HAL Id: tel-01752770**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752770>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
École des Mines de Nancy  
École Doctorale: Énergie-Mécanique-Matériaux (ED409)  
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces-UMR CNRS 7570

---

**Synthèse et Caractérisation chimique de cristaux et films de  
diamant par dépôt chimique en phase vapeur  
assisté par plasma micro-ondes**

---

**THÈSE**  
présentée par

**Nesrine HELLALA**

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

**DOCTEUR DE L'INPL**  
Spécialité: Science et Ingénierie des Matériaux

---

Soutenue publiquement le 14 novembre 2006 devant la commission d'examen :

<b>Président:</b>	<b>M. J-J. EHRHARDT</b>	<b>Directeur de Recherche CNRS</b>
<b>Rapporteurs:</b>	<b>M. J-C. ARNAULT</b> <b>M. E. BUSTARRET</b>	<b>Maître de conférences HDR - ULP</b> <b>Directeur de Recherche CNRS</b>
<b>Examineurs:</b>	<b>Mme E. BAUER-GROSSE</b> <b>M. S. BARRAT</b> <b>M. B. HUMBERT</b>	<b>Professeur - INPL</b> <b>Professeur - INPL</b> <b>Professeur - UHP</b>

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Science et Génie de Surface (LSGS) de l'école des mines de Nancy en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université Henri Poincaré.*

*Je tiens dans un premier temps à remercier Messieurs Henry MICHEL et Jean-Philippe BAUER, directeurs successifs de LSGS, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.*

*J'exprime ma gratitude envers M. Jean Jacques EHRHARDT, Directeur de Recherche CNRS, M. Jean Charles ARNAULT, Maître de conférences HDR à l'ULP, M. Etienne BUSTARRET, Directeur de Recherche CNRS et Bernard HUMBERT, Professeur à l'UHP, de me faire l'honneur d'être membres du jury.*

*C'est bien sûr à Mme Elizabeth BAUER-GROSSE (Professeur à l'INPL), ma directrice de thèse, et M. Silvère BARRAT (Professeur à l'INPL), mon co-directeur de thèse, que je souhaite présenter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et guidé durant mon stage de DEA et ma thèse. Ils m'ont permis de se familiariser avec la science des matériaux, la croissance et la caractérisation des couches mince (étant donnée ma formation d'ingénieur chimiste). Merci pour la liberté qu'ils m'ont laissé, ainsi que la confiance dont ils ont toujours fait preuve à mon égard. J'ai également particulièrement apprécié leur investissement pour les nombreuses relectures du manuscrit et les préparations de l'oral, qu'ils ont contribué à améliorer par leurs remarques et conseils avisés.*

*Mes plus vifs remerciements et toute ma reconnaissance vont à M. Bernard HUMBERT qui m'a formé et encadré durant cette thèse de doctorat. Il m'a permis de me familiariser avec la caractérisation spectroscopique. Je le remercie également pour les nombreuses discussions sur le sujet de cette thèse, de m'avoir laissé une grande liberté d'action dans le choix et la réalisation des expériences Raman, pour ses qualités humaines que j'ai pu apprécier tout au long de ma thèse et enfin pour sa patience (que j'ai parfois mis à rude épreuve). Merci, bien sûr, pour vos relectures du manuscrit, et la pertinence des corrections apportées.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à M. Jean Jacques EHRHARDT, qui par son disponibilité et son pédagogie, a su m'aider pour l'interprétation des spectres XPS et qui de « manips » en discussions, a enrichi ce travail par son expérience et son savoir-faire. Je souhaite*

également remercier M. Jacques LAMBERT, Ingénieur d'études au LCPME, pour la réalisation des mesures XPS, son amabilité et sa disponibilité.

Je remercie M. Hervé RINNERT, Enseignant-chercheur à l'UHP, pour la réalisation des mesures de photoluminescence et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tenais par ailleurs à remercier l'ensemble du personnel du LSGS, en particulier mesdames, M. C. LEHMANN, S. COLLINET, M. WYRWAS, M. SCHNEIDER et V. TAMBURINI et M. B. BOREUX pour la sympathie et l'aide amicale qu'ils m'ont apportées durant mon séjour au laboratoire.

J'adresse également un grand merci aux personnes de l'atelier de Mécanique.

Un remerciement spécial à Francis KOSIOR, Ingénieur d'études au LSGS, pour son aide précieuse et le temps qui m'a consacré plusieurs fois durant ma thèse.

Ma plus profonde reconnaissance s'adresse à M. Stéphane DESOBRY, Professeur à l'INPL, sans qui ma thèse n'aurait jamais abouti et qui m'a toujours soutenue dans mes démarches. Je vous remercie infiniment pour votre présence, votre aide et votre patience. Je ne saurais trouver les mots pour vous exprimer toute ma gratitude.

Un salut amical à tous mes collègues: Sophie, Aurore, Nicolas, Natalia, David, Oliver, Caroline, Isabelle, Vishnu, Laure, Randolpho, pour leur bonne humeur, les discussions (parfois presque 'scientifiques') et les divers échanges.

Merci à toutes les personnes que j'ai oublié de citer et qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Mes profondes pensées vont à mes proches et amis, plus particulièrement à Farida et Abdelaziz pour le soutien moral et l'aide précieuse qui m'ont apportés.

Je remercie enfin du fond du coeur mes parents (**Khedidja** et **Abdelkader**) que j'aime énormément, mes chères sœurs (**Adila**, **Rababe** et **Yousra**) et mon cher frère **Adel**, pour l'amour qui m'ont donné, toute l'aide et le soutien permanent qu'ils m'ont apportés durant mes études, et tout particulièrement à mon fiancé Mohammed qu'il a fait preuve d'une patience sans limites dans ce marathon dont on ne voyait pas le bout, et a toujours été à mes côtés dans les moments difficiles.

# SOMMAIRE

<b>Sommaire</b> .....	2
<b>Introduction générale</b> .....	6

## *Chapitre I : Le diamant CVD: Structure et synthèse*

I-1 Les différentes formes du carbone .....	7
I-1-1 Introduction .....	7
I-1-2 Le diamant .....	8
I-1-3 Le graphite .....	10
I-1-4 Les phases amorphes (DLC) .....	10
I-1-4-1 Le carbone amorphe (a-C) .....	12
I-1-4-2 Le carbone amorphe hydrogéné (a-C-H) .....	12
I-2 Classification du diamant .....	13
I-2-1 Type I .....	13
I-2-2 Type II .....	14
I-3 Dopage de diamant .....	14
I-3-1 Dopage de type n .....	14
I-3-2 Dopage de type p .....	15
I-4 Synthèse du diamant .....	16
I-4-1 Historique .....	16
I-4-2 Principe de formation du diamant métastable .....	18
I-4-3 Germination et croissance de diamant CVD .....	21
I-4-4 Morphologie cristalline et microstructures.....	23
I-4-4-1 Morphologie et développement de textures .....	23
I-4-4-2 Développement d'un axe de fibre .....	26
I-4-4-3 Epitaxie et croissance orientée .....	27
I-4-4-4 Vers des films de diamant hautement orientés sur silicium {100} .....	28
I-4-5 Mécanismes de croissance .....	29
I-4-6 Mécanismes et Hypothèses sur la germination du diamant .....	30
I-4-6-1 Germination homogène .....	30
I-4-6-2 Germination hétérogène .....	31
I-5 Objectifs de l'étude .....	34

## *Chapitre II : Informations physico-chimiques obtenues par différentes spectroscopies*

II-1 Introduction .....	46
II-2 Spectroscopie Raman .....	46
II-2-1 Principe .....	46
II-2-2 Spectres Raman des différentes formes du carbone.....	48
II-2-2-1 Le graphite .....	48
II-2-2-2 Les carbones prégraphitiques .....	48
II-2-2-3 Le diamant .....	51
II-2-2-4 La lonsdaléite .....	51
II-2-2-5 Le carbone amorphe .....	53
II-2-3 Applications aux cristaux et films de diamant .....	53

II-2-3-1 Spectres Raman d'un cristal .....	53
II-2-3-2 Spectres Raman d'un film polycristallin .....	53
II-2-3-3 La phase diamant .....	54
II-2-3-4 Les phases de carbone non diamant .....	58
II-2-3-5 Phénomène de la luminescence .....	60
II-2-4 Effet des conditions d'analyse .....	61
II-2-4-1 Effet de la longueur d'onde excitatrice .....	61
II-2-4-2 Effet de la puissance laser .....	64
II-2-4-3 Nature des faces cristallines.....	64
II-2-5 Informations obtenues à partir d'un spectre Raman de diamant.....	66
II-3 Spectroscopie de photoluminescence .....	68
II-3-1 Principe .....	68
II-3-2 Les principaux centres lumineux dans le diamant .....	69
II-3-2-1 Les centres 5RL : (4,582- 4,407 eV) .....	70
II-3-2-2 Les centres GR1 : (1,673 eV) .....	70
II-3-2-3 La bande A : (2,9 eV) .....	71
II-3-2-4 Les centres N9 : (5,25 – 5,28 eV).....	73
II-3-2-5 Les centres N3 : (2,985 eV) .....	73
II-3-2-6 La bande 1,681 eV .....	73
II-3-2-7 Les centres H3 et H4 : (2,463 et 2,499 eV) .....	74
II-3-2-8 Les centres NV (1,945 eV) .....	74
II-4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	76
II-4-1 Principe .....	76
II-4-1-1 L'effet photoélectrique .....	76
II-4-1-2 La photoémission .....	76
II-4-2 Traitement quantitatif des spectres .....	77
II-4-3 Décomposition des spectres XPS.....	78
II-4-3-1 Le carbone .....	78
II-4-3-2 Le silicium .....	83
II-4-3-3 L'oxygène .....	84
II-4-3-4 L'azote .....	86
II-5 Conclusion.....	87

### ***Chapitre III : Procédé d'élaboration et dispositifs expérimentaux***

III-1 Introduction .....	97
III-2 Procédé d'élaboration .....	98
III-2-1 Dispositif expérimental.....	98
III-2-2 Paramètres de dépôt .....	102
III-2-2-1 Préparation de surface du substrat.....	102
a- Prétraitement par rayage et par polarisation.....	103
b- Décapage hydrogène .....	104
III-2-2-2 Choix du mélange plasmagène.....	104
III-2-2-3 Effet de la puissance micro-onde .....	106
III-2-2-4 Effet de la pression .....	106
III-2-2-5 Effet de la tension de polarisation .....	107
III-2-2-6 Effet de la température du substrat.....	107
III-2-3 Conditions d'obtention de dépôts homogènes.....	111
III-3 Dispositifs expérimentaux d'analyse .....	113
III-3-1 Microscopie électronique à balayage.....	114

III-3-1-1 Appareillage et conditions d'analyse .....	114
III-3-1-2 Morphologies et microstructures .....	114
a- orientation préférentielle des cristaux .....	114
b- Défauts de surface .....	115
c- Inhomogénéité de surface.....	116
d- Morphologies cristallines .....	116
III-3-2 Diffraction des rayons X.....	118
III-3-2-1 Appareillage et conditions d'analyse .....	118
III-3-3 Le spectromètre Raman .....	120
III-3-3-1 Appareillage .....	121
III-3-3-2 Conditions d'analyse .....	122
III-3-4 Le spectromètre XPS .....	123
III-3-4-1 Appareillage .....	123
III-3-4-2 Eléments de traitement du signal .....	124
a- Limites de détection, bruit statistique .....	124
b- Lissage du signal et tracé de la ligne de base.....	125
c- Largeur et forme de décomposition de pics .....	125
d- Imagerie XPS .....	125
III-3-5 Le spectromètre de photoluminescence: (appareillage et conditions d'analyse) 127	
III-4 Méthodologie employée pour l'étude des dépôts de diamant.....	127
III-4-1 Etude par spectroscopies optiques inélastiques .....	127
III-4-1-1 Inhomogénéité des dépôts de diamant .....	129
a- Analyse micro-Raman confocale .....	129
b- Analyse macro-Photoluminescence .....	130
III-4-1-2 La luminescence .....	131
a- Analyse micro confocale inélastique à haute résolution spectrale.....	131
b- Analyse macro-Photoluminescence à basse résolution spectrale .....	131
III-4-2 Caractérisation des échantillons références .....	133
III-4-2-1 Diamant IIa.....	134
a- Analyse Raman .....	134
b- Analyse XPS .....	135
III-4-2-2 Graphite HOPG .....	136
a- Analyse Raman .....	136
b- Analyse XPS .....	137
III-4-2-3 Carbure de silicium .....	138
a- Analyse Raman .....	138
b- Analyse XPS .....	139
III-4-2-4 Nettoyage de la surface par pulvérisation Ar <sup>+</sup> .....	141
III-4-2-5 Conclusion.....	143

#### ***Chapitre IV: Mise en œuvre d'une analyse pluritechnique approfondie sur des films de diamant CVD***

IV-1 Analyse pluritechnique conventionnelle sur les films a, b et c.....	148
IV-2 Analyse pluritechnique approfondie.....	155
IV-2-1 Analyse XPS.....	155
a- Le carbone .....	155
b- Le silicium .....	158
c- Synthèse de l'analyse XPS.....	159
IV-2-2 Diffraction des rayons X sur le film c .....	162

IV-2-3 Analyse Raman sur le film c .....	165
IV-2-4 Bilan sur le film c .....	169
IV-3 Analyse pluritechnique approfondie sur les films (a) et (b) comparés au film (c) ....	170
IV-4 Conclusion .....	178

### ***Chapitre V : Etude de cristaux et films de diamant CVD***

V-1 Introduction .....	183
V-2 Croissance sous plasma H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> .....	184
V-2-1 Influence du méthane pour une teneur de 1 % en oxygène .....	184
a- Morphologie et vitesse de croissance .....	185
b- Qualité chimique .....	187
V-2-2 Influence du méthane pour une teneur de 0,5 % en oxygène .....	190
V-3 Croissance sous plasma H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /Ar .....	193
V-3-1 Conditions expérimentales .....	194
V-3-2 Influence de l'argon pour une teneur de 0,6% en méthane .....	196
V-3-3 Influence du méthane pour une teneur de 25% en argon .....	196
V-3-4 Discussions .....	197
a- Analyse XPS .....	197
b- Qualité cristalline .....	200
V-4 Croissance sous plasma H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> .....	204
V-4-1 Incorporation de l'azote dans le diamant et son rôle sur la croissance .....	204
V-4-2 Conditions expérimentales .....	205
V-4-3 Morphologie globale .....	207
V-4-4 Qualité chimique .....	209
a- Analyse Raman .....	209
b- Analyse XPS .....	213
V-5 Conclusion .....	217
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>224</b>

## Introduction Générale

Le but de ce travail de thèse est d'étudier les cristaux et les films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (CVD) de façon approfondie par une approche pluritechnique accentuée sur l'aspect physico-chimique, permettant d'examiner les propriétés chimiques, structurales et morphologiques des dépôts de diamants sur substrat en silicium, en fonction de différents paramètres expérimentaux de croissance.

Le mémoire de thèse s'articule en cinq chapitres. Le premier chapitre a une vocation purement introductive. Il nous servira à positionner le contexte et définir les objectifs de cette étude. Le deuxième chapitre, à caractère bibliographique, dresse un état de l'art des techniques spectroscopiques inélastiques utilisées (spectroscopie Raman, spectroscopie XPS et Photoluminescence) permettant ainsi de décrire les différents aspects bibliographiques et leurs applications pour l'étude des cristaux et films de diamant. Cette synthèse bibliographique a constitué une base à laquelle nous avons fait appel pour l'interprétation de nos résultats.

Le chapitre III servira à présenter les outils expérimentaux d'élaboration et de caractérisation mis en oeuvre pour notre étude. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à décrire les différentes étapes du procédé CVD. Ensuite, nous détaillerons les techniques d'analyse que nous avons mises en oeuvre pour la détection d'espèces carbonées et les impuretés présentes dans les dépôts de diamant. Ces derniers ont été caractérisés du point de vue de leurs microstructures (morphologie, orientation et taille de cristallite) et de leur qualité chimique (présence des impuretés, degré de perfection structurale du diamant).

Dans le chapitre IV, une approche multitechnique a été réalisée pour caractériser trois films de diamant CVD, essentiellement fondée sur les techniques spectroscopiques pour assurer une description approfondie reliée à la morphologie (microscopie électronique à balayage) et la structure (diffraction des rayons X) de l'échantillon.

Le chapitre V porte sur l'étude de cristaux et films de diamant CVD en présence des différents gaz plasmagènes. Cette étude permettra de tirer des informations sur les conditions d'élaboration qui limitent la formation des phases non diamant et les défauts structuraux et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Enfin, une conclusion présentera une synthèse des résultats obtenus et les perspectives à envisager.

## Chapitre I : Le diamant CVD: Structure et synthèse

Le diamant illustre bien la proposition économique selon laquelle tout ce qui est rare est cher. Cependant, sa rareté, qui se relativise avec l'arrivée sur le marché de diamants synthétiques massifs ou en couches minces s'accompagne de propriétés physiques exceptionnelles. Ces propriétés lui font trouver des applications dans des secteurs où elles ont peu d'équivalents.

La force des liaisons entre les atomes de carbone lui confère de nombreuses propriétés extrêmes. Ses propriétés optiques et mécaniques exceptionnelles sont bien connues et exploitées depuis longtemps. Les propriétés électroniques, optoélectroniques et thermiques du diamant suscitent de plus en plus d'intérêt au fur et à mesure que les procédés de synthèse s'améliorent.

Lors de la synthèse de diamant, différentes formes du carbone sont susceptibles d'être formées et selon leur nature et leur concentration, le matériau obtenu aura des propriétés différentes. Ces formes carbonées possèdent une grande diversité tant au niveau de leur composition chimique que de leurs propriétés. Elles sont classées en différentes catégories en fonction de la proportion des éléments les composant (carbone, hydrogène) et en fonction de leur structure (carbone hybridés  $sp^2$  ou hybridés  $sp^3$ , structure cubique à faces centrées, structure hexagonale, ...). Il convient donc de connaître leurs caractéristiques afin d'être en mesure d'évaluer la qualité de diamant synthétique par rapport au diamant naturel. Nous décrivons les caractéristiques des principales formes de carbones susceptibles d'être déposées lors de la synthèse de diamant.

### I-1 Les différentes formes du carbone

#### I-1-1 Introduction

L'atome de carbone est le premier élément de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev et son numéro atomique est  $Z = 6$ . La forme la plus stable du carbone  $^{12}\text{C}$  contient 6 protons et 6 neutrons. La configuration électronique de ses 6 électrons est  $K^2L^4$  ou  $1s^22s^22p^2$ . Ses deux électrons de valence devraient lui conférer, *a priori*, un caractère divalent au niveau de ses liaisons chimiques. En fait, les électrons des couches supérieures (2s et 2p) sont distribués sur des orbitales atomiques hybrides appelées «sp» car combinant les orbitales 2s et 2p. Ils deviennent alors non appariés et peuvent ainsi créer quatre liaisons chimiques. Cet atome de carbone devient alors tétravalent, mais il peut exister selon trois états d'hybridation de ses orbitales de valence:  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ . Cette propriété à former différents types de liaisons covalentes  $\sigma$  ou  $\pi$  lui permet de générer des structures de différentes dimensionnalités ayant une grande variété de propriétés physiques et chimiques [1,2,3,4]. Sa structure électronique lui permet de

former un grand nombre de composés de structures allant de la chaîne linéaire (carbynes, chaînes polymériques..) à une dimension au réseau cristallin tridimensionnel (diamant, fullerènes...) en passant par des structures planaires (benzène, graphite..). Il n'est donc pas étonnant de le trouver seul ou lié à d'autres éléments chimiques, au cœur d'un très grand nombre de matériaux.

### **I-1-2 Le diamant**

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  $\sigma$ . 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 I-1). Le diamant possède donc une structure de **type blende**. La structure atomique du diamant lui confère la densité atomique la plus élevée des systèmes carbonés et hydrocarbonés [1,5,6].

La saturation des liaisons impose un nombre de coordination faible et apparemment, un faible facteur d'occupation de l'espace si l'on utilise le modèle métallique des sphères tangentes (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 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 I-2a).

On peut également représenter par cette description, une forme hexagonale du carbone en hybridation  $sp^3$  appelée **lonsdaléite**. Cette structure, représentée sur la Figure I-2b, est définie par la séquence A, B, A ou les strates sont reliées entre-elles par des cycles hexacarbonés en configuration "*bateau*". Cette forme hexagonale rare est de **type wurtzite** et a été détectée dans des météorites [1,7].

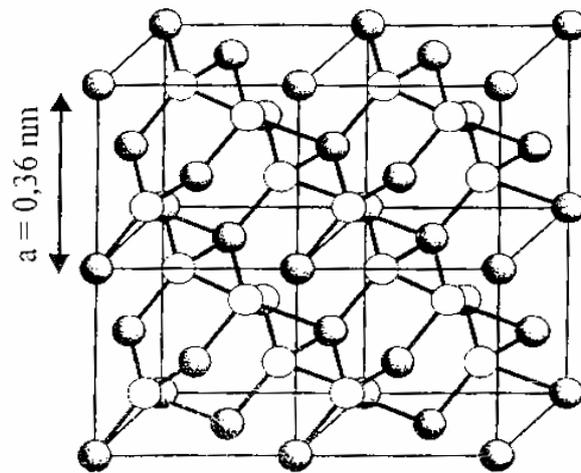


Figure I-1 : Structure cristallographique du diamant

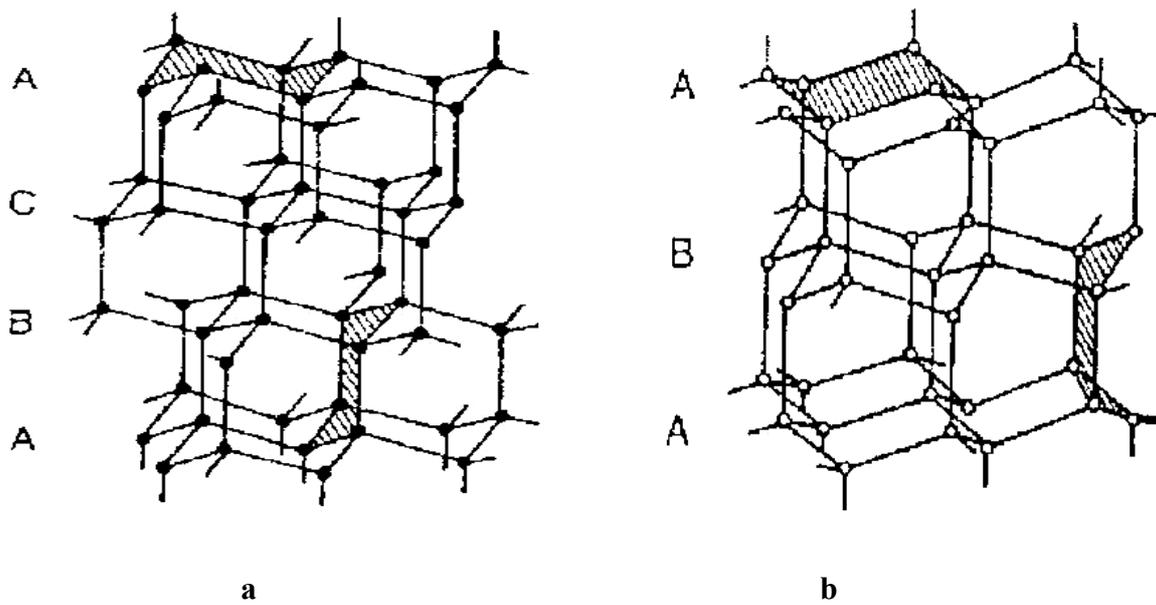


Figure I-2 : Représentation en strates du carbone hybridé  $sp^3$ :

a: séquence A,B,C du diamant

b: séquence A,B,A de la lonsdaléite

### I-1-3 Le graphite

Le graphite correspond à la phase stable du carbone sous conditions de température et pression normales. Chaque atome de carbone en hybridation  $sp^2$  est lié à trois atomes voisins par des liaisons covalentes  $\sigma$  coplanaires, ce qui confère à ce matériau une structure hexagonale en feuillets. Les différents plans sont liés par des liaisons de type Van Der Waals (liaisons  $\pi$  délocalisées) [8] (Figure I-3). Les liaisons covalentes dans le plan utilisent trois électrons par atome et forment un angle de  $120^\circ$  entre elles. Les électrons p restants participent aux liaisons  $\pi$ . L'orthogonalité entre les orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  implique qu'elles soient très faiblement couplées [1,9]. Les bandes  $\pi$  se situent entre les états  $\sigma$  et se recouvrent au niveau de Fermi, mais la faible densité d'états au sommet de la bande de valence limite la conductivité (Figure I-4). Ceci explique que le graphite est un semi-métal [10].

### I-1-4 Les phases amorphes (DLC)

De nombreuses phases amorphes présentant différentes proportions d'atomes en hybridation  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , différents arrangements à courte distance et des teneurs en hydrogène variables, peuvent être produits au cours de synthèses. Ces phases amorphes de carbone appelées DLC (Diamond-Like-Carbon) ou encore carbone adamantin, sont des formes métastables de carbone amorphe contenant une fraction d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$ . Rappelons que le terme générique de DLC est utilisé pour désigner les couches minces de carbone mais que pour chaque type, une terminologie plus précise est employée. On distingue notamment le carbone amorphe (a-C), le carbone amorphe hydrogéné (a-C-H), le carbone amorphe tétraédrique ta-C et le carbone amorphe tétraédrique hydrogéné ta-C:H [1].

Les carbones amorphes, hydrogénés ou non (a-C:H ou a-C respectivement), correspondent à des couches de carbone amorphe contenant une forte proportion de carbone graphitique tandis que les *tetrahedral amorphous-Carbon* (ta-C), dénommés ainsi par McKenzie [11] afin de les différencier des a-C, comportent quant à eux une majorité d'atomes de carbone  $sp^3$  (proportion supérieure à 70 %) [11,12]. Un diagramme ternaire proposé par Robertson [13] est présenté sur la Figure I-5 afin de mieux visualiser les différents matériaux possibles à partir du carbone et le cas échéant de l'hydrogène. Ce diagramme s'apparente à un diagramme de phase, les zones spécifiées correspondent à des matériaux connus mais l'existence de matériaux en dehors de ces zones n'est pas prohibée. Les DLC possèdent ainsi une grande diversité de compositions chimiques ainsi qu'une fraction variable de C  $sp^3$  donnant lieu à des propriétés différentes se rapprochant plus ou moins de celles du diamant.

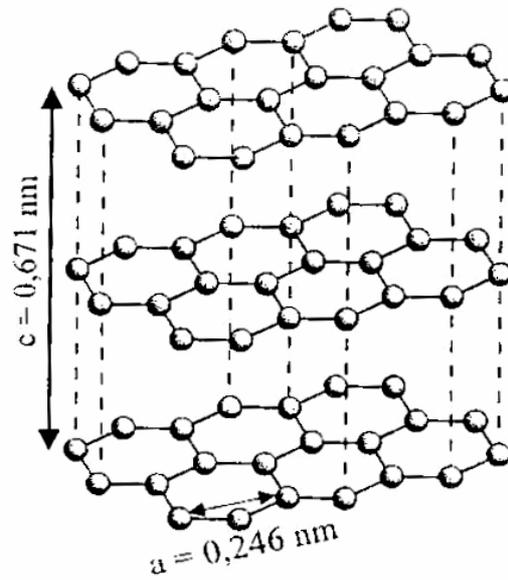


Figure I-3 : Structure cristallographique du graphite

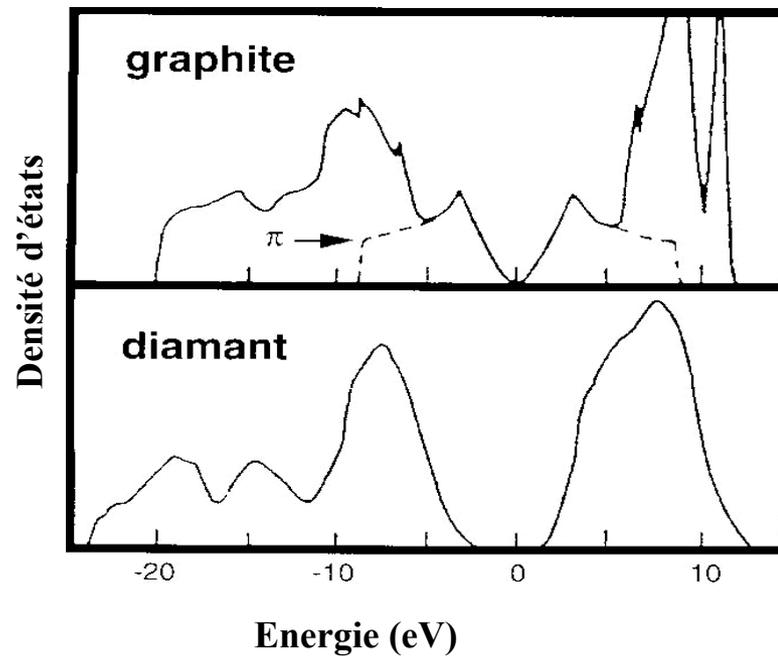


Figure I-4: Représentation de la densité d'états électroniques pour le graphite et le diamant [10]

#### I-1-4-1 Le carbone amorphe (a-C)

Ces composés ne présentent pas d'atomes d'hydrogène et sont constitués d'un mélange d'atomes de carbone en hybridation  $sp^3$  et  $sp^2$ . Selon le procédé de synthèse, ils peuvent présenter des proportions d'atomes en hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$  variables. Leur densité est inférieure à celle du graphite et leurs propriétés comparables. Ces matériaux seraient composés d'agrégats d'atomes en hybridation  $sp^2$ , ces phases étant formées d'anneaux benzéniques terminés par des atomes en hybridation  $sp^3$ . Leur gap optique se situe aux environs de 0,5 eV [1,13,14].

#### I-1-4-2 Le carbone amorphe hydrogéné (a-C-H)

Cette famille regroupe des matériaux allant des « *polymer-like-carbon* » au « *diamond-like-carbon* » (DLC). Les premiers sont des matériaux très hydrogénés (jusqu'à 40%), composés d'un mélange d'atomes de carbone en hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$ , les liaisons résultantes de l'hybridation  $sp^3$  étant saturées par de l'hydrogène. Ils sont instables, de faible dureté et leur gap optique varie de 1,5 à 2,7 eV [13,14].

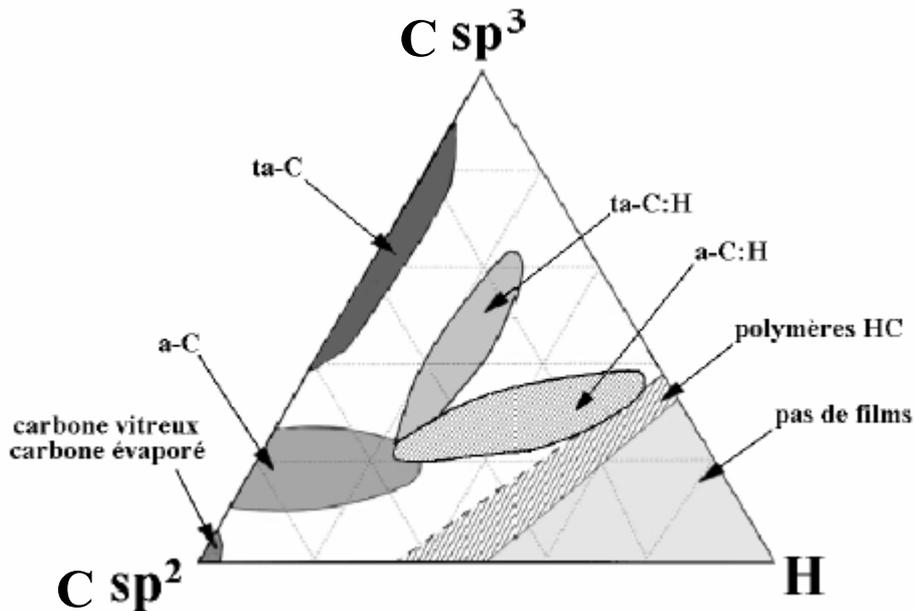


Figure I-5: Pseudo-diagramme ternaire proposé par Robertson [13]

Le Tableau I-1 présente les propriétés de différentes formes du carbone :

	Sp <sup>3</sup> (%)	H (%)	Densité (g cm <sup>-3</sup> )	Gap (eV)	Dureté (GPa)	Références
Diamant	100	0	3,515	5,5	100	[15]
Graphite	0	0	2,267	0		[16]
C <sub>60</sub>	0	0		1,6		[17]
C vitreux	0	0	1,3-1,55	0,01	3	[18]
C évaporé	0	0	1,9	0,4-0,7	3	[18]
C pulvérisé	5	0	2,2	0,5		[19]
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80	[19,20,21]
a-C:H dur	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20	[22]
a-C:H mou	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	< 10	[22]
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50	[23]

Tableau I-1: Principales propriétés du graphite, du diamant, du C<sub>60</sub> et de différents composés carbonés [13]

## I-2 Classification du diamant

Plusieurs impuretés ont été détectées dans les diamants naturels, mais elles ne sont souvent présentes que dans des concentrations de l'ordre du ppb (parties par milliard) ou du ppt (parties par billion), exception faite de l'azote qui est la principale impureté et qui peut être présent à raison de 1 % atomique. Hormis l'azote et le bore, ces impuretés sont présentes sous forme non-substitutionnelles. À haute température, l'azote diffuse et s'agrège d'abord en paires d'azotes substitutionnels voisins (agrégats de type A) puis en arrangements tétraédriques de quatre azotes substitutionnels entourant une lacune (agrégats de type B). Qu'ils soient naturels ou de synthèse, la classification des diamants est fondée sur les propriétés d'absorption optique et paramagnétique des impuretés d'azote [24]. On distingue deux types:

### I-2-1 Type I

Le type I correspond à l'ensemble des diamants pour lesquels l'absorption optique et paramagnétique est principalement due aux impuretés d'azote. Une grande partie des diamants naturels font partie de cette catégorie. Ce type est sous divisé en deux catégories :

\* **type Ia:** regroupe les diamants qui contiennent jusqu'à 5000 ppm atomique d'azote sous forme d'agrégats ou de lamelles. On distingue parfois les types IaA et IaB suivant le type d'agrégat. Ils présentent une absorption d'un phonon caractéristique dans l'infrarouge (à 1282 et 1212 cm<sup>-1</sup> pour les agrégats A et 1175, 1096 et 1010 cm<sup>-1</sup> pour les agrégats B). Environ 98 % des diamants naturels sont de type Ia.

**\*type Ib:** désigne les diamants qui contiennent jusqu'à 500 ppm atomique d'azote paramagnétique dans le réseau. Ils ont les mêmes propriétés optiques que les diamants Ia mais présentent une absorption typique à 1130 et 1344  $\text{cm}^{-1}$ . Le type Ib contient de façon prédominante des atomes d'azote en substitution. On trouve rarement des diamants naturels dans cette sous-catégorie, qui englobe presque tous les diamants synthétiques. Une caractéristique commune des diamants Ib est la présence de centres colorés<sup>1</sup>. Environ 1 % des diamants naturels et pratiquement tous les diamants synthétiques hautes températures hautes pressions (HPHT) sont de type Ib.

### **I-2-2 Type II**

Contrairement au type I, on classe dans cette catégorie les diamants dont les défauts ne sont pas majoritairement constitués d'azote. La concentration d'azote est alors inférieure à  $10^{17}$  atomes  $\cdot \text{cm}^{-3}$ . On classe les diamants de Type II en deux sous-catégories en fonction de leur absorption optique due au bore et à l'hydrogène. Le type IIa n'a pas d'absorption due à ces deux éléments. C'est le cristal qui est le plus transparent optiquement. Le type IIb au contraire a une absorption due au bore et à l'hydrogène. Ces cristaux sont souvent utilisés comme semi-conducteurs, puisqu'ils comportent des accepteurs et des donneurs non compensés.

### **I-3 Dopage de diamant**

Lorsqu'on introduit dans le matériau des atomes dopants, le nombre de porteurs est modifié. Une telle modification dépend à la fois de la nature des atomes introduits, de leur position dans le réseau et de la différence entre leur énergie de liaison par rapport à celle du carbone. La structure du diamant et la rigidité du réseau rendent difficile l'introduction d'impuretés plus grosses que le carbone, ce qui signifie que les dopants n du silicium comme le phosphore ou l'arsenic ne sont pas facilement introduits dans le diamant. Les diamants naturels présentent deux types d'impuretés permettant de modifier leur conductivité électrique: l'azote en position substitutionnelle qui induit un dopage de type n (diamants de type Ib et IIa) et le bore en position substitutionnelle qui induit un dopage de type p (diamant de type IIb). Le dopage des diamants synthétiques présente certaines difficultés.

#### **I-3-1 Dopage de type n**

Le diamant possède un dopant naturel de type n, l'azote en site substitutionnel isolé. Toutefois, ce dopant induit un niveau beaucoup trop profond dans la bande interdite à 1,7 eV (diamant de type IIa) en dessous de la bande de conduction et les agrégats de type A (diamants

---

<sup>1</sup> Un centre coloré est un défaut dans la maille cristalline optiquement actif

de type IaA) induisent un niveau donneur encore plus profond, à 4,0 eV sous la bande de conduction. Il existerait d'autres éléments comme le lithium ou le sodium dont les niveaux prédits sont proches de la bande de conduction (respectivement 0,1 et 0,3 eV) [25,26,27].

Le soufre est un dopant de type n en site substitutionnel isolé, qui devrait être un double donneur. Des calculs *ab initio* récents [28] ont prédit des niveaux situés à 1,2 eV et 1,1 eV sous le minimum de la bande de conduction pour le soufre substitutionnel tri et tétra-coordonné.

Le phosphore quant à lui est un simple donneur. Des études théoriques avaient prédit une énergie d'ionisation de 0,2 eV pour le phosphore substitutionnel [29]. Le dopage n au phosphore a été obtenu pour la première fois par Koizumi et al [30] en ajoutant de la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) au mélange gazeux. Actuellement, seul le phosphore est clairement reconnu et utilisé pour le dopage n du diamant, puisque en 1997, le NIRIM (National Institute of Research in Inorganic Materials) a pu réaliser une croissance CVD homoépitaxiée sur des substrats (111) et (100) avec adjonction de phosphine dans la phase vapeur. La confirmation de la conduction de type n a été obtenue par des mesures d'effet Hall avec une valeur d'énergie d'activation comprise entre 0,55 eV et 0,6 eV [31] et une concentration de phosphore entre  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . L'étude des diamants {111} dopés au phosphore par la méthode des photocourants constants a permis de détecter deux niveaux de défauts dans le gap [32]: le premier situé à une excitation optique de 0,55 eV, attribué à l'activation électrique P et le second à 0,85 eV attribué à un effet de compensation ou à un centre de neutralisation [33]. Sur les surfaces {100}, les mesures ont mis en évidence un niveau de défaut à 0,85 eV ayant probablement la même origine que sur les faces {111} de haute résistivité [34]. Des mesures de photocourants sur des films de diamant polycristallin dopés phosphore ( $\text{PH}_3/\text{CH}_4 = 300\text{ppm}$ ) ont été réalisées [35]. Les résultats révèlent une énergie de 0,6 eV et des structures d'énergie moins résolues que dans le cas des films de diamant homoépitaxié.

### **I-3-2 Dopage de type p**

Le dopage de type p est obtenu lorsque l'atome introduit appartient à la colonne III du tableau périodique. Il est en site substitutionnel avec un niveau situé vers 0,38 eV au dessus de la bande de valence. Le bore est apporté à partir d'un composé boré ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \dots$ ) ajouté au mélange gazeux lors de la synthèse, l'espèce active étant probablement  $\text{BH}_2$  [36]. De plus, le bore s'incorpore facilement dans le diamant pendant la croissance et permet d'améliorer la qualité cristalline. Les couches de diamant dopées p trouvent leur application en électrochimie, où elles sont utilisées comme électrodes dans les réactions d'oxydoréduction. Un brevet américain a été déposé en 1993 sur le traitement de rejets industriels par oxydation électrochimique [37].

La Figure I-6 récapitule les différents niveaux d'énergies en fonction de différents dopants.

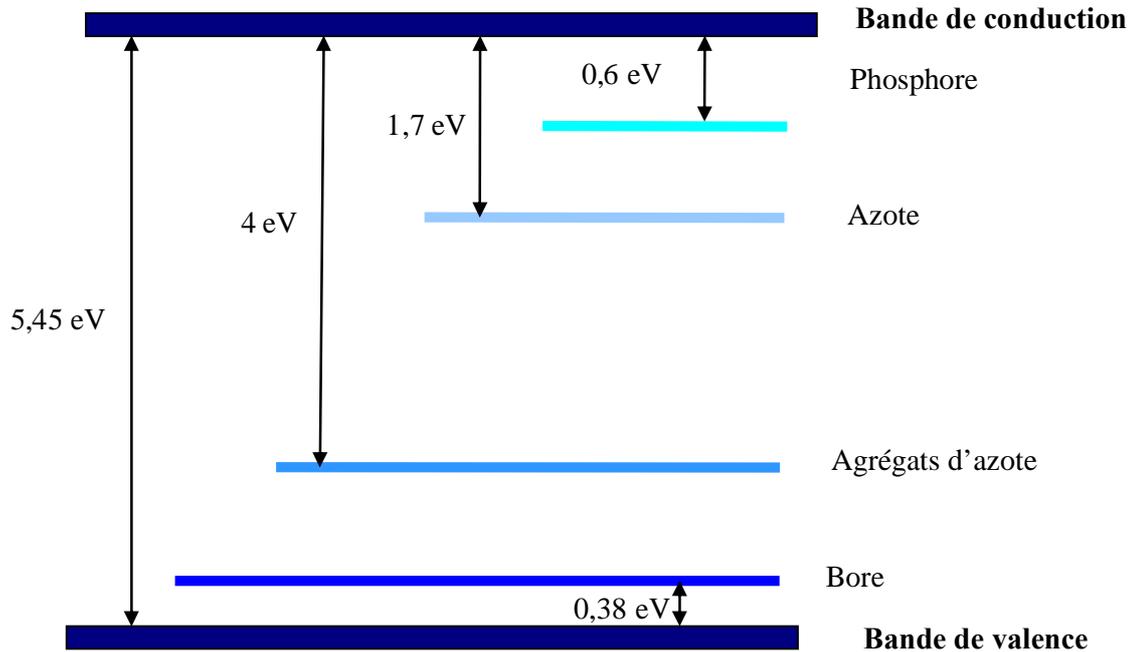


Figure I-6: Diagramme d'énergie du diamant et niveau d'énergie d'ionisation de différents éléments dopants

## I-4 Synthèse du diamant

### I-4-1 Historique

Les alchimistes croyaient que la pierre philosophale et les matériaux nobles provenaient des matières les plus viles : la nature semble donner partiellement raison à ces précurseurs de la chimie puisque le diamant, par exemple, n'est autre que du carbone cristallisé. L'homme a toujours cherché à imiter l'or et les pierres précieuses. Le diamant en particulier a de tout temps intrigué nos ancêtres : les anciens Grecs l'avaient nommé "Adamas" (l'indomptable) car ils ne pouvaient pas le tailler ou le scier. Puis les alchimistes essayèrent pendant longtemps de fabriquer des diamants.

Dès 1772, A. L. de Lavoisier [38] a mis en évidence le comportement similaire du diamant et du charbon à la combustion. Par dissolution des produits de combustion du diamant dans du lait de chaux, il obtint la formation de carbonate de calcium. Ce résultat était de première importance puisqu'il montrait que le diamant n'était que du carbone cristallisé. Le chimiste anglais S. Tennant [39] démontra ce résultat en 1797 en obtenant le même volume de dioxyde de carbone lors de la combustion d'un même poids de diamant et de charbon.

Les premières expériences de synthèse ont eu lieu en 1890 par le chimiste français Moissan [40], qui eut l'idée d'utiliser des températures et pressions élevées, associées à l'emploi de solvant métallique (fer) du carbone, pour synthétiser du diamant par effet de trempe brutale du métal fondu saturé en carbone.

Ce n'est qu'en 1954, que la réussite de la synthèse de diamant a été reportée avec le dépôt d'un brevet par F.P. Bundy et ses collaborateurs de la compagnie américaine General Electric [41]. Cette équipe a mis au point une méthode de croissance à haute pression (70 kbar) et haute température (1600°C) en perfectionnant une presse hydraulique inventée en 1941 par le prix Nobel de physique Bridgman. Du graphite est dissous dans un solvant métallique (du nickel, du fer ou du cobalt) avec une grande solubilité et le système est porté à haute pression et haute température. Comme le diamant est beaucoup moins soluble que le graphite, le carbone se trouve en excès (en sursaturation) vis à vis de la phase solide diamant (par rapport à ce que la thermodynamique prévoit), et comme les conditions sont celles de stabilité du diamant, le carbone se condense et cristallise dans la structure diamant.

En 1956, W. G. Eversole [42] (Union Carbide Corporation), à basse pression et basse température, synthétisa les premiers diamants par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), allant ainsi à l'encontre du diagramme de phase du carbone. Il démontra notamment que la décomposition thermique de certains hydrocarbures ou du monoxyde de carbone sur de la poudre de diamant chauffée entre 600 et 1600 °C permettait la croissance de diamant, bien qu'elle fut lente et accompagnée d'une production de graphite. Il développa une méthode de synthèse cyclique composée de phases de décomposition du méthane (à des pressions d'environ 0,25 Torr et à des températures entre 1000 et 1100°C) et de phases de nettoyage, où le carbone graphite était dissous dans l'hydrogène (à des pressions de quelques dizaines d'atmosphères et à des températures entre 1000 et 1100°C). Le taux de croissance était cependant très faible (0,001 µm/h). En parallèle, un succès identique fut acquis par Deryaguin et Spitsyn de l'Institut de Chimie-Physique de Moscou [43], qui ont pu augmenter la vitesse de croissance d'un facteur 1000 et obtenir du diamant sous forme pure grâce à l'emploi d'hydrogène atomique en tant que «solvant» du graphite résiduel. Au cours des années 1960 et 1970, ce fut pratiquement la seule équipe à travailler sur le diamant avec J. C. Angus aux Etats-Unis [44].

Leurs résultats [45,46,47,48,49,50] présentés au cours d'une conférence vers 1978 excitèrent la curiosité de chercheurs japonais, notamment S. Matsumoto et Y. Sato du NIRIM, qui proposèrent en 1982 l'utilisation d'une technique de dépôt de couches minces CVD assisté par filament chaud (HFCVD pour "Hot Filament CVD") pour produire l'hydrogène atomique [51]. Un an plus tard, le japonais M. Kamo [52] proposa la technique CVD assisté par plasma micro-onde (MPACVD pour "Microwave Plasma Assisted CVD"), dans des mélanges et

conditions similaires à ceux utilisés en HFCVD. Ils démontrèrent ainsi, la faisabilité du procédé de dépôt de diamant métastable à des vitesses suffisantes pour entrevoir un transfert industriel. La mise au point de ces techniques et les résultats prometteurs obtenus ont par la suite permis l'essor de la recherche sur le diamant CVD.

### I-4-2 Principe de formation du diamant métastable

La Figure I-7 représente le diagramme de phases du carbone [53] où le diamant présente deux zones de synthèse bien distinctes. La première correspond au domaine de stabilité du diamant où il peut être obtenu dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Ce domaine est défini à haute pression et haute température (HP/HT), de l'ordre de 20 GPa et 4000 K respectivement. Etant donnée la difficulté d'obtention de ces conditions extrêmes, les recherches liées à ce procédé HP/HT ont permis de découvrir que de telles pressions pouvaient être diminuées d'un facteur 4 en utilisant des solvants permettant, à l'exemple du nickel, de dissoudre le carbone atomique. La deuxième correspond aux domaines autorisant 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.

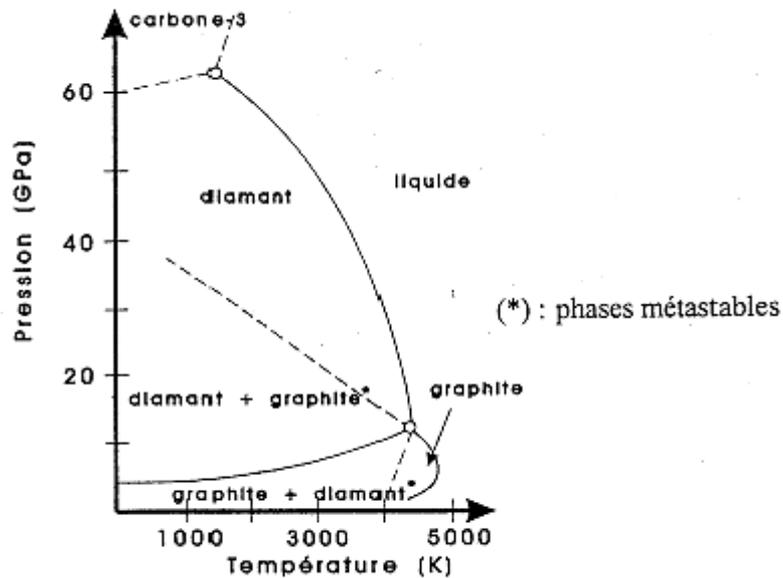


Figure I-7 : Diagramme de phase du carbone [53]

Du point de vue thermodynamique, à la pression atmosphérique et à la température ambiante, le graphite et le diamant ne sont séparés que par une différence d'énergie libre de 0,02 eV et il y a donc une probabilité non nulle que les deux phases se forment simultanément lorsque l'on tente de synthétiser, dans ces conditions, l'une d'entre-elles, à partir de la condensation d'espèces radicalaires ou atomiques contenant du carbone. Pourtant, dans ces conditions

thermodynamiques de basse pression, le diamant devrait se transformer spontanément en graphite qui est la forme stable du carbone. Cependant, la grande force des liaisons chimiques de type  $sp^3$  se traduit par une grande barrière d'activation séparant les deux phases du carbone (entre 7,4 et 11 eV, suivant les faces), ce qui rend le processus de graphitisation du diamant lent et improbable, certains diamants naturels existant depuis plus d'un milliard d'années. Le diamant se transforme cependant en graphite vers 1500 °C sous vide et est oxydé vers 600 °C en présence d'oxygène [54,55].

La graphitisation est un phénomène de surface, l'augmentation de volume qui l'accompagne l'empêche d'avoir lieu à l'intérieur du matériau. Des expériences sur de la poudre de diamant (diamètre < 1 mm) montre la formation de graphite lorsqu'elle est chauffée sous vide [56] ou sous un flux d'argon [57] dès 1173 K. Les diamants monocristallins (quelques millimètres de diamètre) restent stables à plus haute température mais s'ils sont chauffés de façon prolongée (24 h) à 1400 K, il se forme une quantité détectable de graphite en surface [58]. La vitesse de formation du graphite dépend de l'orientation des cristaux, elle est 10 fois plus lente pour les faces {100} que pour les faces {110} ou {111} [59]. La présence de défauts cristallins, notamment de macles [60], accélère également cette transformation. Ce processus peut aussi être catalysé, en particulier par l'oxygène et les métaux du groupe VIII (Fe, Co, Ni...), et observé dès 600°C. De même, les surfaces diamant soumises à un bombardement d'ions argon d'une énergie de 1,5 keV [61] ou à des flux électroniques importants d'énergie supérieure à 100 eV se dégradent [58,62].

Le principe de formation de diamant sous des conditions métastables repose sur cette faible différence d'énergie libre de formation existant entre le diamant et le graphite. Une probabilité finie de germination et de croissance pour les deux formes allotropiques en résulte, en particulier dans des conditions où la cinétique joue un rôle primordial. Cette probabilité est directement reliée à la sursaturation en carbone. Cette dernière est définie comme le rapport de la pression partielle de l'espèce à déposer ( $C_xH_y$ ) sur la pression partielle qu'elle aurait s'il y avait équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase condensée (graphite ou diamant). La sursaturation est ainsi directement reliée à l'enthalpie libre de la transformation. Tant que cette grandeur est supérieure à 1, le processus a lieu, lorsqu'il est égal à 1, l'équilibre est atteint et le processus de condensation s'arrête (la force motrice du processus devient nulle). Comme la sursaturation est toujours plus grande pour le graphite que pour le diamant (le graphite est plus stable que le diamant), le processus de dépôt du graphite est toujours favorisé par rapport à celui du diamant. C'est l'hydrogène atomique qui rend la croissance du diamant possible. En plus de sa participation dans la dissociation en volume des espèces carbonées, il joue un rôle multiple dans les procédés de dépôt [55] :

- l'hydrogène atomique réagit avec le graphite 20 à 30 fois plus rapidement qu'avec le diamant, ainsi le graphite et d'autres phases non-diamant peuvent être sélectivement éliminés, ce qui favorise la germination et la croissance de diamant [63]. Ainsi, la croissance du diamant serait cinétiquement favorisée par rapport à celle du graphite. Ce sont les scientifiques soviétiques, qui les premiers, ont attribué à l'hydrogène atomique un rôle de gravure sélective du graphite qui se dépose simultanément avec le diamant [47,64].
- l'hydrogène stabilise les surfaces de diamant en maintenant le carbone en hybridation  $sp^3$  [65]. Spear [66] et Pate [67] suggèrent que les atomes d'hydrogène, au lieu de participer à la gravure sélective, stabilisent la surface du dépôt à l'aide de liaison C-H permettant de maintenir les atomes de carbone dans une configuration  $sp^3$ , et d'empêcher ainsi toute reconstruction de la surface de diamant avec apparition de liaisons  $\pi$ , ce qui favorise ainsi la croissance du diamant [68,69].
- l'hydrogène atomique permet la dissociation des hydrocarbures en radicaux carbonés, précurseurs nécessaires pour la formation de diamant [68].
- désorption de l'hydrogène atomique sur les hydrocarbures adsorbés à la surface [70] créant ainsi des sites vacants actifs pour l'adsorption du précurseur de diamant.
- ils empêchent, tout comme l'hydrogène moléculaire à haute température, la formation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques, tel que le benzène, supposés être des précurseurs de la formation des phases graphitiques.

La Figure I-8 récapitule le principe de formation du diamant par CVD.

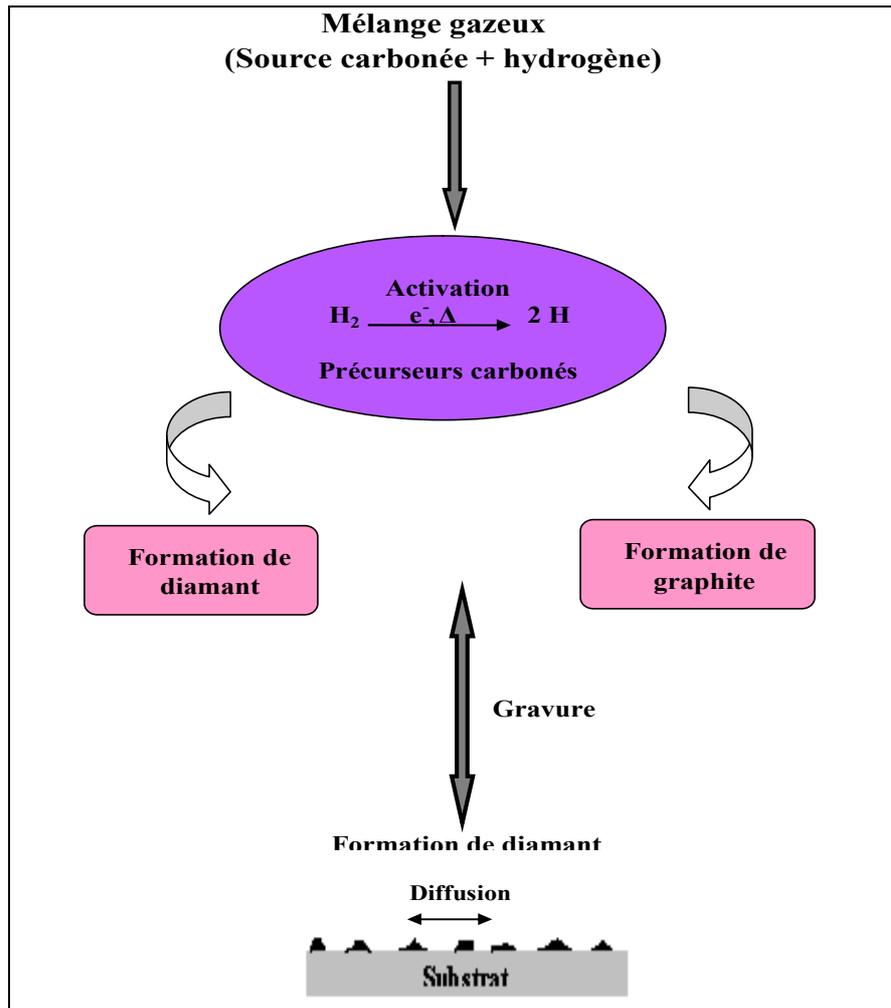


Figure I-8 : Principe de formation du diamant par CVD

### I-4-3 Germination et croissance de diamant CVD

La germination du diamant sur des substrats non-diamant est généralement de type Volmer-Weber [71,72]: après une période d'incubation, des cristaux germent sur la surface puis croissent de façon tridimensionnelle, développent leur morphologie et forment un film continu après coalescence. Il s'agit d'une germination hétérogène par îlots suivie d'une croissance en trois dimensions. Cette condensation constitue une étape essentielle de l'élaboration d'un film de diamant texturé. La difficulté de faire germer un cristal de diamant sur un substrat non diamant provient de sa très grande énergie de surface ( $9,2 \text{ J/m}^2$  pour les faces  $\{100\}$ ) qui agit comme une barrière à la germination. Des études spécifiques visant à rendre compte du rôle des différents paramètres intervenant au cours de ce processus, comme la nature chimique du substrat et les conditions de croissance (concentration en hydrogène atomique et en espèces hydrocarbonées dans le mélange plasmagène) se sont développées. Les différentes hypothèses proposées seront évoquées ultérieurement. Par ailleurs, les traitements de surface visant à augmenter la densité de germes ont été rapidement étudiés et mis en œuvre.

La formation d'un film continu est conditionnée par la densité de cristaux (nombre de cristaux par unité de surface) qui doit être suffisamment élevée pour que les cristaux coalescent rapidement. Généralement, si le substrat ne subit pas de prétraitement, la densité de cristaux reste souvent faible ( $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ). Plusieurs méthodes *ex situ* consistant à modifier les propriétés de la surface du substrat ou les conditions de dépôt permettent de remédier à ce problème [73]. En 1987, Mitsuda *et al.* [74] ont montré que l'on pouvait augmenter la densité de germes en rayant la surface du substrat avec de la poudre de diamant. Depuis, cette technique a été largement étudiée et utilisée. Elle consiste à abraser la surface du substrat avec diverses poudres dures (diamant, c-BN, TaC, SiC...) de différents diamètres. En pratique, il s'agit de polir mécaniquement le substrat avec une pâte abrasive ou de l'immerger dans une solution contenant de la poudre agitée par ultrasons. Cette méthode simple à mettre en oeuvre permet d'atteindre des densités de germination de  $10^6 - 10^{10}$  germes par  $\text{cm}^2$ . Ce type de prétraitement conduit à la création de « défauts » sur la surface du substrat qui constituent des sites de germination. Cependant ces techniques restent souvent empiriques et peu reproductibles. Les dépôts obtenus ne sont homogènes ni en densité ni en répartition.

D'autres techniques non abrasives consistent à revêtir le substrat avec des matériaux carbonés autres que le diamant, ce qui permet aussi d'augmenter la densité des cristaux. Dans ce cas la germination n'a plus lieu sur le substrat mais sur le dépôt carboné ou sur un produit issu de la réaction entre le dépôt et le substrat (formation d'un carbure).

En 1990, Yugo *et al.* [75] ont mis au point une technique *in situ* nommée « Bias Enhanced Nucleation » qui permet d'augmenter considérablement la densité de germes sur le silicium (jusqu'à  $10^{11}$  germes /  $\text{cm}^2$ ). Elle consiste à maintenir le substrat à un potentiel négatif de 100 à 250 V conduisant à la formation d'une décharge diode sur le substrat. Celui-ci est donc soumis à une double décharge micro-onde/diode durant ce prétraitement et les mécanismes de transformation du substrat qui y sont associés sont complexes et peu connus. Cette technique est particulièrement intéressante pour l'électronique car elle endommage moins la surface du substrat que l'abrasion et ne requiert pas le dépôt d'une couche amorphe. Les mécanismes qui favorisent la germination ne sont pas encore bien identifiés, mais cette technique permettrait de réduire les phénomènes de ré-évaporation et de diffusion, et de favoriser la formation de clusters  $\text{sp}^3$  en détruisant les liaisons  $\text{sp}^2$  plus faibles. Le Tableau I-2 résume les différentes techniques évoquées précédemment:

Prétraitement	Densité de cristaux (cm <sup>-2</sup> )	Références
Aucun	10 <sup>3</sup> -10 <sup>5</sup>	[76,77,78]
Abrasion	10 <sup>6</sup> -10 <sup>10</sup>	[76,79,80,81,82]
Chocs ultrasons	10 <sup>7</sup> -10 <sup>11</sup>	[79,83,84]
Ensemencement	10 <sup>6</sup> -10 <sup>10</sup>	[85,86]
Polarisation cathodique	10 <sup>8</sup> -10 <sup>11</sup>	[80,87]
Carburation	Enhancement	[88]
Film en graphite	10 <sup>6</sup>	[89]
Fibre en graphite	> 10 <sup>9</sup>	[90]
Film a-C	3. 10 <sup>10</sup>	[91]
Clusters C <sub>70</sub> + Bias	= effet ensemencement	[92]

Tableau I-2: Prétraitement du substrat et densité de cristaux correspondant [73]

#### **I-4-4 Morphologie cristalline et microstructures**

##### **I-4-4-1 Morphologie et développement de textures**

La morphologie de surface développée par un film de diamant est un indicateur des mécanismes et des conditions de croissance ainsi que de la perfection cristalline du film. La forme d'équilibre qu'adopte un cristal est celle qui minimise son enthalpie libre. Les conditions d'élaboration du diamant par CVD sont très éloignées des conditions de croissance du diamant naturel (pression et température élevées, qui correspondent aux conditions où la phase diamant est thermodynamiquement stable). Ceci explique la grande diversité de morphologies observées pour les films de diamant CVD.

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude des modifications morphologiques des cristaux et films de diamant lorsque les conditions d'élaboration varient [51,93,94,95,96]. Selon les conditions d'élaboration, les particules de diamant obtenues sont monocristallines, polycristallines (MTP) ou microcristallines. Les monocristaux formés sont délimités par deux types de faces : {100} et {111}. Leur morphologie varie entre celles du cube et de l'octaèdre. Il est possible de quantifier la forme d'un monocristal à l'aide du paramètre de croissance  $\alpha$  [94,95] qui est proportionnel au rapport des vitesses de croissance des deux types de faces :

$$\alpha = \sqrt{3}(V_{100}/V_{111})$$

La Figure I-9 représente l'évolution de la morphologie des monocristaux en fonction du paramètres  $\alpha$  [96].

$$\alpha = \frac{V_{100}}{V_{111}} \cdot \sqrt{3}$$

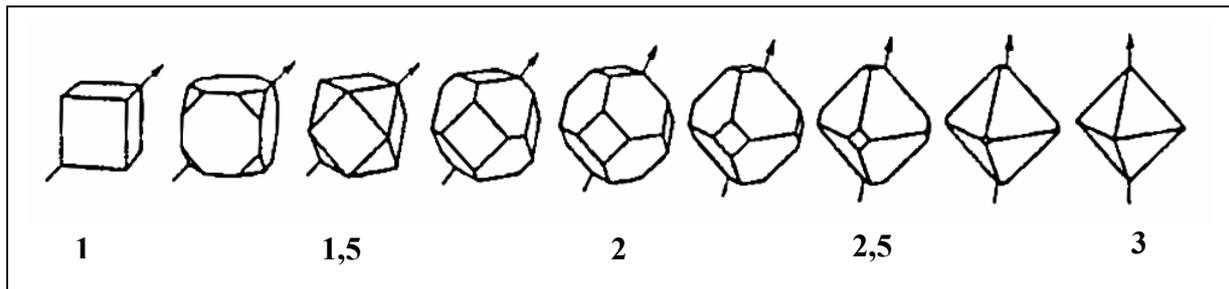
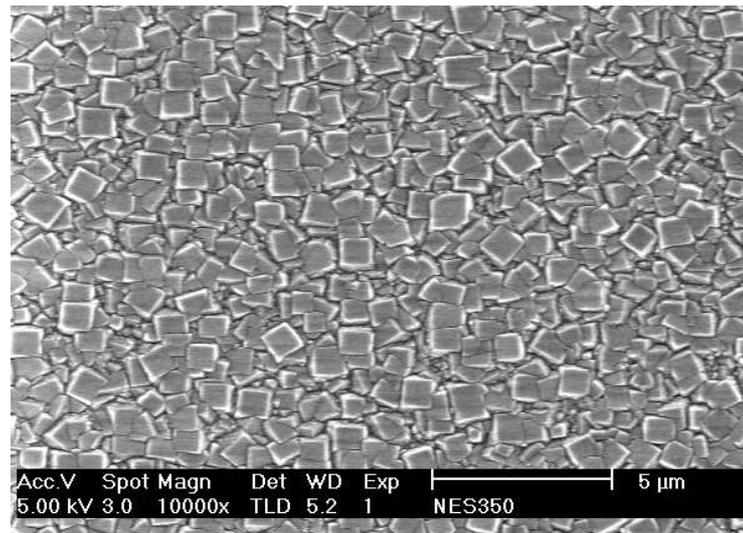


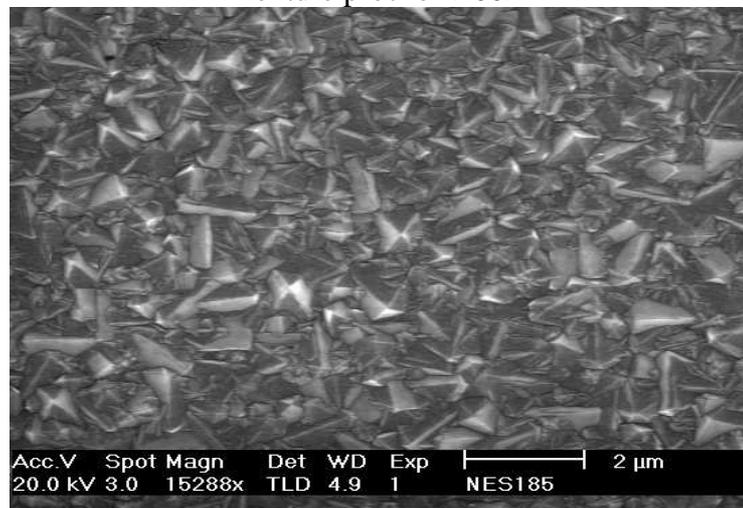
Figure I-9 : Morphologie des cristaux de diamant en fonction du paramètre de croissance  $\alpha$  (les flèches indiquent la direction de croissance la plus rapide) [96].

Les polycristaux obtenus sont maclés suivant les plans  $\{111\}$ . Ces particules peuvent être décrites comme un assemblage de deux, cinq ou vingt tétraèdres monocristallins. L'assemblage de deux tétraèdres forme un bicristal tandis que celui à cinq ou à vingt tétraèdres forme respectivement un décaèdre et un icosaèdre. Les particules décaédriques sont généralement tronquées suivant les plans  $\{100\}$ , il s'agit alors de décaèdres de Wulff. Ces particules présentent la particularité de posséder un axe de symétrie pseudo-quinnaire, ce qui entraîne un empilement atomique déformé dans les sous-domaines tétraédriques, par rapport à la structure diamant (existence de défaut de fermeture). La morphologie des particules multimaclées évolue aussi en fonction des conditions de synthèse mais, contrairement aux monocristaux, la quantification de cette évolution est plus délicate à réaliser. Les particules microcristallines ont une morphologie sphéroïdale. Celles-ci définissent une structure micro voire nanocristalline fortement désordonnée. L'observation détaillée de la surface fait apparaître une rugosité importante, qui peut être associée à l'émergence des microcristaux (voire nanocristaux) constituant la particule [7,97].

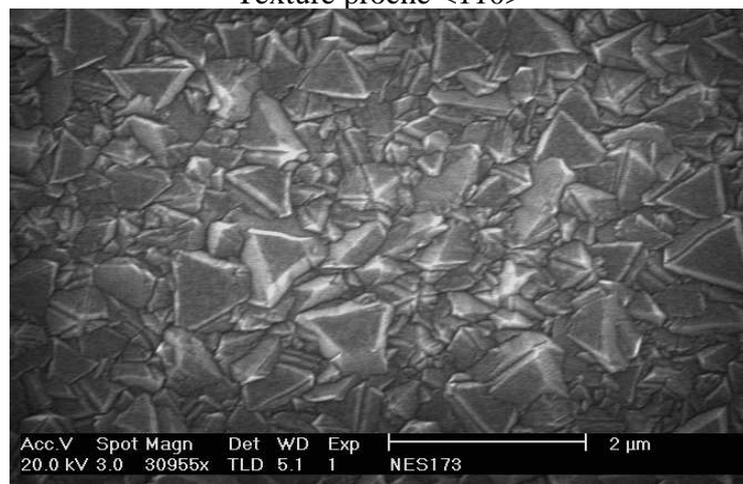
Lorsque les cristaux se sont rejoints (coalescence), seules les faces presque parallèles à la surface peuvent continuer de se déplacer (seule la croissance normale à la surface a lieu). Après coalescence, on peut observer la formation de cristaux en colonnes, on parle de croissance colonnaire. Il en résulte la formation de films dits texturés. On parle alors de croissance sélective selon le modèle de Van der Drift [98]. Dans le cas où les cristaux sont proches du cube, on développe un axe de fibre proche de la direction  $\langle 111 \rangle$ . La surface du film est constituée de pointes de cubes tronquées suivant  $\{111\}$  et bordées de faces  $\{100\}$ . A l'inverse, si la morphologie des cristaux est proche de l'octaèdre, l'axe de fibre développé est proche de la direction  $\langle 100 \rangle$ .



Texture proche <100>



Texture proche <110>



Texture proche <111>

Figure I-10: Différentes textures de films de diamant observés par microscopie électronique à balayage

Pour des valeurs intermédiaires de  $\alpha$  proches de 1,5, nous obtenons un axe de fibre suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  et un rapport équivalent de faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$  en surface [99,100]. La Figure I-10 illustre ces différentes textures (réalisées au laboratoire) observées par microscopie électronique à balayage.

#### I-4-4-2 Développement d'un axe de fibre

Le modèle d'évolution sélective initialement développé par Van der Drift [98] dans le cas des dépôts de PbO a été repris pour expliquer la formation de l'axe de fibre dans le cas du diamant CVD. Il suppose que la croissance du film se fait sans germination secondaire et que la morphologie des cristaux ne dépend pas de leur orientation. Ce modèle précise que l'épaississement d'un film, issu de la croissance de cristallites 3D aléatoirement orientées par rapport au substrat, conduira à un axe de fibre normal au substrat correspondant à la direction cristallographique de plus grande vitesse de croissance des cristallites notée  $\vec{v}_{\max}$ . Ce développement se réalisera par sélection préférentielle des cristaux ayant leur  $\vec{v}_{\max}$  perpendiculaire à la surface du substrat aux dépens de ceux pour lesquelles  $\vec{v}_{\max}$  s'écarte de la normale. D'un point de vue morphologique,  $\vec{v}_{\max}$  correspond donc au plus grand diamètre de la cristallite comme illustré sur la Figure I-11.

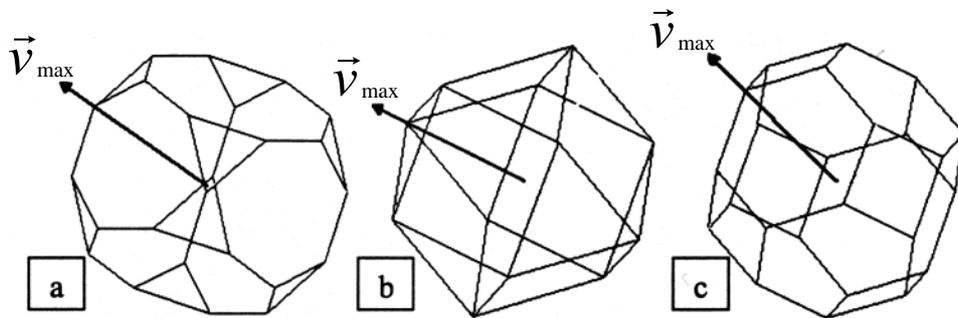


Figure I-11: Direction de plus grande vitesse de croissance  $\vec{v}_{\max}$  en fonction de la morphologie cristalline: (a)  $\alpha = 1,2$  (b)  $\alpha = 1,5$  (c)  $\alpha = 1,8$  [101]

À titre d'exemple, l'épaississement d'un film issu de la croissance de cristallites dont la morphologie est proche de  $\alpha = 1,8$  (Figure I-11c), conduira à la formation d'un axe de fibre proche  $\langle 001 \rangle$  puisque  $\vec{v}_{\max}$  est proche de cette direction [101].

### I-4-4-3 Epitaxie et croissance orientée

Le terme « épitaxie » est utilisé pour caractériser tout dépôt dont l'orientation est fixée par le substrat. Le parallélisme entre les plans cristallins en contact définit l'axe de fibre tandis que le parallélisme entre les directions cristallographiques dans le plan relève de l'orientation azimutale. Ainsi, la réalisation simultanée d'un axe de fibre et d'une orientation azimutale conduit à une croissance épitaxiale. Si le substrat est de même nature que le dépôt, on parle d'homoépitaxie, s'il est de nature différente, il s'agit d'hétéroépitaxie [97].

Dans le cas du diamant, les substrats utilisés en homoépitaxie peuvent être des monocristaux naturels ou synthétisés par la méthode HPHT. Ils sont chers et de trop petites dimensions pour permettre leur utilisation à grande échelle, mais l'homoépitaxie présente de nombreux avantages. Elle permet de s'affranchir des problèmes liés à la germination 3D du diamant pour obtenir des films monocristallins. Le substrat peut être orienté dans des directions cristallographiques bien définies, ce qui permet d'étudier séparément le comportement des différentes faces {100}, {110} et {111}, ainsi que l'effet de leur structure atomique.

De nombreuses études ont été menées pour optimiser l'hétéroépitaxie de diamant et améliorer les propriétés de ces films. Idéalement, le substrat doit avoir un paramètre de maille, une énergie de surface et un coefficient de dilatation thermique assez proche de ceux du diamant (respectivement 0,356 nm / 5,3 et 9,2 J.m<sup>-2</sup> pour les plans {111} et {100} / 0,8x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Dans le cas contraire, le film de diamant subit lors du refroidissement des contraintes en compression pouvant induire une courbure du substrat ou le déchirement voir même la séparation du film avec le substrat. Malheureusement, peu de matériaux répondent à ces critères exception faite du nitrure de bore cubique c-BN qui présente un désaccord de maille de 1,4 % et une énergie de surface de 4,8 J.m<sup>-2</sup> sur les plans {111}.

Le carbure de silicium cubique ( $\beta$ -SiC) possède une structure blende et un paramètre de maille égal à 0,4358 nm. L'écart à la cohérence entre ce carbure et le diamant est important: 22%. Cependant en 1992, Stoner et Glass [102] ont obtenu des cristaux de diamant épitaxiés sur  $\beta$ -SiC.

D'autres études d'hétéroépitaxie ont été réalisées sur d'autres substrats répondant plus ou moins aux critères précédemment cités : graphite, BeO, Si,  $\beta$ -SiC, Ni, Co... Certains d'entre-eux présentent des inconvénients: BeO par exemple, même s'il montre une bonne potentialité pour réaliser de l'hétéroépitaxie [103], est extrêmement toxique et difficile à manipuler. Le nickel [104,105] et le cobalt [106] présentent un faible désaccord de maille (1,1 et 0,6 %) mais l'importante solubilité du carbone dans ces matériaux pose des problèmes de germination. Les problèmes dus à la dilatation thermique ou à la solubilité du carbone peuvent être évités si la croissance de diamant s'effectue à plus faible température. Beaucoup de recherches ont été engagées dans ce sens et l'utilisation de mélange gazeux à base de CO<sub>2</sub> ou d'halogènes a permis d'abaisser cette température.

C'est pourquoi les recherches en hétéroépitaxie ont été menées sur le silicium; malgré un désaccord de maille important (52%), la croissance «hétéroépitaxiale» de films diamant a été initialement observée par Jiang et Klages [106,107]. Ainsi le silicium peut être le support de la synthèse du diamant épitaxié soit par épitaxie indirecte (formation d'un carbure  $\beta$ -SiC en relation d'épitaxie avec le silicium), soit par épitaxie directe (présence de réseaux de dislocations à l'interface, certains plans de diamant coïncident avec ceux du silicium).

Des résultats prometteurs ont été récemment obtenus sur des surfaces de platine {111} [108,109] et sur des surfaces d'iridium {100} déposées sur SrTiO<sub>3</sub> [110] ou sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [111]. Le platine a un paramètre de maille de 3,923 Å et un coefficient de dilatation thermique ( $8,8 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ ) beaucoup plus élevé que celui du diamant. La croissance sur le platine présente une relation d'épitaxie diamant {111}  $\langle 111 \rangle$  / Pt {111}  $\langle 111 \rangle$  avec une désorientation beaucoup plus faible que sur le silicium ou le carbure de silicium [108]. L'iridium quant à lui possède un paramètre de maille 3,840 Å et un coefficient de dilatation thermique de  $6,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$  très différent également de celui du diamant. Par exemple, la synthèse sur iridium selon la relation épitaxiale: diamant {100}  $\langle 100 \rangle$  // Ir {100}  $\langle 100 \rangle$ , a permis d'obtenir une orientation de presque tous les cristaux (désorientations polaires et azimutales inférieures à 1°) [112].

#### **I-4-4-4 Vers des films de diamant hautement orientés sur silicium {100}**

La majorité des films hétéroépitaxie de diamant par CVD reportés à ce jour ont été effectuées principalement sur des substrats monocristallins de silicium, et développent une relation d'épitaxie:  $\{100\}_{\text{Diamant}} // \{100\}_{\text{Si}}$  et  $\langle 110 \rangle_{\text{Diamant}} // \langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ .

Les films de diamant hautement orientés HOD (Highly Oriented Diamond Films) sont le résultat d'une étape de germination où une partie seulement des cristaux est en relation d'épitaxie avec le substrat, et d'une étape de croissance sélective qui favorise l'émergence des cristaux épitaxiés.

Pour parvenir à sélectionner les cristaux épitaxiés dans le cas particulier de la synthèse sur Si {100}, une morphologie proche de l'octaèdre est requise pour que la plus grande dimension des cristaux épitaxiés soit normale au plan du substrat. Ceci implique l'apparition de défauts plans puisque les cristaux sont construits à partir des faces {111} et {100} jusqu'à une épaisseur critique à partir de laquelle la surface du film n'est plus composée que de faces {100}. Le développement d'une texture induit une couche perturbée composée de cristaux épitaxiés et de cristaux orientés aléatoirement. Théoriquement les joints de grains disparaissent pour former une couche monocristalline du moment où la surface de film est constituée uniquement de faces {100}. En réalité, les cristaux épitaxiés sont légèrement désorientés par rapport aux relations d'épitaxie ce qui signifie que certains joints de grains faiblement désorientés subsistent en surface [97].

Ainsi, plus le film devient épais plus le nombre de défauts et de grains diminue : la taille des cristaux augmente, ce qui signifie que la qualité du film s'améliore pendant la croissance. Les joints de grains, même s'ils sont mécaniquement solides, forment une discontinuité qui présente des imperfections cristallographiques et des impuretés, ce qui affecte la conductivité thermique et électronique du film.

#### **I-4-5 Mécanismes de croissance**

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont eu pour but de déterminer la nature des espèces chimiques qui permettent la croissance de diamant. Plusieurs espèces ont été proposées, incluant des ions, des radicaux et des hydrocarbures insaturés.

Dans les systèmes classiques qui utilisent un mélange gazeux  $H_2/CH_4$ , les principales espèces réactives détectées près de la surface en croissance sont l'hydrogène atomique, le radical méthyl et l'acétylène. Le mécanisme de croissance qui émerge des différentes études met en jeu des réactions successives entre l'hydrogène atomique, les radicaux méthyls et la surface.

La première tentative pour expliquer la croissance du diamant {111} à l'échelle atomique a été réalisée par Tsuda, Nakajima, et Oikawa [113,114], qui ont proposé que la croissance de diamant fait intervenir les cations  $CH_3^+$  ou une surface chargée positivement. Cependant, ce mécanisme est incompatible avec les techniques HFCVD, puisque les radicaux  $CH_3^+$  sont présents en faible concentration et la surface du substrat n'est pas chargée. C'est plus tard, que Chu *et al* [115] ont proposé que le radical méthyl soit le précurseur dominant de la croissance dans les conditions HFCVD pour toutes les faces cristallines {111}, {100}, et {110}. Ils ont utilisé l'isotope  $^{13}C$  pour distinguer le précurseur de la croissance de diamant, et ont conclu que le radical méthyl est le précurseur principal dans le dépôt de diamant. Cependant, dans un environnement à hautes températures,  $CH_4$  et  $C_2H_2$  se décomposeront en divers espèces et on ne peut pas distinguer de quelle source originale ces espèces proviennent.

Martin *et al.* [116,117] ont prouvé que le méthyl est beaucoup plus efficace que l'acétylène pour la formation de diamant. Ils ont réalisé des expériences où le précurseur est injecté dans un flux d'hydrogène atomique post-décharge généré par un plasma micro-onde. Il apparaît que la croissance de diamant est possible lorsque  $C_2H_2$  est injecté dans le flux, mais que l'injection de  $CH_4$  produit des films de meilleure qualité et à des vitesses dix fois supérieures.

Harris *et al.* [118,119] ont réalisé des croissances par HFCVD avec différentes concentrations de  $CH_4$  dans  $H_2$  (0,2 à 1 %) et à différentes pressions. Ils ont montré que la vitesse de croissance des films est proportionnelle à la concentration de  $CH_3$  calculée [118]. Des expériences ultérieures ne montrent pas de corrélation entre cette vitesse et la concentration de

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> mesurée par spectrométrie de masse. Ils concluent donc que la croissance de diamant est liée à l'incorporation des radicaux méthyls.

Frenklach *et al.* [120,121,122] ont proposé que l'acétylène, qui est présent en plus grande quantité que CH<sub>3</sub> dans les conditions typiques de HFCVD [123,124,125], soit le précurseur primaire de la croissance de diamant {111}.

Plus récemment, le diamant nanocristallin a attiré l'attention des chercheurs pour ses possibilités d'applications. Plusieurs études [126,127,128] ont indiqué que le précurseur responsable de la croissance des nano-diamants est le dimère C<sub>2</sub> et non pas le CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Il faut noter que ces différents modèles n'ont pas vraiment démontré leur validité, d'autant plus que les difficultés expérimentales associées à l'étude *in situ* du processus dynamique de croissance à l'échelle atomique rendent très délicate une confrontation avec l'expérience.

## **I-4-6 Mécanismes et Hypothèses sur la germination du diamant**

### **I-4-6-1 Germination homogène**

Derjaguin et Fedoseev [129] ont présenté des arguments théoriques, fondés sur la théorie classique de germination, sur la possibilité d'une germination homogène. Matsumoto et Matsui [130] ont suggéré que les molécules d'hydrocarbures telles que le bicyclooctane, le tetracyclododécane, le hexacyclopentadécane et le dodécahedrane sont des précurseurs possibles pour la germination homogène du diamant. D'après leur structure atomique, on peut facilement produire du diamant de ces composés par l'abstraction simple d'hydrogène suivie d'une addition de carbone. Cependant, les calculs d'équilibre thermodynamiques [131] ont indiqué que de tels hydrocarbures de faible poids moléculaire ne sont pas stables à températures élevées (plus de 600 °C). Des expériences [132,133,134] ont été réalisées afin de prouver l'existence d'une germination homogène du diamant dans la phase gazeuse aux pressions atmosphériques et sous-atmosphériques. Le nombre de particules de diamant formées en phase gazeuse est très petit comparé aux densités typiques de germination observées sur des surfaces de substrat. Par conséquent, le mécanisme homogène de germination ne peut pas expliquer la grande variété de densités de germination observées sur différents substrats et suivant les différents prétraitements. Il semble 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 donc d'exclure la possibilité d'une germination homogène en phase gazeuse ; processus fortement mis en doute par ailleurs [135].

### I-4-6-2 Germination hétérogène

La théorie sur la germination hétérogène nécessite la présence de sites actifs de surface. La morphologie de ces sites, la présence de contraintes internes ou d'impuretés entraînent une augmentation locale importante de l'énergie de surface. Il existe donc un temps avant la formation de germes stables. Le mécanisme de germination tridimensionnelle, dit de Volmer-Weber [71], se déroule généralement en plusieurs étapes :

- Période d'incubation
- Germination tridimensionnelle à la surface
- Croissance du germe stable en fin de germination

Deux critères doivent être satisfaits pour que la germination hétérogène puisse se produire: (1) présence d'une sursaturation en carbone importante à la surface, (2) présence de sites privilégiés (sites de hautes énergies) à la surface [73].

Dans la littérature, différentes hypothèses ont été proposées. La germination de diamant sur des substrats non-diamant peut se produire dans la plupart du temps sur une couche intermédiaire de carbone amorphe [91,136,137,138], carbures métalliques [80,139,140,141,142,143,144] ou graphite [145,146,147,148] formées à la surface de substrat résultant des interactions chimiques entre les espèces gazeuses activées et la surface pendant la période d'incubation. La présence de composés amorphes de carbone  $sp^2$  constitue des sites de germination. Les atomes de surface de ces phases sont stabilisés par les molécules adsorbées et se trouvent sous la forme hybridée  $sp^3$ . Ils jouent ainsi le rôle de précurseurs pour la formation d'amas de carbone sous la forme diamant. La formation d'un carbure entraîne une meilleure stabilité du substrat vis-à-vis de la gravure par l'hydrogène. De telles couches intermédiaires fournissent des sites de germination pour le diamant [136,144,146] et par conséquent augmentent les densités de cristaux de diamant sur les substrats non-diamant [144,148,149] et entraînent des modifications sur la morphologie [149], l'orientation et la texture [143,150] des films de diamant.

Les phénomènes générés par le prétraitement BEN (Bias Enhanced Nucleation) et leurs conséquences sur les mécanismes de germination du diamant ont fait l'objet de nombreuses études. Lorsque le substrat est polarisé, il est soumis à un bombardement ionique par des espèces chargées. Ce bombardement induit des phénomènes physiques et chimiques au niveau de la surface du silicium et du plasma proche de celle-ci. La germination sous polarisation permet d'éliminer les oxydes natifs et de réduire ou supprimer la formation d'oxyde sur la surface de substrat [80], et de surmonter la barrière d'énergie pour la formation des germes de diamant stables en activant plus efficacement la surface de substrat et/ou en augmentant le flux et la mobilité des adatoms [80,151].

Dans les procédés CVD, on peut appliquer une polarisation négative ou positive permettant d'augmenter considérablement la densité de germination de diamant [151]. En changeant la durée du prétraitement, la tension appliquée et le courant, la densité de cristaux peut être contrôlée. Katoh *et al.* [151] ajoutent que la polarisation négative provoque une rugosité de la surface du silicium.

Baba et Aikawa [152] expliquent que l'augmentation du courant de polarisation diminue la taille des grains et l'incorporation de carbone non diamant dans les films de diamant, ce qui se traduit par une augmentation du module d'Young et de la force de rupture.

Yugo *et al.* [153] et Gerber *et al.* [154] ont suggéré un modèle fondé sur l'implantation ionique superficielle dans lequel les clusters de carbone  $sp^3$  constituent des précurseurs de germination. La polarisation négative génère les ions chargés positivement qui bombardent la surface de substrat. Le bombardement élimine les structures  $sp^2$  au profit des structures  $sp^3$  favorisant de ce fait la formation de germes de diamant à la surface.

Stoner *et al.* [155] ont indiqué que le processus critique dans le mécanisme de germination sous polarisation devrait être le changement dans la chimie de plasma, telle que l'augmentation de la concentration d'hydrogène atomique et la formation d'une couche de carbure à la surface du substrat.

Jiang *et al.* [156] ont constaté que l'évolution temporelle globale de la densité de germination correspond bien à un modèle cinétique superficiel impliquant les germes et les sites actifs immobiles de germination. Ils suggèrent que, en plus des défauts créés à la surface servant de sites de germination, l'augmentation de la diffusion à la surface et de coefficient de collage du carbone sur le silicium (due au bombardement ionique), devraient être les facteurs décisifs.

Enfin, le schéma présenté sur la Figure I-12 récapitule le mécanisme de germination sous polarisation proposé par M. Katoh *et al.* [151].

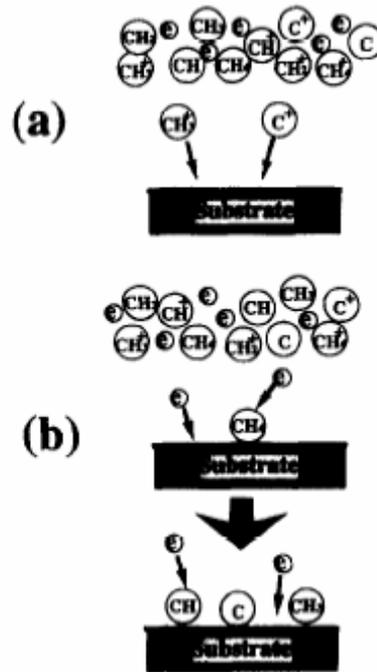


Figure I-12 : Mécanismes de germination de diamant sous polarisation proposés par M. **Katoh** *et al.* [151]:

- (a) polarisation négative: des cations carbonés sont accélérés vers la surface de substrat;
- (b) polarisation positive: les électrons sont accélérées vers la surface de substrat et bombardent les ions carbonés adsorbés à la surface.

## **I-5 Objectifs de l'étude**

L'élaboration de couches minces de diamant a débuté au laboratoire en 1990. L'objectif de l'équipe créée par E. Bauer-Grosse porte sur la mise en place d'une démarche rationnelle permettant l'étude et le développement de procédés d'élaboration de films de diamant assisté par plasmas micro-ondes.

Ce travail de thèse, s'est donc appuyé sur un certain nombre de résultats et un savoir faire acquis. Ces premiers travaux ont permis d'entrevoir des problèmes liés à l'obtention de densités de germination et de reproductibilité des dépôts. Une évaluation de l'incidence des paramètres des dépôts sur la nature et la qualité morphologique et cristalline avait été menée à l'aide des caractérisations par microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission. La maîtrise du procédé demande une relation claire entre les paramètres de synthèse et les caractéristiques des films déposés.

Les travaux précédents ont montré la possibilité d'obtenir des films minces de diamant hautement orientés sur substrat en silicium avec une morphologie parfaitement homogène sur toute la surface de l'échantillon et un des objectifs actuels est d'obtenir une orientation de tous les cristaux constitutifs du dépôt.

L'utilisation des films de diamant pour fabriquer les composants électroniques et/ou optiques nécessite non seulement une grande qualité structurale mais aussi une grande pureté chimique. L'approche structurale étant particulièrement développée au laboratoire, il apparaît essentiel de la compléter par une caractérisation chimique donnant des informations sur la nature et la proportion des éventuelles phases carbonées non diamant co-déposées ainsi que sur la présence d'atomes étrangers qui dégradent les propriétés opto-électroniques du diamant.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'inscrit dans la continuation des travaux antérieurs consistant à établir une corrélation entre la morphologie des dépôt- qualité cristalline- propriétés, mais il convient désormais de situer les lignes directrices de nos travaux : Dans un premier temps, nos travaux ont été tournés vers la détermination de conditions de synthèse conduisant à des dépôts homogènes et reproductibles. Nous avons ensuite apporté notre contribution à l'étude des paramètres de dépôt plus particulièrement la composition gazeuse. L'influence de ces paramètres sur la morphologie et la qualité cristalline (phases graphitiques, les impuretés extrinsèques et le degré de cristallinité de diamant) des films a été mise en évidence.

L'élaboration de films de diamant ainsi que l'amélioration de la qualité cristalline du matériau et l'évaluation des critères chimique et structural nécessitent une caractérisation aussi complète que possible. Dans ce sens, nous avons développé une série de caractérisations. Cette

caractérisation physico-chimique de la qualité globale des dépôts de diamant CVD est réalisée à l'aide de la spectroscopie Raman et la spectroscopie XPS, qui sont les principales méthodes de caractérisation de cette étude, en plus de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la photoluminescence.

C'est dans cette logique qu'a débuté une collaboration avec le groupe de B. Humbert (Chimie et Spectrochimie des Interfaces), du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement LCPME à Nancy1, dans le cadre de cette thèse. L'idée était de mettre en oeuvre une étude spectroscopique reposant sur une approche multitechnique, afin de caractériser les dépôts de diamant. Ce travail a porté sur une caractérisation de la qualité chimique des dépôts de diamant CVD à partir des spectres Raman et XPS corrélés avec les évolutions morphologiques et structurales réalisées au LSGS. Ce manuscrit est entièrement consacré à ce travail original, d'aspect assez fondamental, mais important pour réaliser de manière solide une caractérisation globale de cristaux et films de diamant.

Afin de clarifier la notion de qualité globale d'un dépôt de diamant CVD, nous avons choisi des critères de qualité prédéfinis:

### ***1-Le critère chimique***

Ce premier critère fait intervenir les spectroscopies servant à l'analyse de nos dépôts. Ce critère peut être défini de plusieurs façons: présence et nature des impuretés (présence et proportion des phases de carbone non diamant et des atomes autres que les atomes de carbone), taux d'impuretés ou encore degré d'organisation de la phase diamant. Ce dernier aspect 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.

### ***2-Le critère structural***

Ce critère peut être défini par rapport à la qualité microstructurale d'un film de diamant ou encore la concentration et la répartition des défauts microstructuraux (ponctuels, linéaires ou plans) présents dans les cristallites. Dans notre cas, cette caractérisation est réalisée principalement par diffraction des rayons X qui nous apportera des informations globales concernant l'orientation des cristaux constituant un film (texture, hétéroépitaxie).

### ***3-Le critère morphologique***

La qualité d'un dépôt est fortement liée à la morphologie des cristaux et films de diamant que l'on peut observer par microscopie. Cette caractérisation morphologique est réalisée principalement par la microscopie électronique à balayage (MEB).

## Références Bibliographiques

- 1 : Hugh O. Pierson, «Handbook of carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: properties, processing, and applications», Noyes Publications 1993
- 2 : P. Scharff, «New carbon materials for research and technology», Carbon, vol 36 (5-6), (1998) 481
- 3 : R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, «Carbon allotropes: a suggested scheme based on valence orbital hybridation», Carbon, Letters to the Editor, (1997) 1654
- 4 : C. Cohen-Tannoudji, B.Diu, F. Laloë, «Mécanique quantique» tome I, Edition Hermann, 1980
- 5 : W. Kaiser and W. L. Bond, “Nitrogen, A Major Impurity in Common Type I Diamond”, Physical Review, vol 115, (1959) 857
- 6 : N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, «Solid State Physics», Saunders College Publishing (1976)
- 7 : S. Barrat, « Caractérisation morphologique, chimique et structurale de cristaux et films de diamant élaborés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde »: Thèse de l'INPL, Nancy, (1994)
- 8 : I. L. Spain, « Electronic Transport Properties of Graphite, Carbons, and Related Materials », Chemistry and Physics of Carbon, vol 16, (1981) 119
- 9 : J. Donohue, « The structure of the elements », John Wiley and sons Inco, 1974
- 10 : J. Robertson, « Diamond and Diamond-Like Films and Coatings », Edité par R. E. Clausing et al, Plenum Press, 1991
- 11 : D.R. McKenzie, «Tetrahedral bonding in amorphous carbon», Reports on Progress in Physics, vol 59, (1996) 1611
- 12 : A. Grill, «Diamond-like carbon: state of the art», Diamond and Related Materials, vol 8, (1999) 428
- 13 : J. Robertson, «Diamond-like amorphous carbon», Materials Science and Engineering, vol 37, (2002) 129
- 14 : J. Robertson and E. P. O'Reill, «Electronic and atomic structure of amorphous carbon», Physics Letters, vol 170 (2-3), (1990) 167
- 15 : J.E. Field, “Properties of Diamond”, Academic Press, London, 1993
- 16 : B.T. Kelly, “Physics of Graphite”, Applied Science Publishers, London, 1981
- 17 : M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, “Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes”, Academic Press, San Diego, 1996

- 18 : J. Robertson, « Amorphous Carbon », *Advances in Physics*, vol 35, (1986) 317.
- 19 : G.M. Pharr, D.L. Callahan, S.D. McAdams, T.Y. Tsui, S. Anders, A. Anders, J.W. Ager, I.G. Brown, C.S. Bhatia, S.R.P. Silva and J. Robertson, “Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing”, *Applied Physics Letters*, vol 68, (1996) 779
- 20 : D.R. McKenzie, « Tetrahedral bonding in amorphous carbon ». *Reports on Progress in Physics*, vol 59, (1996) 1611
- 21 : P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne and J. Koskinen, “Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy”, *Physical Review B*, vol 48, (1993) 4777
- 22 : P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, *Materials Science Forum*, vol 52, (1990) 41
- 23 : Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, V.S. Veerasamy and J. Robertson, “Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source”, *Applied Physics Letters*, vol 64, (1994) 2797
- 24 : H. Dyer, F. Raal, L. Du Preez, and J. Loubser, *Philosophical Magazine*, vol 11, (1965) 763
- 25 : V. S. Vavilov, E. A. Konorova, E. B. Stepanova, E. M. Trukham, “Electrical properties of diamond doped by implantation of lithium ions”, *Soviet Physics Semiconductors*, vol 13, (1979) 635
- 26 : J. Bernholc, S. A. Kajihara, A. Antonelli, R. Car, “Nitrogen and potential n-type dopants in diamond”, *Physical Review Letters*, vol 66, (1991) 2010
- 27 : J. Bernholc, S. A. Kajihara, A. Antonelli, R. Car, “Impurity incorporation and doping of diamond”, *Physica B*, vol 185, (1993) 144
- 28 : T. Miyazaki, H. Okushi, « A theoretical study of a sulfur impurity in diamond », *Diamond and Related Materials*, vol 10, (2001) 449
- 29 : S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, R. Car, « Nitrogen and potentiel n-type dopants in diamond<sup>o</sup> », *Physical Review Letters*, vol 66(15), (1991) 2010
- 30 : S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, « Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films », *Applied Physics Letters*, vol 71 (8), (1997) 1065
- 31 : S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy and R. Kalish, «Growth and characterization of phosphorus doped *n*-type diamond thin films», *Diamond and Related Materials*, vol 7, (1998) 540
- 32 : M. Nesladek, K. Meykens, K Haenen, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, « Photocurrent and optical absorption spectroscopic study of n-type phosphorus-doped CVD diamond », *Diamond and Related Materials*, vol 8, (1999) 882

- 33 : K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, E. Gheeraert, « Temperature dependent spectroscopic study of the electronic structure of phosphorus in n-type CVD diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 9, (2000) 952
- 34 : K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, E. Gheeraert, « Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 10, (2001) 439
- 35 : K. Haenen, M. Nesládek, L. De Schepper, R. Kravets, M. Vaněček and S. Koizumi, « The phosphorous level fine structure in homoepitaxial and polycrystalline n-type CVD diamond », vol 13, (2004) 2041
- 36 : R. Haubner, S. Bohr, B. Lux, « Comparison of P, N and B additions during CVD diamond deposition », *Diamond and Related Materials*, vol 8, (1999) 171
- 37 : J. J. Carrey, C. S. C. Jr. and S. N. Lowery, Brevet Eastman Kodak Company, USA (1993)
- 38 : A. L. Lavoisier, « Sur la destruction du diamant par le feu », *Mémoires de l'Académie des Sciences*, (1772) 564
- 39 : S. Tennant, « On the nature of diamond », *Philosophical Transactions of The Royal Society of London*, vol 87, (1797) 123
- 40 : H. Moissan, « Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)* vol 118, (1894) 320
- 41 : F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, « Man-made diamonds », *Nature*, vol 176, (1955) 51
- 42 : W. G. Eversole, «Synthesis of diamond by deposition on seed crystals», U.S. Patent 3.030,187 et 3.030,188 –(1962)
- 43 : B. V. Spitsyn, B. V. Derjaguin, USSR Patent 339134, May 5, (1980), author's certificate July 10, (1956)
- 44 : J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko, «Growth of diamond seed crystals by vapor deposition», *Journal of Applied Physics*, vol 39, (1968) 2915
- 45: B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov, A. V. Lavrentyev, « Filamentary diamond crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol 2 (6), (1968) 380
- 46 : B. V. Derjaguin, “Low-pressure diamond whiskers”, *New Scientist*, vol 44, (1969) 673
- 47 : B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, “Epitaxial synthesis of diamond in the metastable region”, *Russian Chemical Reviews*, vol 39, (1970) 783
- 48 : B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, “Physico-chemical synthesis of diamond in metastable range”, *Carbon*, vol 11, (1973) 299
- 49 : B. V. Derjaguin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Klochkov, “Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates”, *Soviet Physics Doklady*, vol 21, (1976) 676

- 50 : B. V. Derjaguin, B. V. Spitsyn, A. E. Alenksenko, « Structure of diamond films grown from the vapour at low pressures », Soviet Physics Doklady, vol 18 (12), (1974) 822
- 51 : S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, « Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas », Journal of Materials Science, vol 17, (1982) 3108
- 52 : M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, « Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma », Journal of Crystal Growth, vol 62 (3), (1983) 642
- 53 : D. V. Fedosayev, B. V. Derayagin, 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)
- 54 : A. Gicquel. "Le diamant métastable: matériau stratégique? - Partie I- Procédés de production, Applications optiques et opto-électroniques", Institut d'expertise et de prospective de l'Ecole Normale Supérieure, (1996)
- 55 : A. Gicquel et P. Bradu, "Du diamant naturel au diamant de synthèse", Revue du palais de la découverte, vol 25 (245), (1997) 17
- 56 : S. Matsumoto, Y. Sato, N. Setaka, « Effect of the preceding heat treatment on hydrogen chemisorption of diamond powders », Carbon, vol 19 (3), (1981) 232
- 57 : T. Ando, N. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, « Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy », Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, vol 89, (1993) 1783
- 58 : H. Yamazaki, A. Uchiyama, « Graphite formation on natural diamond (111) surfaces by electron irradiation and heat treatment », Surface Science, vol 287-288, (1993) 308
- 59 : T. Evans, « Proceeding of the First International Congress on Diamond in Industry », Paris, (1962) 275
- 60 : G. Jungnickel, C. D. Latham, M. I. Heggie, Th. Frauenheim, « On the graphitisation of diamond surfaces: the importance of twins », Diamond and Related Materials, vol 5, (1996) 102
- 61 : A. Hoffman, P. J. K. Paterson, S. Prawer, « Comparison of the effect of argon and hydrogen ion bombardment on the diamond (100) surface as studied by AES and EELS », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol 52 (1), (1990) 63
- 62 : O. P. Bugaets, A. A. Smekhnov, S. P. Kuzenkov, « Electron spectroscopies of the surfaces of diamond and cubic boron nitride », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol 68, (1994) 713
- 63 : Biwu Sun, Xiaopin Zhang, Zhangda Lin, “Growth mechanism and the order of appearance of diamond (111) and (100) facets”, Physical Review B, vol 47 (15), (1993) 9816
- 64 : V. P. Varnin, V. V. Deryagin, D. V. Fedoseev, I. G. Teremetskaya, A. N. Khodan, “Growth of polycrystalline diamond films from the gas phase”, Soviet Physics Crystallography, vol 22, (1977) 513

- 65 : B.J. Waclawski, D.T. Pierce, N. Swanson and R.J. Celotta, "Direct verification of hydrogen termination of the semiconducting diamond (111) surface", *Journal of Vacuum Science Technology*, vol 21, (1982) 368
- 66 : K. E. Spear, "Diamond-ceramic coating of the future", *Journal of the American Ceramic Society*, vol 72, (1989) 171
- 67 : B. B. Pate, « The diamond surface: Atomic and electronic structure », *Surface Science*, vol 165 (1), (1986) 83
- 68 : T. R. Anthony, *Journal of the American Chemical Society*, vol 113, (1991) 3270
- 69 : Badzian, A. and R. C. De Vries, "Cristallization of diamond from the gas phase. Part I." *Material Research Bulletin*, vol 23, (1987) 385
- 70 : T.R. Anthony, "Metastable synthesis of diamond", *Vacuum*, vol 41, (1990)1356
- 71 : M. Volmer and A. Weber, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol 119, (1926) 277
- 72 : K. Reichelt, "Nucleation and growth of thin films", *Vacuum*, vol 12 (38), (1988) 1083
- 73 : H. Liu, D. S. Dandy, « Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments », *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 1173
- 74 : K. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, « The growth of diamonds in microwave plasma under low pressure », *Journal of Materials Science*, vol 22, (1987) 1557
- 75 : S. Yugo, T. Kimura, T. Muto, « Effects of electric field on the growth of diamond by microwave CVD », *Vacuum*, vol 41, (1990) L364
- 76 : R.A. Bauer, N.M. Sbrockey and W.E. Brower, "Quantitative nucleation and growth studies of PACVD diamond film formation on (100) silicon", *Journal of Materials Research*, vol 8 (11), (1993) 2858
- 77 : G. Popovici and M.A. Prelas, "Nucleation and selective deposition of diamond thin films" *Physica. Status Solidi A*, vol 2(132), (1992) 233
- 78 : T. Hartnett, R. Miller, D. Montanari, C. Willingham and R. Tustison, "Intermediate layers for the deposition of polycrystalline diamond films", *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol 8, (1990) 2129
- 79 : P. Ascarelli and S. Fontana, "Dissimilar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments", *Applied Surface Science*, vol 4 (64), (1993) 307
- 80 : B.R. Stoner, G.-H.M. Ma, S.D. Wolter and 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 19 (45), (1992) 11067
- 81 : Y. Cheng, C. Sho and G. Shu, "Effects of substrate pretreatment on the growth of diamond films with CVD method", *Journal of Crystal Growth*, vol 99, (1990) 1196

- 82 : Y. Hayashi, W. Drawl and R. Messier, "Temperature dependence of nucleation density of chemical vapor deposition diamond", Japanese Journal of Applied Physics B, vol 31, (1992) L193
- 83 : G. Popovici and M.A. Prelas, "Nucleation and selective deposition of diamond thin films", Physica Status Solidi A, vol 132, (1992) 233
- 84 : S. Iijima, Y. Aikawa and K. Baba, "Growth of diamond particles in chemical vapour deposition", Journal of Materials Research, vol 7 (6), (1991) 1491
- 85 : A.A. Smolin, V.G. Ralchenko, S.M. Pimenov, T.V. Kononenko and E.N. Loubnin, "Optical monitoring of nucleation and growth of diamond films », Applied Physics Letters, vol 26 (62), (1993) 449
- 86 : M. Ihara, H. Komiyama and T. Okubo, "Correlation between nucleation site density and residual diamond dust density in diamond film deposition", Applied Physics Letters, vol 65 (9), (1994) 1192
- 87 : K.F. Turner, B.R. Stoner, L. Bergman, J.T. Glass and R.J. Nemanich, "Observation of surface modification and nucleation during deposition of diamond on silicon by scanning tunneling microscopy", Journal of Applied Physics, vol 69 (9), (1991) 6400
- 88 : K. Kobayashi, T. Nakano, N. Mutsukura and Y. Machi, "Characterization of diamond nucleation on Fe/Si substrate by hot-filament chemical vapor deposition », Vacuum, vol 44 (1), (1993) 1
- 89 : Z. Feng, K. Komvopoulos, I.G. Brown and D.B. Bogy, "Effect of graphitic carbon films on diamond nucleation by microwave-plasma-enhanced chemical-vapor deposition", Journal of Applied Physics, vol 74 (4), (1993) 2841
- 90 : R.A. Rudder, G.C. Hudson, J.B. Posthill, R.E. Thomas and R.J. Marcunas, "Direct deposition of polycrystalline diamond films on Si(100) without surface pre-treatment", Applied Physics Letters, vol 59, (1991) 791
- 91 : P.N. Barnes and R.L.C. Wu., "Nucleation enhancement of diamond with amorphous films", Applied Physics Letters, vol 1 (62), (1993) 37
- 92 : R.J. Meilunas and R.P.H. Chang, "Diamond nucleation on surfaces using carbon clusters", Journal of Materials Research, vol 9(1), (1994) 61
- 93 : 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, (1988) 531
- 94 : N. Setaka, "Diamond synthesis from vapour phase and its growth process", Journal of Materials Research, vol 4, (1990) 664
- 95 : C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, R.Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films", Diamond and Related Materials, vol 2, (1993) 158
- 96 : C.Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, T. Eckermann, Electrochemical Society Pro, vol 91 (8), (1991) 224

- 97 : S. Saada, « Synthèse de films de diamant hautement orientés sur silicium {100} par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes », Thèse de l'INPL, Nancy, 2000
- 98 : A. Van der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour deposited layers", Philips Research Reports, vol 22, (1967) 267
- 99 : S. Barrat, I. Dieguez, H. Michel, E. Bauer-Grosse, « Morphomeric analysis of diamond crystals elaborated by microwave plasma assisted chemical vapour deposition: application to textured films », Diamond and Related Materials, vol 3, (1994) 520
- 100 : R. E. Clausing, L. Heatherly, L. L. Horton, E. D. Specht, G. M. Begun, Z. L. Wang, "Textures and morphologies of chemical vapor deposited (CVD) diamond", Diamond and Related Materials, vol 1, (1992) 411
- 101 : S. Barrat, « Approche thermodynamique de la germination et de la morphologie cristalline. Effet de la texture lors de la formation d'un film mince. Application au dépôt de diamant CVD », Ecole d'Hiver IGS, Grenoble 2001
- 102 : B. R. Stoner, J. T. Glass, « Textured diamond growth on (100)  $\beta$ -Si-C via microwave plasma chemical vapor deposition », Applied Physic Letters, vol 60, (1992) 698
- 103 : A. Argoitia, J. C. Angus, L. Wang, X. 1. Ning, P. Pirouz, « Diamond grown on single-crystal beryllium oxide », Journal of Applied Physics, vol 73, (1993) 4305
- 104 : W. Zhu, P. C. Yang, J. T. Glass, « Oriented diamond films grown on nickel substrates », Applied Physics Letters, vol 63(12), (1993) 1640
- 105 : W. Liu, D. A. Tucker, P. Yang, J. T. Glass, « Nucleation of oriented diamond particles on cobalt substrates », Journal of Applied Physics, vol 78, (1995) 1291
- 106 : X. Jiang, C. P. Klages, « Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon », Diamond and Related Materials, vol 3, (1992) 1112
- 107 : X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H. J. Füsser, « Epitaxial diamond thin film on (001) silicon substrates », Applied Physic Letters, vol 62 (26), (1993) 3438
- 108 : T. Tachibana, Y. Yokota, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kobashi, Y. Shintani, « Heteroepitaxial diamond growth on platinum (111) by the Shintani process », Diamond and Related Materials, vol 5, (1996) 197
- 109 : Y. Hayashi, Y. Matsushita, T. Soga, M. Umeno, T. Jimbo, « The formation of a (111) texture of the diamond film on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>/Si substrate by microwave plasma chemical vapor deposition », Diamond and Related Materials, vol 11, (2002) 499
- 110 : M. Schreck, H. Roll, B. Stritzker, «Diamond/Ir/SrTiO<sub>3</sub>: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films », Applied Physics Letters, vol 74(5), (1999) 650
- 111 : C. Bednarski, Z. Dai, A. P. Li, B. Golding, « Studies of heteroepitaxial growth of diamond », Diamond and Related Materials, vol 12, (2003) 241

- 112 : M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker, « Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers: Experimental results and numerical simulations », *Journal of Applied Physics*, vol 91(2), (2002) 676
- 113 : M. Tsuda, M. Nakajima and S. Oikawa., “Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma”, *Journal American Chemical Society*, vol 108, (1986) 5780
- 114 : M. Tsuda, M. Nakajima and 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, (1987) L527
- 115 : C.J. Chu, M.P. D’Evelyn, R.H. Hauge and J.L. Margrave, “Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: carbon-13 studies », *Journal of Applied Physics*, vol 70, (1991) 1659
- 116 : L.R. Martin and M.W. Hill, “A flow-tube study of diamond film growth: methane versus acetylene”, *Journal of Materials Science Letters*, vol 9, (1990) 621
- 117 : S.J. Harris and L.R. Martin, “Methyl versus acetylene as diamond growth species”, *Journal of Materials Research*, vol 5, (1990) 2313
- 118 : S. J. Harris, A. M. Weiner, T. A. Perry, « Filament-assisted diamond growth kinetics », *Journal of Applied Physics*, vol 70, (1991) 1385
- 119 : S.J. Harris, « Mechanism for diamond growth from methyl radicals », *Applied Physics Letters*, vol 56, (1990) 2298
- 120 : M. Frenklach and K.E. Spear, “Growth mechanism of vapor-deposited diamond”, *Journal of Materials Research*, vol 3, (1988) 133
- 121 : M. Frenklach and H. Wang, “Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition”, *Physical Review B*, vol 43, (1991) 1520
- 122 : D. Huang, M. Frenklach and M. Maroncelli, “Energetics of acetylene-addition mechanism of diamond growth”, *Journal of Physical Chemistry*, vol 92, (1988) 6379
- 123: F.G. Celii and J.E. Butler, “Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment”, *Applied Physical Letters*, vol 54, (1989) 1031
- 124: D.G. Goodwin and G.G. Gavillet, “Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment”, *Journal of Applied Physics*, vol 68, (1990) 6393
- 125 : M. Frenklach, “The role of hydrogen in vapor deposition of diamond”, *Journal of Applied Physics*, vol 65, (1989) 5142
- 126 : D.M. Gruen, “Nucleation, growth, and microstructure of nanocrystalline diamond films”, *Materials Research Society Bulletin*, vol 23 (9), (1998) 32
- 127 : P.C. Redfern, D.A. Horner, L.A. Curtiss and D.M. Green, “Theoretical studies of growth of diamond (110) from dicarbon”, *Journal of Physical Chemistry*, vol 100, (1996) 11654

- 128 : T. S. Yang, J. Y. Lai, C.L. Cheng and M. S. Wong, "Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar MPCVD", *Diamond and Related Materials*, vol 10 (12), (2001) 2161
- 129 : B.V. Derjaguin and D.V. Fedoseev, « The synthesis of diamond at low pressure », *Scientific American*, vol 233 (5), (1975) 102
- 130 : S. Matsumoto and Y. Matsui, « Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase », *Journal of Materials Science*, vol 18, (1983) 1785
- 131 : S.E. Stein, « Diamond and graphite precursors », *Nature*, vol 346, (1990) 517
- 132 : S. Mitura, « Nucleation of diamond powder particles in an RF methane plasma », *Journal of Crystal Growth*, vol 80, (1987) 417
- 133 : M. Frenklach, R. Kematich, D. Huang, W. Howard, K.E. Spear, A.W. Phelps and R. Koba, « Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase », *Journal of Applied Physics*, vol 66 (1), (1989) 395
- 134 : P.R. Buerki and S. Leutwyler, « Homogeneous nucleation of diamond powder by CO<sub>2</sub>-laser-driven gas-phase reactions », *Journal of Applied Physics*, vol 69 (6), (1991) 3739
- 135 : H. Liu, D. S. Dandy, « Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments », *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 1173
- 136 : J. Singh, "Nucleation and growth mechanism of diamond during hot-filament chemical vapour deposition", *Journal of Materials Science*, vol 29 (10), (1994) 2761
- 137 : K. Tamaki, Y. Watanabe, Y. Nakamura and S. Hirayama, « Nucleation of diamond particles by hot filament chemical vapour deposition », *Thin Solid Films*, vol 236, (1993) 115
- 138 : J.J. Dubray, C.G. Pantano, M. Meloncelli and E. Bertran, « Nucleation of diamond on silicon, SiAlON, and graphite substrates coated with an a-C:H layer », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol 9, (1991) 3012
- 139 : D. Kim, H. Lee and J. Lee, « Effect of reaction pressure on the nucleation behaviour of diamond synthesized by hot-filament chemical vapour deposition », *Journal of Materials Science*, vol 28 (24), (1993) 6704
- 140 : G.A. Hirata, L. Cota-Araiza, M. Avalos-Borja, M.H. Farias, O. Contreras and Y. Matsumoto, « Nucleation and growth of diamond films on  $\mu$  c-SiC/x-Si by hot-filament CVD », *Journal of Physics: Condensed Matter A*, vol 5 (33), (1993) 305
- 141 : P. Bou, L. Vandenbulcke, R. Herbin and F. Hillion, « Diamond film nucleation and interface characterization », *Journal of Materials Research*, vol 7 (8), (1992) 2151
- 142 : D.N. Belton, S.J. Harris, S.J. Schmiegel, A.M. Weiner and T.A. Perry, « In situ characterization of diamond nucleation and growth », *Applied Physics Letters*, vol 54 (5), (1989) 416

- 143 : B.R. Stoner, S.R. Sahaida, J.P. Bade, P. Southworth and P.J. Ellis, « Highly oriented, textured diamond films on silicon via bias-enhanced nucleation and textured growth », *Journal of Materials Research*, vol 8 (6), (1993) 1334
- 144 : D. Michau, B. Tanguy, G. Demazeau, M. Couzi and R. Cavagnat, « Influence on diamond nucleation of the carbon concentration near the substrate surface », *Diamond and Related Materials*, vol 2, (1993) 19
- 145 : W.R.L. Lambrecht, C.H. Lee, B. Segall, J.C. Angus, Z. Li and M. Sunkara, « Diamond nucleation by hydrogenation of the edges of graphitic precursors », *Nature*, vol 364 (6438), (1993) 607
- 146 : D.N. Belton and S.J. Schmiege, « Nucleation of chemically vapor deposited diamond on platinum and nickel substrates », *Thin Solid Films*, vol 212, (1992) 68
- 147 : T.P. Ong, F. Xiong, R.P.H. Chang and C.W. White, « Mechanism for diamond nucleation and growth on single crystal copper surfaces implanted with carbon », *Applied Physics Letters*, vol 60 (17), (1992) 2083
- 148 : J.C. Angus, A. Argoitia, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang and Y. Wang, « Chemical vapour deposition of diamond », *Philosophical Transactions of the Royal Society, Series A*, vol 342 (1664), (1993) 195
- 149 : K.V. Ravi, C.A. Koch, H.S. Hu and A. Joshi, « Nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique », *Journal of Materials Research*, vol 5 (11), (1990) 2356
- 150 : S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis, D.S. Buhaenko, C.E. Jenkins and P. Southworth, « Textured growth of diamond on silicon via in situ carburization and bias-enhanced nucleation », *Applied Physics Letters*, vol 62 (11), (1993) 1215
- 151 : M. Katoh, M. Aoki and H. Kawarada, « Plasma-enhanced diamond nucleation on Si », *Japanese Journal of Applied Physics Letters A*, vol 33 (2), (1994) 194
- 152 : K. Baba and Y. Aikawa, « Mechanical properties of diamond films by a filament assisted chemical vapor deposition », *NEC Research and Development*, vol 34 (2), (1993) 176
- 153 : S. Yugo, T. Kimura, T. Kanai, « Nucleation mechanisms of diamond in plasma chemical vapor deposition », *Diamond and Related Materials*, vol 2, (1992) 328
- 154 : J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, J. Robertson, « Experimental characterisation of bias-enhanced nucleation of diamond on Si », *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 559
- 155 : B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y. C. Wang, R. F. Davis, J. T. Glass, « Epitaxial nucleation of diamond on  $\beta$ -SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition », *Diamond and Related Materials*, vol 2, (1993) 142
- 156 : X. Jiang, C. P. Klages, « Recent développements in heteroepitaxial nucleation and growth of diamond on silicon », *Physica Status Solidi (a)*, vol 154, (1996) 175

## **Chapitre II : Informations physico-chimiques obtenues par différentes spectroscopies**

### **II-1 Introduction**

Dans ce travail, une étude fine a été consacrée à la caractérisation physico-chimique du diamant CVD. Ce chapitre à caractère bibliographique adresse un état de l'art concernant les différentes spectroscopies utilisées pour caractériser la qualité de nos dépôts.

Nous détaillons dans ce contexte, les différentes techniques que nous avons été amenés à utiliser pour caractériser les propriétés physiques et chimiques des couches minces de diamant déposées. Nous présenterons les différentes informations physico-chimiques obtenues grâce à ces techniques spectroscopiques qui permettent d'évaluer la qualité globale des dépôts, et en particulier d'évaluer les critères chimique et structural. Il s'agit de la spectroscopie Raman, de la spectroscopie XPS et de la Photoluminescence. Le principe général de chaque technique sera rappelé. Les résultats obtenus par ces caractérisations, seront présentés dans les chapitres suivants.

Plusieurs études concernant l'évaluation des défauts présents dans les films de diamant CVD sont réalisées afin d'optimiser le matériau et d'accélérer le développement des applications électroniques (semi-conducteur) et optiques. Par conséquent, 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.

### **II-2 Spectroscopie Raman**

#### **II-2-1 Principe**

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique d'analyse des modes de vibrations des liaisons. Elle est fondée sur le principe d'une diffusion inélastique de photons par les phonons du matériau. Les états vibrationnels sont reliés à la configuration des liaisons chimiques aussi bien dans un milieu cristallisé que dans un milieu amorphe.

Lors de l'interaction entre une onde électromagnétique et un solide, quatre phénomènes sont généralement considérés : la réflexion, l'absorption, la transmission et la diffusion. Le rayonnement global diffusé ne correspond qu'à une très faible fraction du signal incident ( $I_{\text{diff}}/I_{\text{inc}} = 10^{-3}$ ). La majeure partie est diffusée de façon élastique, c'est-à-dire sans changement de fréquence et est appelée « diffusion Rayleigh ». Une infime proportion du rayonnement diffusé l'est de façon inélastique : c'est la diffusion Raman de l'ordre de  $10^{-7}$  par rapport au faisceau incident (Figure II-1).

De manière très schématique, l'édifice atomique transite par un état d'énergie non défini élevé et redescend sur un niveau réel lorsqu'elle est excitée par un photon d'énergie  $h\nu$ . Seules les transitions vers les niveaux  $\nu-1$ ,  $\nu$  et  $\nu+1$  sont possibles, ce qui amène à une diffusion de photons  $h\nu$  (Rayleigh),  $h(\nu-1)$  (Raman Stokes) et  $h(\nu+1)$  (Raman anti-Stokes) avec une probabilité beaucoup plus grande pour la diffusion Rayleigh. À basse température, les transitions anti-Stokes sont moins probables car elles nécessitent un peuplement des états excités.

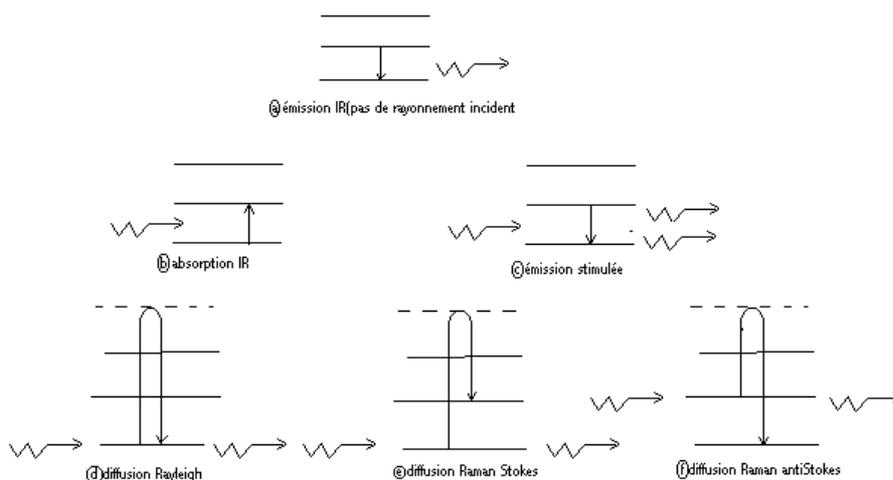


Figure II-1: Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle [1].

C'est pourquoi, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes dans les conditions normales de température.

Le spectre Raman contient diverses informations qu'il est souhaitable de présenter de la manière la plus commode pour l'utilisateur. Chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- Sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence propre d'un mode de vibration ;
- Son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'à la section efficace du mode de vibration considéré ;
- Son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- Son profil, qui permet de comprendre ou de suivre les distributions d'interaction interatomiques possibles et la qualité de cristallinité [1].

## II-2-2 Spectres Raman des différentes formes du carbone

### II-2-2-1 Le graphite

De structure hexagonale et d'un empilement de type ..ABAB.. des feuillets de graphène, le graphite a pour groupe de symétrie  $D_{6h}^4$ . La représentation de la première zone de Brillouin du graphite est présentée sur la Figure II-2. Les courbes de dispersion de phonons du graphène sont présentées sur la Figure II-3 [2]. Calculées pour un cristal à deux dimensions, le passage à trois dimensions n'implique que de faibles changements de ces courbes à cause du faible couplage entre les plans. Au centre de la zone de Brillouin, il existe six modes de vibrations mais deux seulement sont actifs en Raman (Figure II-4) [2,3].

Le spectre Raman présente deux bandes du premier ordre doublement dégénérées, relatives à la symétrie  $E_{2g}$ . La plus faible est centrée à  $42 \text{ cm}^{-1}$  (mode  $E_{2g1}$ ). Elle est difficile à observer et correspond au mode de cisaillement des feuillets composés de liaisons covalentes C-C coplanaire. La plus intense est centrée à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  et correspond au mode de vibrations des atomes de carbone à l'intérieur des feuillets (mode  $E_{2g2}$ ). De plus, au second ordre, on peut observer deux pics à  $2690$  et  $2725 \text{ cm}^{-1}$  et un à  $3240 \text{ cm}^{-1}$ , qui représentent les harmoniques des modes en bord de la zone de Brillouin. Le graphite microcristallin est caractérisé par la présence d'une nouvelle bande centrée vers  $1355 \text{ cm}^{-1}$  (Figure II-5) [4,5,6,7,8,9,10].

### II-2-2-2 Les carbones prégraphitiques

Les carbones prégraphitiques sont des structures graphitiques partiellement cristallisées. Ils sont constitués d'îlots graphitiques  $sp^2$  reliés entre eux par des zones désordonnées, la taille de ces îlots pouvant définir le degré de cristallinité de ces matériaux. Ces carbones sont toujours turbostatiques, c'est-à-dire que l'on n'observe pas l'empilement ordonné des plans de graphène. Ils sont tous constitués «d'unités structurales de base», paquets de deux ou trois plans de graphène plus au moins parfaits d'un diamètre de 1,5 à 3 nm.

L'introduction de désordre dans un réseau graphitique va impliquer l'apparition de deux nouvelles bandes en plus du mode  $E_{2g}$ , qui est alors appelée la raie G, sur les spectres Raman. Ces nouvelles raies proviennent de l'excitation de phonons non situés au centre de la zone de Brillouin. Elles sont alors reliées à des maxima de la densité d'états localisés en des points où les courbes de dispersion sont pratiquement plates et horizontales. Ces nouveaux pics se situent à  $1350$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , ce dernier n'apparaissant que sous la forme d'un épaulement de la bande à  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , et sont dénommées les lignes D et D' respectivement. Le premier de ces pics est attribué aux points K et M au bord de la zone de Brillouin, ces deux points étant également ceux qui participent à l'harmonique proche de  $2700 \text{ cm}^{-1}$  du spectre du graphite. Le second correspond au maximum de la plus haute branche optique du graphite.

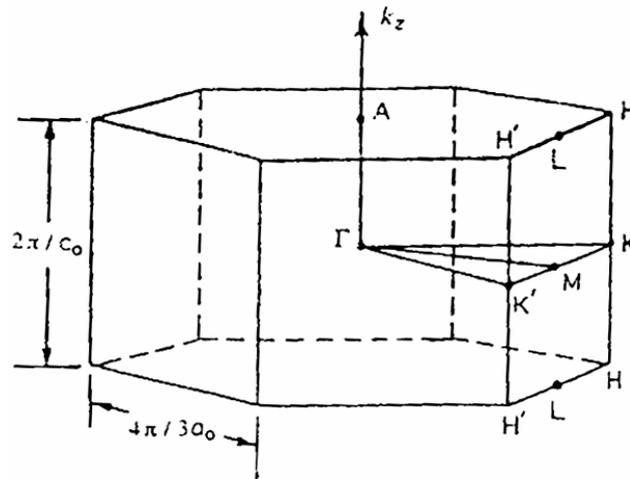


Figure II-2: Représentation de la première zone de Brillouin du graphite

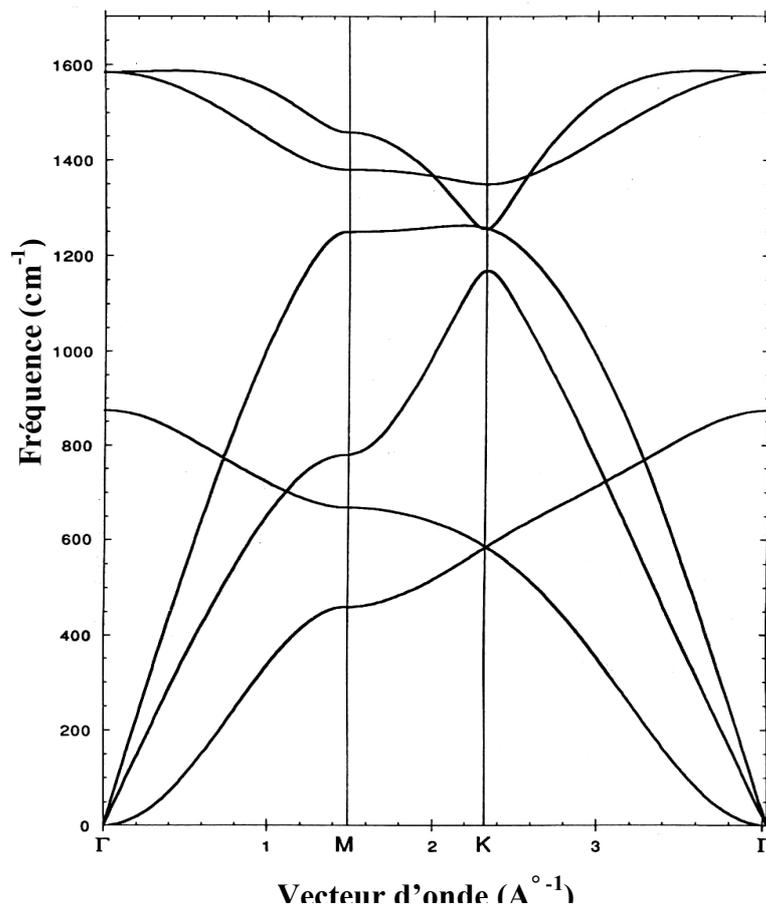


Figure II-3: Courbes de dispersion de phonons du graphène [2]

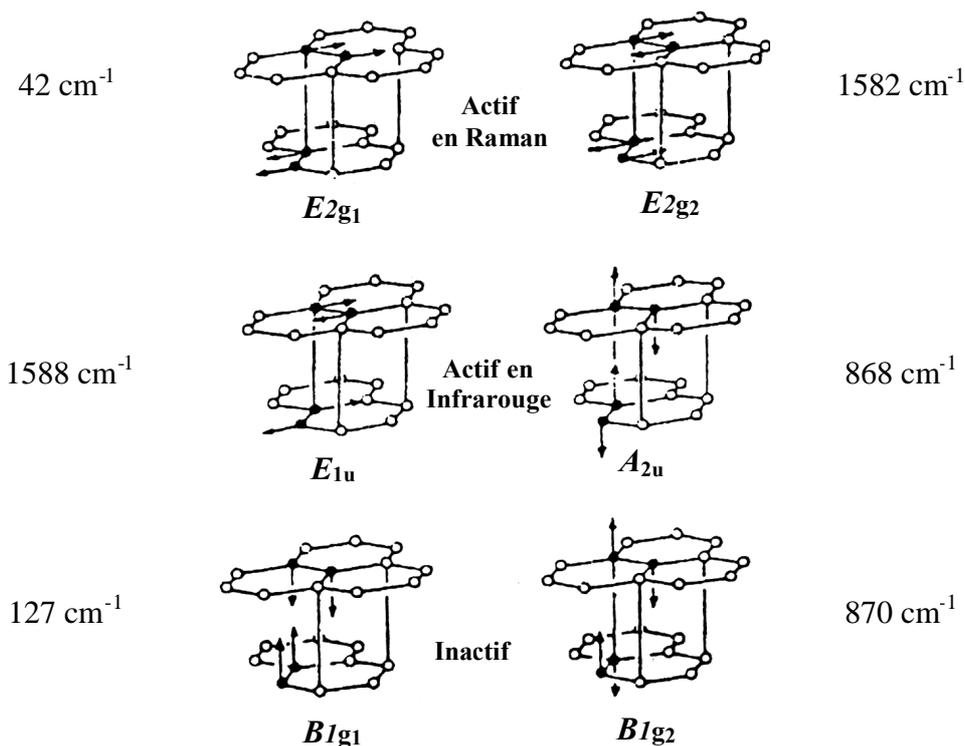


Figure II-4: Modes et fréquences de vibration du graphite au centre de la zone de Brillouin [2]

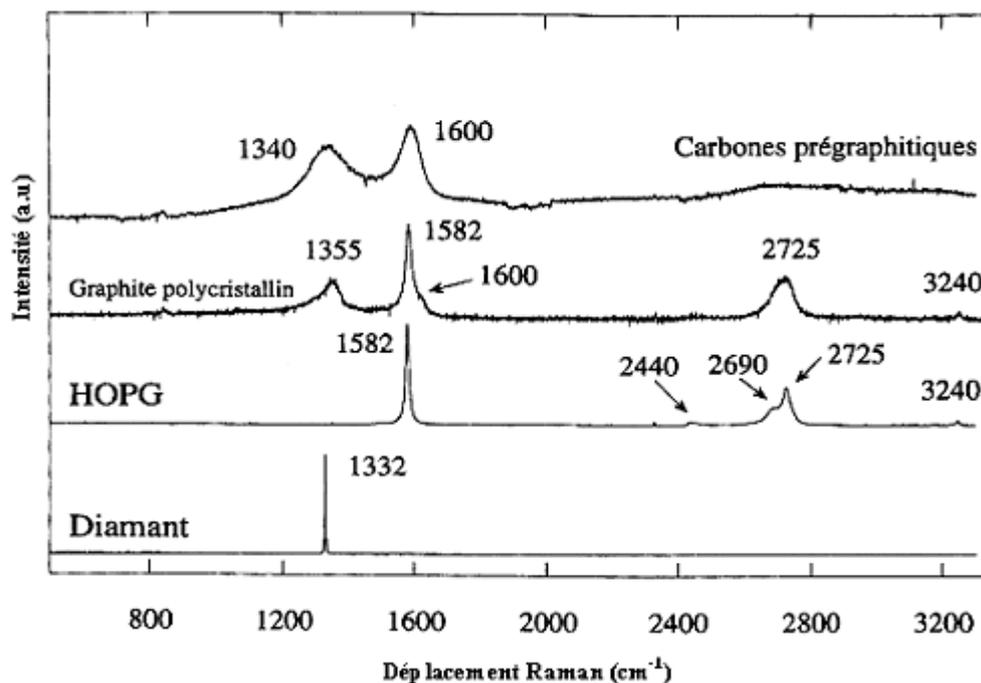


Figure II-5: Spectres Raman des matériaux carbonés suivants : Diamant, HOPG (graphite pyrolytique hautement orienté), graphite polycristallin et carbones prégraphitiques.

La position de la bande D dépend fortement de la longueur d'onde [11], sa position pouvant varier de 1260 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  pour des énergies excitatrices comprises entre 1,16 et 4,13 eV (la valeur 1350  $\text{cm}^{-1}$  est obtenue à 514 nm). Cette dépendance serait due à des effets résonants liés aux transitions  $\pi-\pi^*$  pour différents vecteurs d'onde de la zone de Brillouin situés autour des points K et M.

Les intensités relatives des bandes G et D semblent dépendre du taux de désordre. Ainsi Nemanich et al. [12] et Nakamura et al. [13] ont suggéré que le rapport  $I_D / I_G$  était inversement proportionnel à la taille moyenne des cristallites dans un graphite polycristallin.

### II-2-2-3 Le diamant

La maille élémentaire de diamant ne contenant que deux atomes, il en résulte que ses courbes de dispersion ne comptent que trois branches acoustiques et trois branches optiques. Mais la symétrie de son réseau cristallin impose qu'à  $\vec{q} = \vec{0}$ , le diamant ne présente qu'un seul mode triplement dégénéré actif en Raman (voir Figure II-6) [14].

Son spectre Raman présente donc une seule bande fine et très intense centrée à 1332  $\text{cm}^{-1}$  et présente une largeur à mi-hauteur de 1,65  $\text{cm}^{-1}$  qui permet d'évaluer la cristallinité du diamant [15]. De nombreux paramètres, outre une taille de domaine cristallin limitée, peuvent provoquer une modification des conditions de vibration du réseau, entraînant ainsi un déplacement ou un élargissement de la raie du diamant. Ces paramètres sont la température, la pression et la composition chimique (présence des impuretés).

Contrairement au silicium, les structures amorphes du diamant ne sont pas bien connues jusqu'à maintenant. Cependant, Nemanich et al. [16] ont établi la position théorique de la bande de ce matériau par analogie avec le silicium (il possède la même structure cristalline) dont les composés amorphes ou microcristallins ont été synthétisés. La position de la bande a été déterminée à 1225  $\text{cm}^{-1}$ .

### II-2-2-4 La lonsdaléite

Elle présente une seule bande centrée de 1315 à 1326  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est associée à une large bande de luminescence (Figure II-7). Cette raie est également observée à 1319  $\text{cm}^{-1}$  dans le diamant naturel après clivage, avec une très faible intensité par rapport à la raie principale diamant centrée à 1332  $\text{cm}^{-1}$  (Figure II-8). Cela suggère la formation de petites zones à structure hexagonale provoquée par les contraintes lors du clivage. La lonsdaléite a une symétrie  $D_{6h}$  dans lequel trois modes actifs en Raman sont prédits selon les éléments de symétrie  $A_{1g}$  et  $E_{2g}$ .

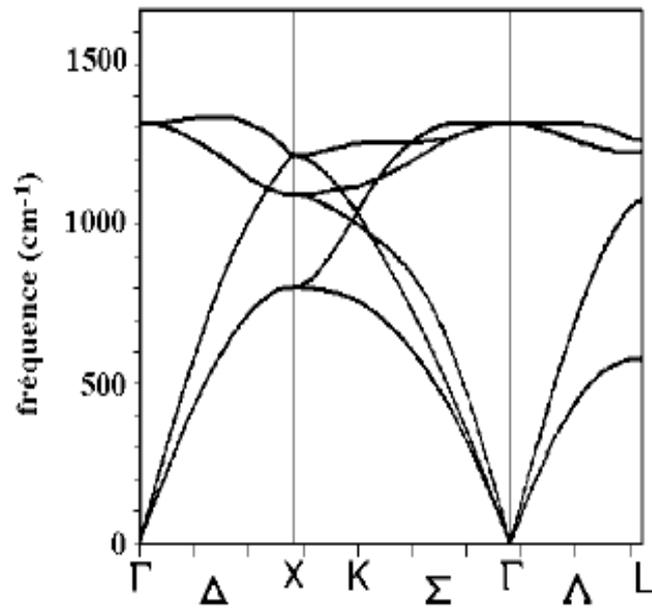


Figure II-6: Courbes de dispersion de phonons du diamant [14]

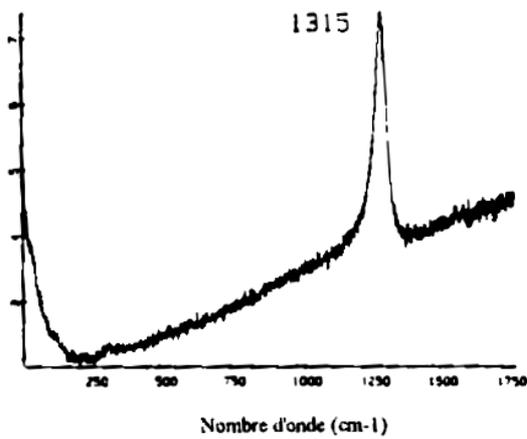


Figure II-7: Spectre Raman de la lonsdaleite [7]

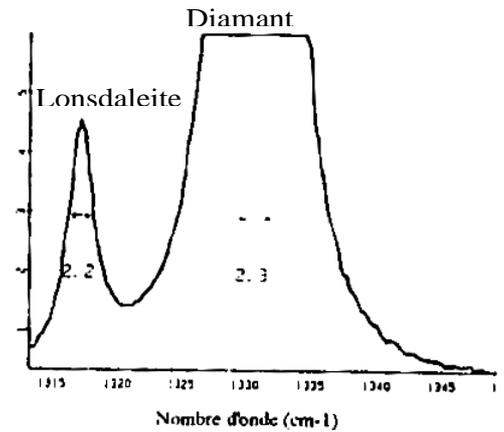


Figure II-8: Spectre Raman du diamant clivé [7]

Une bande doublement dégénérée correspond aux éléments de vibration selon les plans de structure hexagonale et une bande simple correspond aux vibrations perpendiculaires à ces plans [7]. La formation de la lonsdaleïte est attribuée aux défauts d'empilement selon les plans (111) [17,18,19,20,21,22] puisque elle était observée lors de la déformation du diamant par indentation [23]. Une bande à  $1326\text{ cm}^{-1}$  est observée dans les films du diamant CVD [17], elle est très intense dans les cristaux isolés [18].

### **II-2-2-5 Le carbone amorphe**

Les spectres Raman du carbone amorphe (hydrogéné ou non) présentent différentes formes en fonction des conditions de dépôts. Le a-C et certains a-C:H peuvent avoir une signature voisine du graphite microcristallin, mais généralement la bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$  est décalée vers des énergies plus faibles (entre  $1540$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) [24]. Le décalage de  $30\text{ cm}^{-1}$  est attribué à des déformations angulaires ou à la présence de carbone  $\text{sp}^3$  [25].

## **II-2-3 Applications aux cristaux et films de diamant**

### **II-2-3-1 Spectres Raman d'un cristal**

Pour des échantillons cristallins, les spectres Raman sont dus aux vibrations des atomes avec une longueur d'onde déterminée par la géométrie de diffusion et la conservation du vecteur d'onde. La longueur d'onde de la lumière incidente est grande par rapport à l'échelle des longueurs d'onde des phonons, nécessitant une sélection des vecteurs d'onde proches de zéro, c'est-à-dire des excitations vibrationnelles issues du centre de la zone de Brillouin. C'est pourquoi les spectres Raman d'un cristal représentent seulement le ou les modes de vibration du centre de la zone de Brillouin. La largeur de la raie Raman du premier ordre pour un cristal de dimension infinie est fonction de la durée de vie des phonons et de la fréquence du mode optique considéré [26]. En absence de défauts, la durée de vie est limitée par l'anharmonicité des vibrations du réseau qui provoque la décomposition des phonons optiques en phonons de plus faible énergie [27].

### **II-2-3-2 Spectres Raman d'un film polycristallin**

Le libre parcours moyen des phonons qui résulte de leur durée de vie limitée est généralement inférieur à  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Pour les films de grande pureté, constitués de grains de l'ordre de grandeur du micron, la diffusion aux joints de grains n'affecte pas de façon significative la durée de vie des phonons. Il en résulte que ce type de film présente une réponse spectrale de diffusion identique à celle du monocristal [6].

### **II-2-3-3 La phase diamant**

Le diamant présente une bande triplement dégénérée à  $1332,5 \text{ cm}^{-1}$  et présente une largeur à mi-hauteur de  $1,65 \text{ cm}^{-1}$ . On observe une bande de deuxième ordre vers  $2400 \text{ cm}^{-1}$  beaucoup moins intense. De nombreux paramètres, comme la taille du domaine cristallin, la température, la pression (et donc la présence de contraintes internes) et la composition isotopique ou chimique (impuretés), peuvent provoquer une modification des conditions de vibration du réseau, entraînant ainsi un déplacement ou un élargissement de la raie du diamant.

Plusieurs travaux ont présenté l'évolution de la largeur à mi-hauteur et du déplacement de la raie par rapport à la position du diamant naturel [28,29,30,31,32,33,34]. Cette évolution ne peut être due qu'à une taille réduite des domaines cristallins et à la présence de contraintes internes. En première approximation, la largeur de la raie est reliée à l'état de cristallisation et l'écart par rapport à sa position théorique donne des informations qualitatives sur l'état des contraintes internes. Un déplacement vers des nombres d'onde plus grands indique un état de contraintes en compression et inversement, un déplacement vers les nombres d'ondes plus faibles, un état de contraintes en tension. L'effet de la composition isotopique a été étudié par T.R. Anthony et al. [35,36]. Le pic du diamant se déplace de  $1332 \text{ cm}^{-1}$  vers  $1282 \text{ cm}^{-1}$  lorsque la concentration en carbone  $^{13}\text{C}$  évolue de 0 à 100%.

#### ***a- Effet de confinement de phonons***

Campbell et Fauchet [37], ont développé un modèle pour le silicium basé sur l'effet de la taille de cristallite (Modèle de confinement de phonons), pour expliquer le déplacement vers les nombres d'ondes bas et l'élargissement de la raie du silicium microcristallin. Ce modèle a été utilisé par différentes équipes (Legrice 1990 [38], Ager 1991[39], Gheerart 1992 [40]) pour l'application au cas du diamant. Cette application peut être réalisée directement car ces deux matériaux présentent une structure cristalline identique et des pentes de courbes de dispersion, extrapolées par des droites au niveau du centre de la zone de Brillouin, ne différant que de 2% dans le cas de contraintes homogènes et isotropes. Pour le silicium, la branche de dispersion de phonons décroît du centre de zone vers les bords de zone, il en résulte un déplacement vers les nombres d'ondes en même temps qu'un élargissement de la raie lorsque les tailles de domaines diminuent. Ces derniers sont tout à fait comparables aux domaines de cohérence définis en diffraction à partir du diagramme de Williamson et Hall [41]. Ils doivent être distingués des grains observés en Microscopie Electronique à Balayage, dont la taille est généralement supérieure à celle des domaines monocristallins. Plusieurs travaux ont évoqué le rapport entre les tailles de grains de diamant et les déplacements ou l'élargissement observés dans les spectres Raman. Cet aspect sera détaillé par la suite.

Cependant contrairement au silicium, la raie du diamant obtenue expérimentalement ne s'élargit pas de façon asymétrique conformément au modèle. C'est pourquoi J.W. Ager et *al.* [39] ont émis l'hypothèse que l'élargissement de la raie du diamant n'est pas dû seulement à l'effet de la taille des domaines cristallins mais peut également être dû aussi aux contraintes internes, plus particulièrement aux différences de contraintes entre grains et à leurs gradients selon l'épaisseur. Il en ressort que le modèle adapté par Y. M. Legrice [38] n'est pas confirmé pour le diamant et peut même donner une valeur erronée de la taille des domaines et des contraintes.

### **b- Effet des contraintes**

L'étude du déplacement ou l'élargissement des pics donne un ordre de grandeur des contraintes dans le diamant. Anastassakis [42,43] a développé une théorie permettant de relier la mécanique et les contraintes par Raman. On trouvera dans ses recherches expérimentales toutes les relations donnant la variation des fréquences des phonons optiques dans le diamant par l'effet des contraintes uniaxiales ou biaxiales statiques induites par une déformation selon une direction donnée. Il a remarqué que l'application d'une contrainte selon l'axe [001] ou [111] provoque un déplacement avec une décomposition de la raie de diamant s'expliquant par une levée de dégénérescence.

Mitra et al. [44] ont étudié également les déplacements en fréquence des signaux Raman de différents cristaux de structure type blende, wurtzite ou diamant sous l'effet d'une pression isostatique d'huile. Le déplacement de la raie du diamant y était mesuré de 0,28 cm<sup>-1</sup>/ Kbar vers les hautes fréquences. En 1985, Sharma et al. [45] confirment ces mesures en trouvant une valeur voisine de 3 cm<sup>-1</sup>/ GPa sous pression hydrostatique. Dans tous ces cas, les contraintes appliquées n'induisent pas d'élargissement de raies.

L'isotropie de contrainte est plutôt observée dans les films minces qui peuvent être assimilés à une structure fine de grains équiaxes alors qu'une anisotropie se développe dès qu'une structure colonnaire texturée se forme [46]. La levée de dégénérescence est attribuée à une hétérogénéité de contraintes à l'échelle du micron probablement associée aux défauts (les macles et les fautes d'empilement) dans le diamant CVD.

De manière générale, la contrainte résiduelle totale dans une couche mince se compose d'une part de la contrainte thermique dite aussi thermo-élastique et de la contrainte intrinsèque d'autre part.

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i$$

La contrainte thermique  $\sigma_{th}$  est liée à la différence de coefficients de dilatation de la couche  $\alpha_c$  et du substrat  $\alpha_s$ , et à la température de réalisation du dépôt  $T_d$ . D'après Liu *et al* [47]:

$$\sigma_{th} = \frac{(\alpha_s - \alpha_c)(T_d - T_{ambiante})}{1 - \nu_c} E_c$$

où  $E_c$  et  $\nu_c$  représentent respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de la couche.

Il faut bien reconnaître que ces grandeurs (surtout la seconde) sont très délicates à obtenir avec précision pour des couches minces. De plus, il est difficile de connaître la température exacte de la surface lors du dépôt. Les contraintes intrinsèques sont essentiellement liées à la microstructure, la morphologie et sont prépondérantes à faible épaisseur alors que les contraintes thermiques deviennent dominantes à forte épaisseur [48]. Le maximum de contraintes compressives est atteint lors de la coalescence. Lorsqu'on analyse la couche de diamant après refroidissement, on analyse donc la somme des deux contributions définies ci-dessus.

### ***c- Influence de la pression et de la température sur la raie diamant***

La compression isotrope du diamant induit un déplacement du pic Raman vers des fréquences plus élevées sans élargissement. Ce déplacement est linéaire en fonction de la pression. En revanche, une pression uniaxiale entraîne un élargissement à cause de la levée de la dégénérescence due à la perte de la symétrie cubique. Une compression selon l'axe  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$  entraîne la création d'un doublet et d'un singulet. Le singulet qui correspond à l'axe de l'application de la charge se déplace de façon plus importante [49]. La compression selon l'axe  $\langle 110 \rangle$  provoque la formation de trois singulets. Ces études ont nécessité l'utilisation de techniques de polarisation du faisceau incident pour mieux distinguer les différentes raies [50].

L'augmentation de la température provoque un déplacement du pic du diamant vers des fréquences plus faibles accompagné d'un élargissement. Ce phénomène devient vraiment significatif pour des températures de l'ordre de 250 C°. Cette évolution s'effectue de 1333 cm<sup>-1</sup> à la température de l'hélium liquide jusqu'à 1282 cm<sup>-1</sup> à 1500 C° avec une augmentation de la largeur à mi-hauteur de 1,7 à 10 cm<sup>-1</sup> [51,52,53]. Cet élargissement traduit l'anharmonicité relativement faible des segments de vibration.

**d- Evolution de l'intensité des raies Raman**

La réponse Raman d'un matériau est tout d'abord fonction de sa section efficace de diffusion. Wada et Solin [54] ont mesuré la section efficace de diffusion de divers matériaux dont le diamant et le graphite. L'intensité Raman diffusée par unité d'angle solide corrigée des effets de polarisation, peut être présentée par l'expression suivante :

$$I = \frac{I_0 S}{S + \alpha_1 + \alpha_2} [1 - \exp(-(S + \alpha_1 + \alpha_2)L)]$$

où S est la section efficace de diffusion, I<sub>0</sub> l'intensité du rayonnement incident, L l'épaisseur de la couche et α<sub>1</sub> et α<sub>2</sub> sont les coefficients d'absorption aux fréquences respectives des rayonnements incidents et diffusés. Cette expression ne tient compte que des caractéristiques du matériau étudié et évidemment pas de l'optique et du système de collection. L'intensité mesurée par le détecteur est une grandeur proportionnelle à cette valeur et on conçoit facilement que ceci limitera l'interprétation des intensités des pics pour des mesures effectuées avec le même montage sous des conditions bien définies. On peut dire que la spectroscopie Raman est donc une analyse de volume pour les matériaux transparents comme le diamant pur (α=0 et I=I<sub>0</sub>SL), alors que pour le graphite où la profondeur de pénétration est faible (voisine de 30 nm) devient une analyse de surface. La profondeur de pénétration du laser dépend donc de la nature du matériau s'il est transparent ou absorbant comme le montre la Figure II-9 .

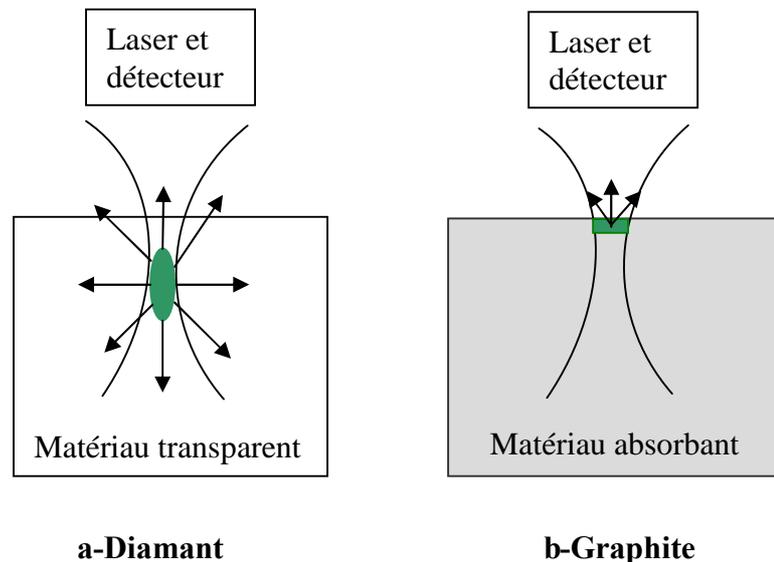


Figure II-9: Profondeur de pénétration du laser dans un matériau transparent et absorbant

### II-2-3-4 Les phases de carbone non diamant

Les spectres Raman de dépôts du diamant CVD déposés sur un substrat de Si peuvent présenter de nombreuses raies ou bandes correspondantes à des composés carbonés définies précédemment. Notons que la spectroscopie Raman présente un intérêt crucial pour des phases graphitiques présentes dans le dépôt du diamant en raison de leur grande sensibilité vis-à-vis de la diffusion Raman par rapport au diamant. En effet, cette différence de réponse résulte d'une section efficace de diffusion Raman plus importante pour le graphite que pour le diamant. N.Wada et S.A.Solin [54] ont effectué la mesure de la réponse Raman ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) du graphite par rapport au diamant avec une précision de 25% en étudiant la bande du graphite cristallin à  $1585 \text{ cm}^{-1}$  et la raie du diamant à  $1332 \text{ cm}^{-1}$ . Le rapport d'efficacité expérimental par unité de volume a été déterminé à environ 50 et s'explique par la différence d'absorption entre les deux matériaux. Cependant pour caractériser une concentration de phase hybridée  $sp^2$ , il serait préférable d'obtenir ce rapport en fonction du nombre d'atomes, qui, en tenant compte des densités, est alors de 75. Enfin, il devient égal à 100 lorsque l'on considère, cette fois, le nombre de liaisons covalentes.

De nombreux facteurs empêchent toutefois de déterminer le pourcentage de carbone en hybridation  $sp^2$  par mesures directes des aires des différentes bandes. Le premier est relatif à la forte absorption du graphite alors que le diamant est transparent. La profondeur de pénétration d'un rayonnement à  $514,5 \text{ nm}$  dans le graphite étant d'environ  $30 \text{ nm}$  et le rayonnement diffusé devant également ressortir du matériau sondé, l'analyse Raman ne se fait que sur une épaisseur de  $15 \text{ nm}$ . Il s'ensuit un effet important de la taille des domaines de graphite dans le mélange diamant-graphite sur le rapport des intensités étudiées. Shroder et al. [55] ont réalisé un modèle en considérant un mélange parfait de cristaux de forme cubique dont les faces sont parallèles à la surface de l'échantillon. Ils ont défini le rapport d'intensité suivant :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4 \cdot S_D}{3 \cdot S_G} \left[ \frac{P_D}{1 - P_D} \right] \cdot \left[ \frac{V_G}{V'_G} \right]$$

avec  $I_D$  et  $I_G$  intensités relatives du diamant et du graphite

$S_D$ ,  $S_G$  sections efficaces respectives du diamant et du graphite,

$P_D$  pourcentage atomique du diamant,

$V_G$  volume d'un cristal de graphite,

$V'_G$  volume sondé d'un cristal de graphite (sur une épaisseur de  $15 \text{ nm}$ ).

Le rapport  $4/3$  tient compte du nombre de liaisons pour chaque type d'hybridation du carbone.

Les résultats sont présentés sur la Figure II-10 et montrent que pour une taille de cristaux de 40  $\mu\text{m}$ , le spectre d'un composé diamant-graphite est dominé par la présence de la phase diamant et bien supérieur à celui du graphite. En revanche, pour des cristaux de 1  $\mu\text{m}$ , le pic du diamant ne devient important que lorsque son pourcentage est supérieur à 90%. Dans les couches minces de diamant, les domaines de graphite sont généralement beaucoup plus petits, ce qui amplifie le phénomène. Enfin, la présence du mode à 1355  $\text{cm}^{-1}$  (bande accompagnant souvent les phases graphitiques), de largeur importante, limite la détermination du pic du diamant. Par ailleurs, si le graphite se trouve localisé en surface des grains, il peut cacher la présence de la phase diamant.

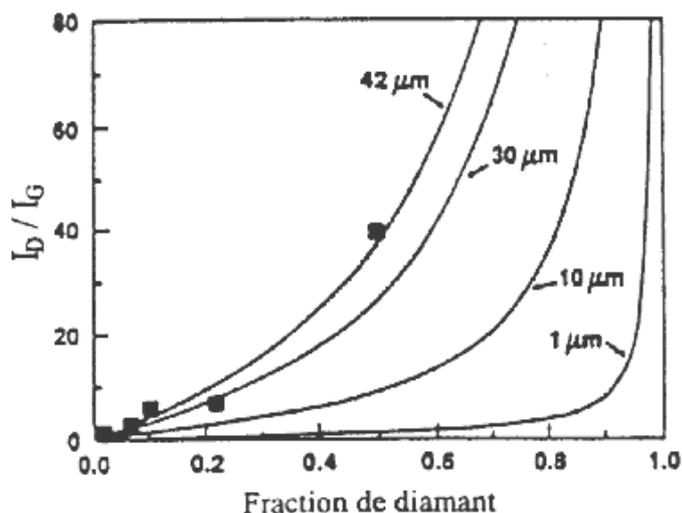


Figure II-10 : Rapport des intensités des pics ( $I_D / I_G$ ) dans un composite diamant-graphite pour différentes taille de grains diamant [55]

On peut noter que les phases de carbone  $\text{sp}^2$  au sein des films de diamant semblent différentes de la phase graphite. La bande caractéristique du graphite de symétrie  $E_{2g}$  est généralement déplacée vers des énergies plus faibles, ce qui est caractéristique de composés carbone amorphe a-C, et la bande située vers 1500  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à des composés type carbone amorphe hydrogéné a-C:H. Ces phases, bien que non stables au delà de 350-400  $^{\circ}\text{C}$ , sont synthétisées entre 500 et 1000  $^{\circ}\text{C}$ . Aussi, nous pouvons émettre l'hypothèse que les agrégats de ces phases sont présents de façon localisée dans les joints de grains et sont donc limités par une phase de diamant cristallisée. Pour une même configuration de mesure, Shroder et al.[55] ont montré que la bande vers 1580  $\text{cm}^{-1}$  du composé a-C présente une intensité absolue 30 fois supérieure à celle du graphite pyrolytique hautement orienté ou du graphite microcristallin. Ils ont attribué ce phénomène non pas à une augmentation de la section efficace Raman du composé a-C, mais à une augmentation du volume d'analyse; ce matériau étant moins absorbant.

De plus, les phases amorphes de carbone (a-C et a-C:H) présentent une largeur de bande interdite très proche de l'énergie du faisceau sonde (généralement fixée à 2,41 eV pour une longueur d'onde de 514,5 nm). Il peut donc y avoir un phénomène de résonance ou de pré-résonance qui augmente de façon importante la section efficace Raman de ces composés dans les couches minces de diamant.

### **II-2-3-5 Phénomène de la luminescence**

Dans un spectre inélastique, un signal de luminescence peut s'ajouter au spectre Raman, c'est le cas pour un grand nombre des dépôts de diamant CVD. Ces bandes sont dues à la désexcitation de niveaux électroniques suite à l'irradiation par le faisceau laser utilisé. Ces niveaux sont créés dans la bande interdite par des impuretés ou des défauts présents dans le diamant. Non seulement il est important de tenir compte de cette luminescence pour corriger la ligne de base du spectre Raman, mais aussi leur étude peut aussi apporter des informations supplémentaires. Les émissions ainsi produites ont lieu à des longueurs d'onde caractéristiques de ces défauts et sont généralement très larges.

Un spectre inélastique peut présenter à la fois des bandes issues de processus Raman et de luminescence. La distinction des raies Raman des raies de la luminescence est facilement réalisable. Pour cela il suffit d'effectuer deux spectres de l'échantillon en utilisant deux longueurs d'onde excitatrices différentes. Les bandes issues de l'effet Raman seront diffusées avec le même écart par rapport à la raie Rayleigh et les bandes de luminescence seront décalées avec un déplacement égal à la différence entre les longueurs d'onde utilisées. Par exemple la bande de luminescence à 1,681 eV particulièrement étudiée, comme nous le verrons dans la suite, se situe à  $2260 \text{ cm}^{-1}$  sur un spectre Raman en utilisant une longueur d'onde à 632,8 nm et elle se déplace vers  $5880 \text{ cm}^{-1}$  si on excite l'échantillon avec la longueur d'onde verte à 514,5 nm.

Le spectre de luminescence des dépôts de diamant peut être complexe, mais l'origine de la plupart des bandes a été identifiée et étudiée dans la littérature par cathodoluminescence. Les études de cathodoluminescence ont révélé la présence de nombreux défauts qui sont propres aux films de diamant élaborés par les différentes techniques CVD. Le phénomène de luminescence dans le diamant naturel a fait l'objet de quantité d'études dans plusieurs travaux. C'est pourquoi les émissions spécifiques du diamant en couches minces doivent être reliées plus particulièrement au processus de croissance du diamant CVD qu'à la présence d'impuretés chimiques.

## II-2-4 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. [56] et Stuart et al. [20] dans le cadre des dépôts de diamant CVD.

### II-2-4-1 Effet de la longueur d'onde excitatrice

En ce qui concerne l'effet de la longueur d'onde excitatrice, 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 la luminescence d'impuretés, est généralement plus important [56].

En y ajoutant les effets de résonance ou de pré-résonance, la réponse Raman de différentes phases constitutives d'un matériau polyphasé évoluera différemment en fonction de la longueur d'onde excitatrice, ce qui doit permettre de sonder préférentiellement une phase ou l'autre en se déplaçant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ramsteiner et Wagner [57] ont montré comment évoluent les spectres Raman d'une couche mince de carbone hydrogéné contenant des phases hybridées  $sp^2$  et  $sp^3$  lorsque la longueur d'onde excitatrice passe du rouge à l'ultraviolet (Figure II-11). La résolution spectrale varie donc de  $5\text{ cm}^{-1}$  pour l'énergie la plus basse (1,92 eV) à  $17\text{ cm}^{-1}$  pour la plus haute (3,54 eV). La Figure II-11 montre un glissement de la raie aux environs  $1500\text{ cm}^{-1}$  vers les hauts nombres d'onde lors de l'accroissement de l'énergie de la longueur d'onde de 2,18 eV jusqu'à 4,82 eV. Cette raie passe de  $1500\text{ cm}^{-1}$  (excitation à 2,18 eV) vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  (excitation à 3,54 eV) et reste à  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour une excitation à 4,82 eV. Le spectre Raman de la même couche recuite à  $600\text{ C}^\circ$  n'a pas connu de déplacement de la raie à  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Cela peut être expliqué par le fait que les couches recuites sont constituées seulement de carbone  $sp^2$  (sont structurellement très proches du graphite désordonné) et qui sont tout à fait comparables avec les résultats trouvés par Vidano *et al.* [58] sur les carbones prégraphitiques. Cette interprétation est compatible avec la largeur à mi-hauteur pour cet échantillon après recuit.

Le déplacement du pic situé à  $1500\text{ cm}^{-1}$  est dû à un effet de résonance de la liaison  $\pi$  dans les agrégats du carbone en utilisant des énergies proche de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Ces résultats confirment les modèles théoriques de Robertson et O'Reilly [59] qui supposent la présence des agrégats de carbone  $sp^2$  liés avec des sites du carbone  $sp^3$ .

Wagner et al. [60,61] ont réalisé des spectres Raman sur des couches polycristallines du diamant en utilisant différentes longueurs d'ondes. Le spectre Raman présenté sur la Figure II-12 montre une bande à  $1332\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la raie du diamant. L'augmentation de l'énergie des photons de la sonde réduit le fond de la luminescence. Donc l'utilisation des énergies supérieures à 3 eV est très intéressante pour caractériser les films du diamant tout en évitant le fond de la luminescence qui gêne l'interprétation de certains spectres. Le pic asymétrique vers  $2400\text{ cm}^{-1}$  est observé sur le spectre Raman obtenu avec l'excitation à 4,82 eV (Figure II-13). Il est attribué au pic du deuxième ordre de diamant.

Des mesures Raman [61] ont été effectuées sur un autre dépôt de diamant de qualité moyenne, son spectre est présenté sur la Figure II-14. En premier lieu la réponse du substrat du silicium à  $960\text{ cm}^{-1}$  et celle du pic à  $1550\text{ cm}^{-1}$  s'accroissent relativement avec l'augmentation de la longueur d'onde excitatrice. Ensuite un déplacement vers les nombres d'onde plus haut de la raie située à  $1550\text{ cm}^{-1}$  est obtenu. Il y a en fait deux manières distinctes d'expliquer la variation d'intensité relative des différentes raies constitutives des spectres. On peut d'abord supposer que l'on ne mesure que la variation de la section efficace de différents phases lorsque l'on change la longueur d'onde excitatrice. Cela veut dire qu'on exalte la réponse du diamant lors de l'analyse dans l'ultra-violet, l'énergie de la sonde se rapprochant du gap optique du diamant (5,45 eV). Des mesures antérieures sur le diamant naturel montrent qu'il n'y a pas d'exaltation par résonance de l'intensité de la raie diamant jusqu'à des énergies de 4,82 eV [31]. Ceci nous amène à la deuxième interprétation qui prend en compte la variation de l'épaisseur sondée en fonction de la longueur d'onde de l'analyse. Il est connu que la profondeur de la sonde pour le graphite est plus importante dans l'infra-rouge ou dans le visible que dans l'ultra-violet.

L'analyse des coefficients d'absorption de couches de carbone amorphe hydrogéné montre qu'il doit en être de même pour ce type de matériaux. On considère que la profondeur sondée est égale à  $1/2\alpha$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption. Il est évident que ce mécanisme peut expliquer l'exaltation du signal du diamant lorsque on rapproche d'une excitation dans l'ultra-violet. Toutefois, ce mécanisme n'est pas à lui seul responsable des phénomènes observés.

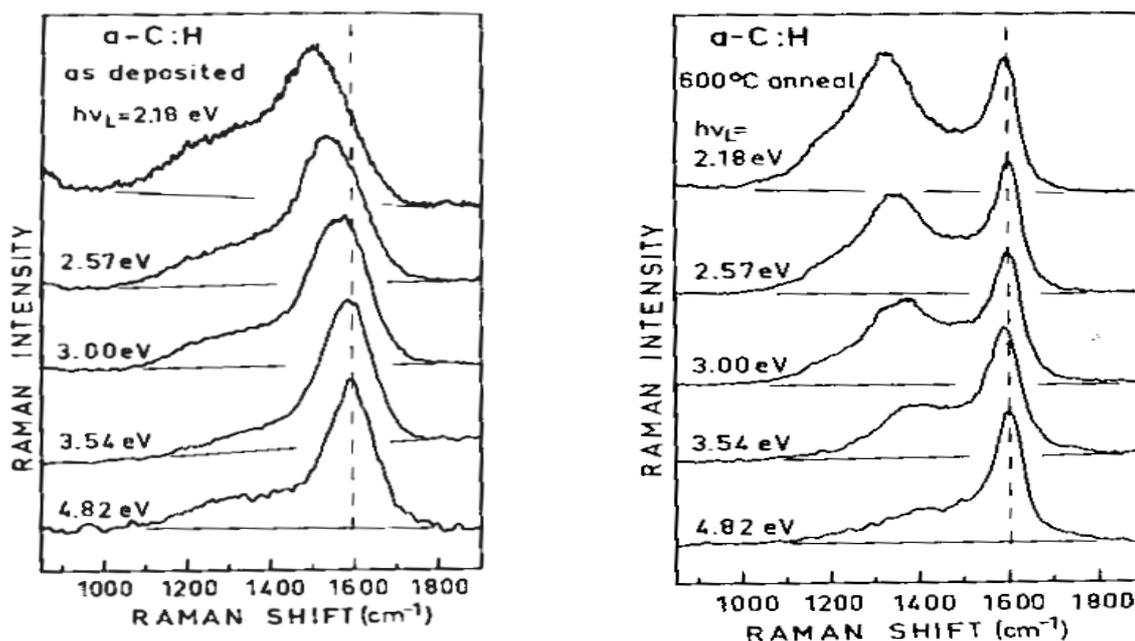


Figure II-11: Evolution des spectres Raman en fonction de la longueur d'onde excitatrice [57]:  
 a) Couche de carbone amorphe hydrogéné synthétisé dans une décharge radiofréquence de méthane.  
 b) Graphite microcristallin obtenu par recuit à 600 C° de la couche étudiée en (a)

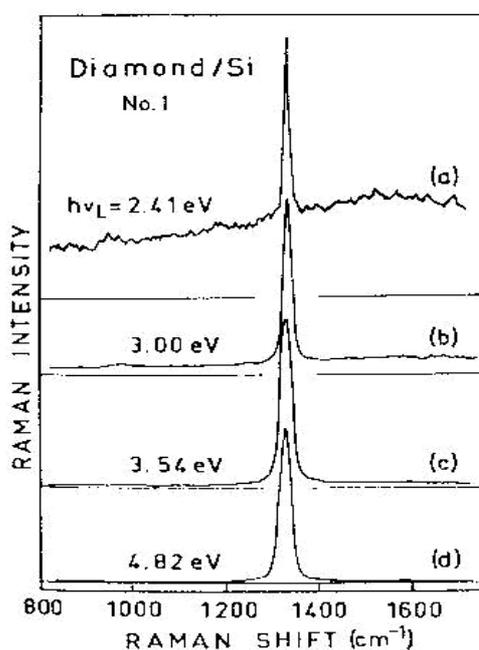


Figure II-12: Evolution des spectres Raman d'un film polycristallin de diamant en fonction de la longueur d'onde excitatrice [60]

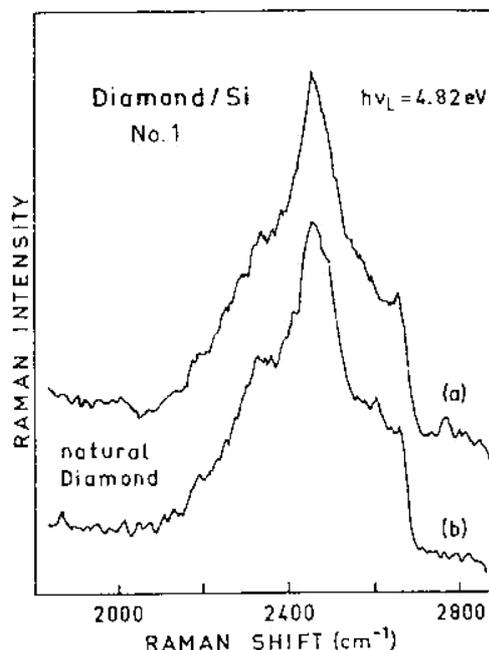


Figure II-13: Raie Raman du deuxième ordre  
 a) film polycristallin du diamant déposé sur Si  
 b) diamant naturel [60]

### II-2-4-2 Effet de la puissance laser

La puissance laser modifie 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 [67]. Néanmoins, comme l'ont indiqué Bachmann et al. [62], une densité de puissance trop élevée sur du diamant contenant des phases graphitiques (absorbant dans le visible), peut provoquer un échauffement local qui déplace les pics Raman relatifs à toutes phases diamant et non-diamant en peuplant les niveaux vibrationnels excités.

### II-2-4-3 Nature des faces cristallines

Stuart et al. [20] 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 entre les faces (100) et (111) au sein du même cristal. La décomposition de la raie asymétrique du diamant obtenue sur les deux faces, révèle l'apparition d'un nouveau pic en plus à  $1326 \text{ cm}^{-1}$  sur la face (111) par rapport à la face (100). Il est attribué à la présence du diamant hexagonal correspondant aux fautes d'empilement selon les plans (111) (Figure II-15).

Enfin, P.Bou et al. [56] 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.

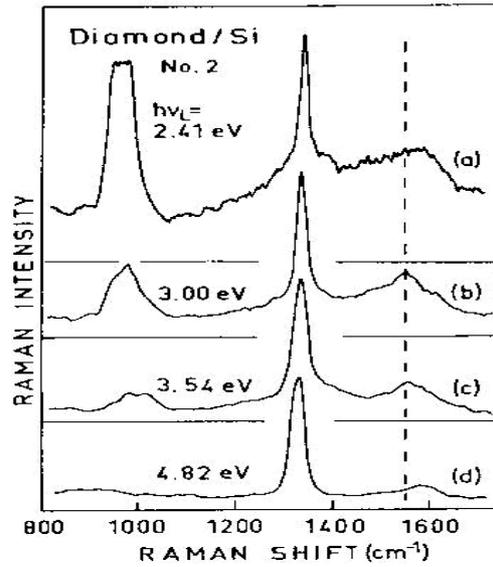


Figure II-14: Evolution des spectres Raman en fonction de la longueur d'onde excitatrice d'un film de diamant de qualité moyenne [60]

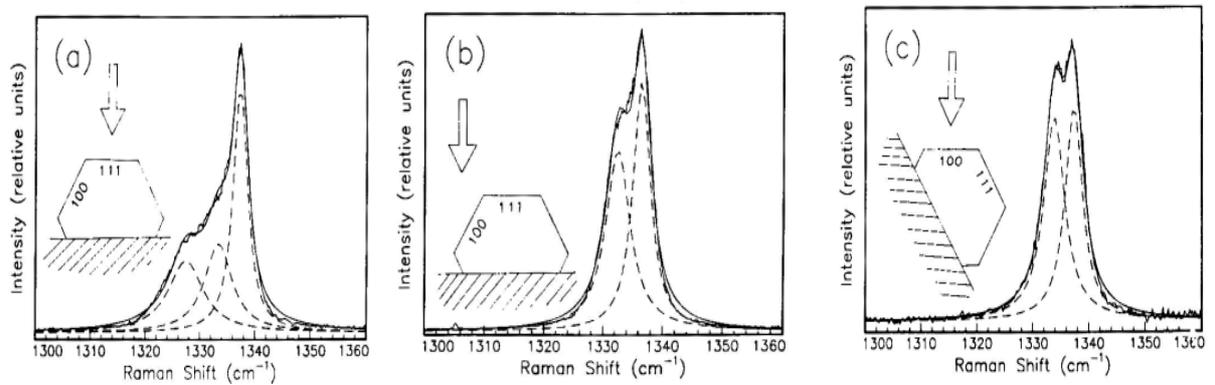


Figure II-15: Evolution des spectres Raman en fonction de différentes directions de la sonde [20]

## II-2-5 Informations obtenues à partir d'un spectre Raman de diamant

Les spectres Raman sont très sensibles à la symétrie des matériaux étudiés, en particulier à l'arrangement des atomes dans la maille cristalline. Une description exhaustive des signatures Raman des différentes formes et hybridation du carbone et d'autres composés susceptibles d'être présents comme les impuretés dans le diamant se révélerait longue et difficile compte tenu de leur diversité et des différentes énergies mises en jeu ainsi que le problème de la luminescence.

Le Tableau II-1 et la Figure II-16 résument les principales informations pouvant être extraites d'un spectre Raman, informations « chimiques » sur la nature des phases présentes et leur structure, informations « physiques » sur l'état de contrainte mécanique, l'état électrique, les gradients thermiques, etc.

Paramètre de la raie	Informations
Position	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nature de la liaison chimique</li> <li>• état de contrainte de la liaison chimique</li> </ul> <p>état de tension → déplacement de la raie vers les basses énergies                      état de compression → déplacement vers les hautes énergies</p>
Intensité	<ul style="list-style-type: none"> <li>• quantité de liaisons sondées (concentration d'une espèce dans le volume sondé)</li> <li>• section efficace de diffusion de la liaison (problèmes pour l'étude quantitative des concentrations)</li> </ul>
Largeur	<ul style="list-style-type: none"> <li>• qualité cristalline</li> </ul> <p>phase amorphe et/ou densité de défauts élevée (lacunes, substitutions)                      → largeur importante                      phase cristalline → pic (généralement) fin et étroit</p>
Polarisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• symétrie</li> <li>• structure</li> </ul>

Tableau II-1: Informations obtenues par spectroscopie Raman

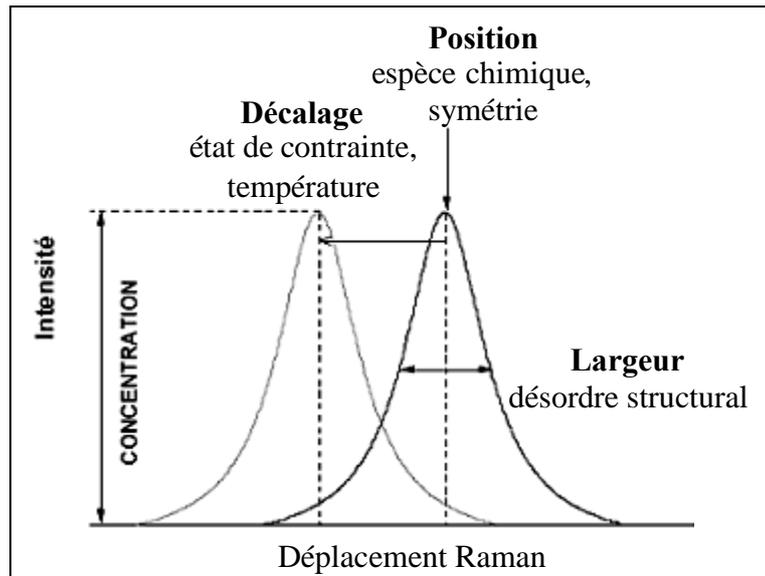


Figure II-16 : Informations apportées par une raie du spectre Raman

Un facteur de mérite (appelé aussi de pureté cristalline) représentatif de la qualité global du film, a été défini par Anger [63] de la façon suivante:

$$f_p (\%) = 100. \left( \frac{75.I_{\text{diamant}}}{75.I_{\text{diamant}} + I_{\text{graphite}}} \right)$$

Le coefficient 75 correspond au rapport des sections efficaces de diffusion Raman du graphite et du diamant, établi par une longueur d'onde de 514,5 nm par Solin et Randas [64]. Ce facteur de pureté cristalline constitue uniquement un critère de qualité, qui est une fonction monotone de la fraction de phases non diamant dans les films, mais ne saurait constituer une mesure de celle-ci, en raison des propriétés optiques différentes de la phase diamant et des phases  $sp^2$  (l'une est transparente et les autres absorbantes), et leur répartition dans les films du diamant.

D'après Mc Namara [65], pour une longueur d'onde de 514,5 nm, un film dont le spectre Raman est dominé par les bandes des phases non-diamant, peut cependant être composé à plus de 90 %.

Certains auteurs prennent en considération la luminescence, le facteur de mérite est donc défini comme suite :

$$R = \frac{I_{\text{diamant}}}{I_{\text{diamant}} + I_{\text{luminescence}} + \sum_K I_K}$$

avec  $\sum_K I_K$  la contribution de toutes les phases du carbone non diamant à  $1332 \text{ cm}^{-1}$ .

En effet, la luminescence est très sensible aux défauts structuraux, à l'épaisseur des films et la taille des cristaux. En plus, comme nous avons déjà mentionné précédemment [57,60,61], la pente de la luminescence évolue avec la longueur d'onde excitatrice (elle diminue dans le violet et augmente considérablement dans le rouge), ainsi l'intensité du signal Raman provenant des phases graphitiques et des phases du carbone amorphe varie avec le type du laser. Pour une excitation dans le rouge ce signal est exalté en raison des phénomènes de pré-résonance. Inversement, pour une excitation dans le bleu, le signal des phases amorphes diminue pour devenir indétectable dans l'ultraviolet. Il en résulte que ce facteur de mérite ne peut pas être un critère représentatif de la qualité de diamant.

## **II-3 Spectroscopie de photoluminescence**

### **II-3-1 Principe**

Un matériau est dit photoluminescent lorsqu'il est susceptible d'émettre des photons après avoir été excité par des photons incidents suffisamment énergétiques émis par une source extérieure. La Figure II-17 illustre les différents processus de la luminescence. La photoluminescence (PL) donne donc des informations sur les transitions vers les niveaux excités. La PL s'apparente à l'absorption (si on considère qu'il n'y a pas de pertes entre les niveaux d'énergie). Elle permet de faire des études sélectives, dans le sens où elle permet d'étudier spécifiquement la façon dont sont reliés le niveau excité de la transition détectée et les niveaux de plus haute énergie, contrairement à l'absorption où l'on observe simultanément toutes les transitions possibles pour une énergie de photon donnée.

L'observation de la recombinaison radiative des paires électrons-trous dans les semi-conducteurs nécessite d'abord l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$ . Cette absorption de photon fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création d'un trou dans la bande de valence. Les porteurs de charge perdent une partie de leur énergie (représentant approximativement l'excès de  $h\nu$  par rapport à  $E_g$ ) par thermalisation (création de phonons) qui ramène l'électron vers le bas de la bande de conduction et le trou vers le haut de la bande de valence. Ce processus de thermalisation est quasi instantané ( $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  seconde) et est donc beaucoup plus rapide que les processus de recombinaison [66]. La recombinaison de la paire électron-trou peut alors

suivre deux voies différentes: radiative ou non radiative. On définit le rendement quantique interne à partir de  $\frac{\tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}}$  où  $\tau_R^{-1}$  est la probabilité de recombinaison radiative des porteurs de charge et  $\tau_{NR}^{-1}$  est la probabilité de piégeage d'un porteur par un défaut ( $\tau$  représente la durée de vie des porteurs). La recombinaison radiative a lieu lorsque la probabilité  $\tau_R^{-1}$  est plus importante que la probabilité  $\tau_{NR}^{-1}$  de recombinaison non radiative.

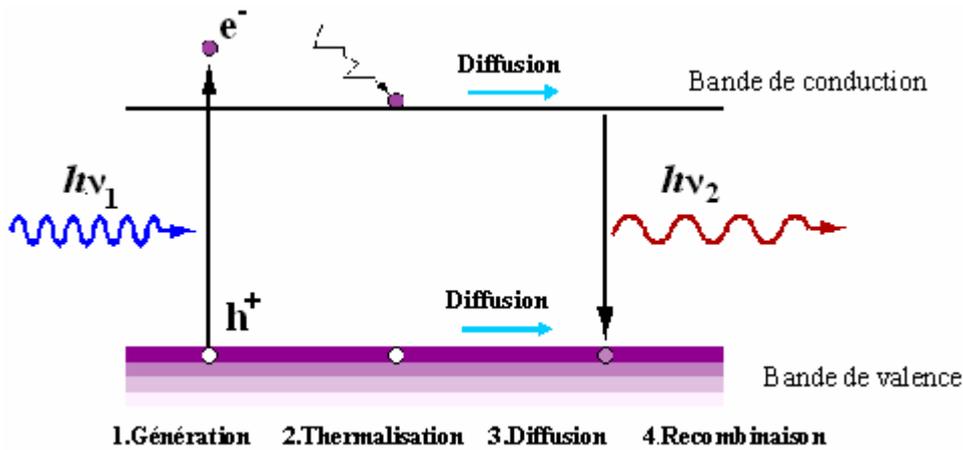


Figure II-17 : Processus de la photoluminescence

### II-3-2 Les principaux centres lumineux dans le diamant

L'analyse spectrale de la lumière émise par l'échantillon peut s'avérer très précieuse pour caractériser les semi-conducteurs en général. Par exemple pour beaucoup de semi-conducteurs à large bande interdite, des défauts générés lors de la croissance (joints de grains, macles, dislocations, défauts d'empilement, impuretés, défauts cristallographiques) limitent les effets radiatifs, et cette analyse fournit donc une information sur les défauts non radiatifs. Dans le cas du diamant, les spectres de luminescence permettent l'identification des niveaux donneurs et accepteurs peu profonds mis en jeu dans les recombinaisons des excitons liés.

Les dépôts de diamant peuvent donc être étudiés à partir de leurs spectres de luminescence, en particulier par la présence et la largeur des pics dus à la recombinaison de leurs excitons (luminescence intrinsèque), les positions et les intensités des pics et bandes impliquant un défaut (luminescence extrinsèque) et du rapport des intensités entre la luminescence intrinsèque et la luminescence extrinsèque. Les principaux centres lumineux dans le diamant sont :

### II-3-2-1 Les centres 5RL : (4,582- 4,407 eV)

Ce centre a été observé après irradiation de l'échantillon par des électrons. Il a été observé initialement par Wight [67] mais a été depuis très peu étudié. Son spectre de cathodoluminescence est caractérisé par une raie zéro phonon intense, située à 4,582 eV (270,60 nm) accompagné d'un épaulement s'étendant sur quelques centaines de meV d'où émergent deux autres raies zéro phonon à 4,390 eV (282,4 nm) et 4,407 eV (281,3 nm). L'ensemble du spectre provient d'un site possédant un état électronique triplet non dégénéré et un état électronique singulet caractérisé par un fort couplage électron-phonon avec un mode local privilégié et un faible couplage avec une série de modes plus ou moins délocalisés.

### II-3-2-2 Les centres GR1 : (1,673 eV)

Ces centres sont créés dans tous les types de diamant soit par des électrons de grande énergie, soit par des rayons  $\gamma$  ou des neutrons. Le système GR1 (General Radiation) est généralement attribué à une lacune neutre. L'étude de ce centre par cathodoluminescence et par photoluminescence révèle un spectre présentant deux raies zéro phonon, l'une à 1,673 eV (740,9 nm), intense, l'autre à 1,665 eV (744,4 nm), faible (Figure II-18) [68]. Collins [69] a montré que ces raies étudiées par cathodoluminescence présentent des structures qu'il a attribuées à des centres perturbés.

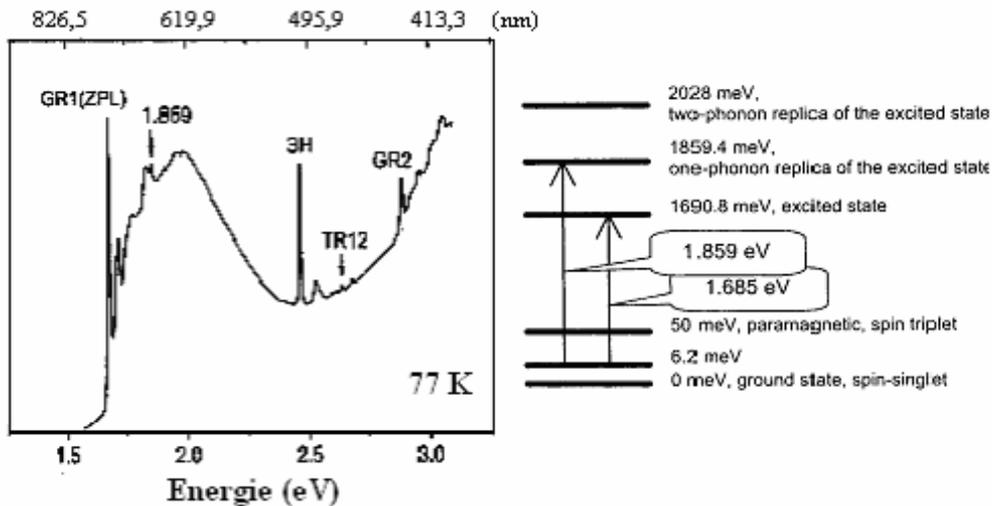


Figure II-18: Spectre d'absorption PL d'un film de diamant CVD irradié par des électrons (2 meV). Le spectre est enregistré à la température de l'azote liquide (LNT). Le schéma présentant le centre à 1,685 eV est montré sur la figure. Seules les transitions permises sont montrées avec des flèches [68].

L'absorption du centre GR1 est accompagnée par une large bande d'absorption d'une largeur de 2,4 eV, et une série des raies GR2-GR8 [70,71,72]. La position de ces raies est présentée sur le spectre PL pour le centre GR1 sur la Figure II- 19.

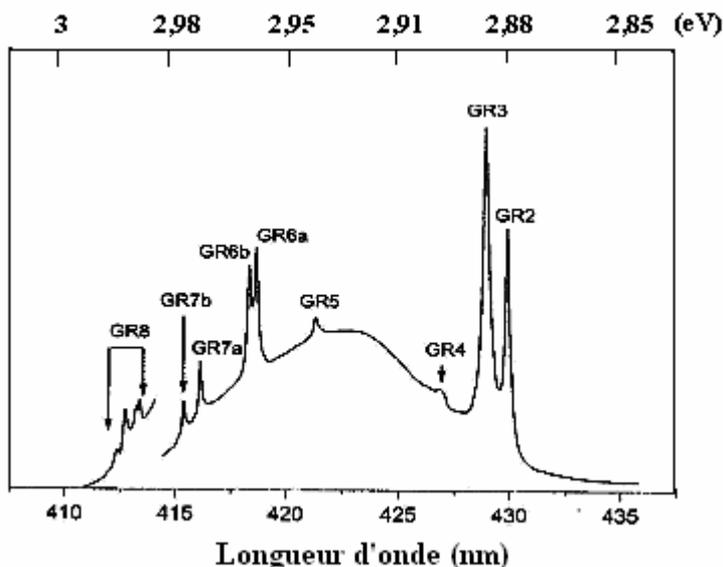


Figure II- 19 : Spectre PLE<sup>1</sup> du centre GR1 excité à LNT [70]

### II-3-2-3 La bande A : (2,9 eV)

C'est la bande autour de 2,9 eV (427,5 nm) la plus observée par cathodoluminescence dans le diamant. La Figure II- 20 montre des spectres typiques observés dans le diamant naturel type Ia et IIb et dans le diamant synthétique type IIb. L'émission du diamant synthétique est verte tandis que pour le diamant naturel (type Ia et IIb) présente deux nuances différentes de bleu [69].

Dean [73] suggère que cette bande provient de la recombinaison des paires donneur-accepteur. Dans ce modèle, l'électron et le trou se recombinent à partir des sites donneurs et accepteurs en libérant une luminescence dans le bleu. Cependant, dans le diamant synthétique l'énergie d'ionisation du centre donneur est proche de 1,7 eV alors qu'elle vaut de 4 eV selon le modèle de Dean. Ce modèle ne peut pas donc différencier un diamant naturel de type Ia et un autre de type IIb comme le montre la Figure II- 20. D'ailleurs Kawarada et al [74] ont observé des émissions de luminescence verte et bleue dans les films de diamant CVD élaborés dans des conditions identiques, à part une éventuelle contamination accidentelle par le bore qui est responsable de la luminescence verte. Le bore s'incorpore facilement selon les plans {111} du diamant synthétique et dans les cristaux peu dopés, l'azote reste l'impureté majoritaire selon les plans {100}.

<sup>1</sup> PLE (pour photoluminescence excitation): l'énergie de détection est fixée et c'est l'énergie d'excitation qui varie

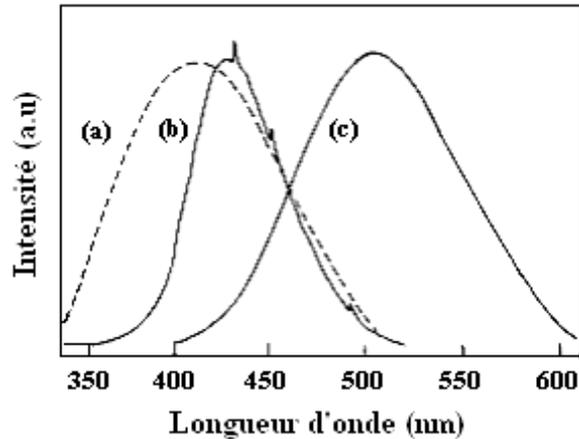


Figure II- 20 : Spectres de cathodoluminescence de la bande A réalisés à 77 K [69] :

- a : Diamant naturel type Ia
- b : Diamant naturel type Ib
- c : Diamant synthétique type Ib

Comme le montre la Figure II-21, les films de diamant fortement dopés au bore présente un spectre d'émission vert. En revanche, la large bande caractéristique de la luminescence bleue est observée essentiellement selon les plans {100}. Kawarada et al, suggèrent que la bande A provient d'une distorsion du réseau due aux impuretés, aux phases non diamant et aux défauts structuraux. Takeuchi et al. [75] proposent que les inclusions de carbone  $sp^2$  dans les joints de grains et les dislocations qui sont à l'origine de la bande A.

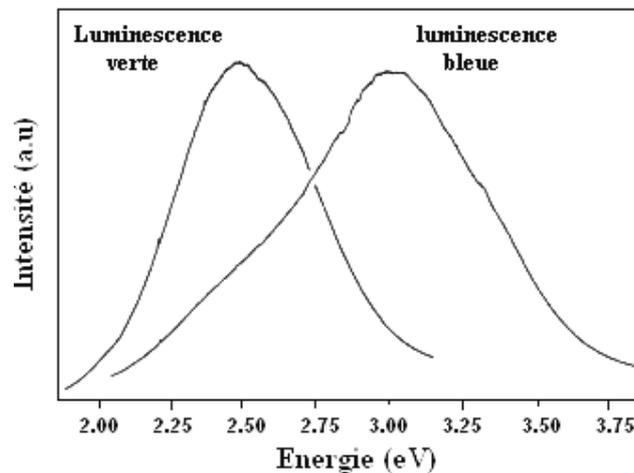


Figure II-21: Spectres de cathodoluminescence de la bande A réalisés sur deux régions différentes du diamant synthétique dopé bore. La luminescence verte est observée selon les plans {111} contenant une forte teneur en bore, et l'émission bleue provient des plans {100} présentant une faible teneur d'impuretés [74].

#### **II-3-2-4 Les centres N9 : (5,25 – 5,28 eV)**

Ces centres se produisent naturellement dans les diamants contenant de l'azote sous forme d'agrégats (centre B) dont l'intensité de la bande d'absorption est proportionnelle à la concentration en azote. Les centres N9 se composent de trois bandes très proches: 5,252, 5,262 et 5,277 eV respectivement 236, 235,6 et 234,9 nm. La plus intense est voisine de 5,26 eV (236nm). Les intensités relatives de ces composants dépendent de la température dans le spectre de luminescence, mais pas dans le spectre d'absorption, prouvant que le dédoublement est dans l'état excité. Trois modèles ont été proposés pour expliquer l'origine des centres N9. Le premier correspond à une transition électronique d'un atome d'azote incorporé dans des agrégats d'azote notés agrégats-B, le deuxième à une paire donneur-accepteur la plus proche dans un état de charge neutre et le troisième modèle est un atome de bore chargé négativement B<sup>-</sup> [69].

#### **II-3-2-5 Les centres N3 : (2,985 eV)**

Les centres N3 à 2,985 eV (415,2 nm) sont observés dans les diamants naturels type Ia contenant des agrégats d'azote (centres B). J. A. van Wyk [76] propose que les centres N3 consistent en trois atomes d'azote les plus proches voisins dans un plan {111} liés à une lacune.

#### **II-3-2-6 La bande 1,681 eV**

Cette bande est observée dans les dépôts de diamant CVD élaborés sur substrats de Si. Elle est attribuée aux centres complexes de silicium. L'origine de cette bande à 1,681 eV (738 nm) est due à l'incorporation de silicium dans le diamant pendant l'étape de croissance [69]. Elle a été longtemps confondue avec les centres GR1 vue la proximité de leurs énergies respectivement 1,681 eV et 1,673 eV. La FWHM du centre Si dans les films de diamant CVD peut changer de 0,8 à 35 meV et se déplacer en dessous de 1,681 eV [77,78]. Dans certains diamants CVD de qualité moins bonne, la bande du centre Si peut s'élargir (voir Figure II- 22) à cause de l'hétérogénéité dans la répartition des contraintes mécaniques dans les cristallites.

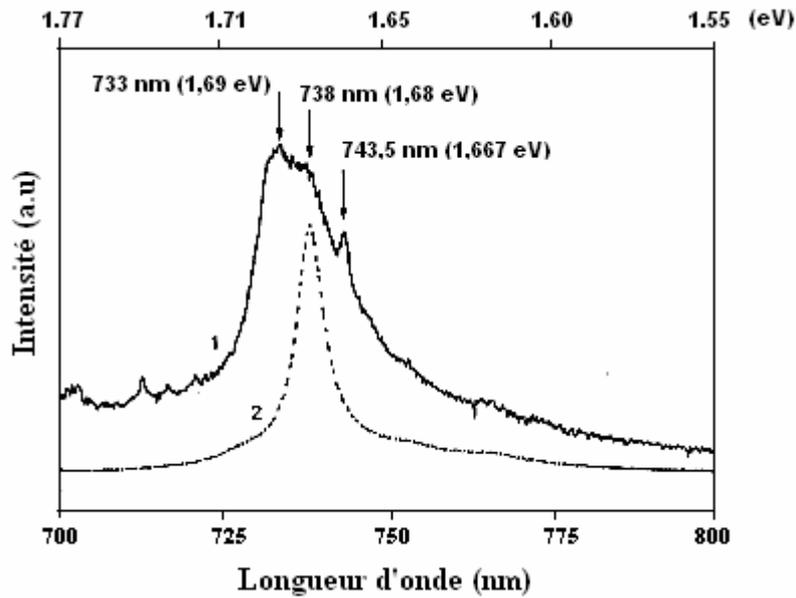


Figure II- 22 : Spectres PL du centre Si (738 nm) dans un film de diamant CVD réalisés à température ambiante [72]: 1- Sur des petits cristaux isolés de forme pentagonale  
2- Sur une large cristallite adjacente

### II-3-2-7 Les centres H3 et H4 : (2,463 et 2,499 eV)

Les centres H3 et H4 respectivement à 2,463 et 2,499 eV (503,2 et 496,0 nm) sont produits dans le diamant type Ia après radiation suivie d'un recuit en dessous de 550°C. Ils sont attribués à une lacune piégée par des atomes d'azote sous forme A ou B.

Le centre H3 correspond à une transition zéro phonon (ZPL). C'est un défaut qui est attribué à une lacune de carbone associé à deux azotes substitutionnels. L'intensité de ce centre est proportionnelle à la concentration du centre B. Ceci s'explique par le fait que les centres B d'azote favorisent la création des lacunes à la proximité des centres A [72].

### II-3-2-8 Les centres NV (1,945 eV)

Les centres NV, appelés aussi centres 637 nm ou 1,945 eV, sont des défauts naturellement présents dans le cristal de diamant. Ils peuvent aussi être créés artificiellement. Ils sont constitués (Figure II- 23) d'un atome d'azote en substitution d'un atome de carbone à côté d'une lacune, la direction N-V étant orientée sur l'axe  $[1/4, 1/4, 1/4]$  de la maille cristalline. Ils appartiennent au groupe de symétrie  $C_{3v}$ , tandis que celle du diamant est  $O_h$ . Cette association forme un système moléculaire fixe dans une matrice hôte. La substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote apporte un électron excédentaire non apparié, pouvant rester localisé sur ce défaut. Un tel système correspond au centre  $NV^-$ , chargé négativement et se comporte comme un **défaut paramagnétique** du fait de l'électron non apparié.

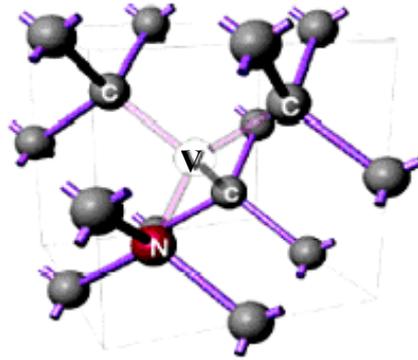


Figure II- 23 : Structure d'un centre NV à l'intérieur d'une maille de cristal de diamant

La structure électronique du centre NV a été établie de façon définitive après plusieurs années de polémiques. Il s'agit d'une transition électronique entre un état fondamental triplet de spin<sup>2</sup>, de symétrie <sup>3</sup>A, vers un état excité de symétrie <sup>3</sup>E. D'autres niveaux, de symétrie <sup>1</sup>E et <sup>1</sup>A, ont aussi été identifiés<sup>2</sup>. Leurs énergies sont 0,44 eV et 1,67 eV respectivement [72] (Figure II-24). Les transitions vers ces niveaux étant optiquement interdites, ils peuvent jouer le rôle d'états pièges [79].

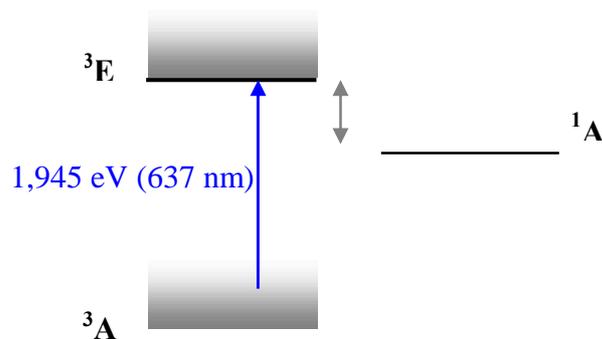


Figure II-24: Diagramme des niveaux du centre NV

<sup>2</sup> Les états fondamental et excité sont des états triplets, respectivement dénotés <sup>3</sup>A et <sup>3</sup>E dans la nomenclature associée à la symétrie cristalline C<sub>3v</sub>.

<sup>2</sup> <sup>1</sup>A et <sup>1</sup>E correspondent à des états singulets

## II-4 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

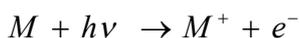
### II-4-1 Principe

#### II-4-1-1 L'effet photoélectrique

Le principe à la base de la spectroscopie XPS est l'effet photoélectrique, un des processus de l'interaction des photons avec les électrons atomiques, mis en évidence par Hertz (1887) et interprété par Einstein (1905). Si la majorité des photons X traversant un échantillon n'interagissent pas avec les atomes le constituant, une partie de ces photons est cependant absorbée selon la loi de Beer. Les observations importantes que l'on peut faire au cours de l'effet photoélectrique sont les suivantes :

- Existence d'un seuil (seuil photoélectrique) pour produire des électrons. La fréquence minimale pour produire le phénomène se situe dans le domaine de l'UV pour la plupart des matériaux.
- Le courant photoélectronique est proportionnel au flux lumineux c'est à dire au nombre de photons reçus.
- L'énergie des électrons mesurée par la méthode du champ retardateur est proportionnelle à l'énergie des photons. Elle est donnée par la formule d'Einstein  $1/2 m v^2 = h\nu - \Phi$  où  $\Phi$  est le potentiel de sortie (fonction de travail) du matériau considéré. Cette relation n'est valable que si l'électron n'a subi aucune diffusion inélastique (principe de conservation de l'énergie).

Considérons un matériau conducteur, l'électron le moins lié se trouve au niveau de Fermi. Il existe une barrière énergétique qui confine les électrons dans le solide appelée potentiel de sortie  $\Phi$ . Cette grandeur se traduit par l'écart énergétique entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Si toute l'énergie du photon est transmise à un électron situé sur le niveau de Fermi, cet électron pourra "sortir" du solide si son énergie soit supérieure à  $\Phi_s$ . En d'autres termes il n'y aura pas d'émission si  $h\nu - \Phi_s \leq 0$  d'où la notion de seuil à  $h\nu - \Phi_s = 0$ . Pour un matériau donné, caractérisé par son potentiel de sortie  $\Phi$ , il y aura émission photoélectronique lorsque le rayonnement incident aura une énergie au moins égale à  $\Phi_s$ . Pour une molécule, ceci pourrait se transcrire sous forme d'une équation rappelant le concept de première ionisation :



#### II-4-1-2 La photoémission

Lorsqu'un atome absorbe des rayons X, il passe d'un état initial supposé fondamental à N électrons à un état final à N-1 électrons, par éjection d'un électron d'énergie cinétique  $E_C$ . L'énergie de liaison  $E_L$  de l'électron au noyau est définie comme la différence d'énergie entre l'état final  $E_f(N-1)$  et l'état initial  $E_i(N)$ :  $E_L = E_f(N-1) - E_i(N)$ .

L'énergie cinétique et l'énergie de liaison de l'électron au noyau sont reliées par la formule :  $E_C + E_L + \Phi_S = h\nu$  avec  $h\nu$  l'énergie des photons X et  $\Phi_S$  le travail de sortie.  $h\nu$  étant connue, la mesure de  $E_C$  permet de déduire  $E_L$  et d'analyser la composition chimique de l'échantillon. Cette énergie de liaison correspond à la différence entre l'énergie totale de l'atome neutre  $A^\circ$  avec ces  $N$  électrons et l'énergie totale de l'atome  $A^+$  ionisé sur une couche atomique  $k$  avec  $(N-1)$  électrons. Toutes les orbitales dont l'énergie d'ionisation est inférieure à  $h\nu$  sont observables en XPS. Les photoélectrons sont alors séparés par un analyseur hémisphérique en fonction de leur énergie cinétique puis sont collectés par un détecteur. Les raies dont l'énergie de liaison est inférieure à 20 eV correspondent à des électrons provenant de la bande de valence alors qu'au dessus de 20 eV on aborde les niveaux de coeur. Tous les éléments à part l'hydrogène et l'hélium peuvent être détectés. Les atomes étant excités après émission des photoélectrons, présentent des lacunes. La désexcitation peut alors se faire par un émission caractéristique soit de photons X, soit d'électrons Auger, les derniers étant collectés en même temps que les photoélectrons.

L'épaisseur de matière sondée est déterminée par le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons, qui est lui-même fonction de  $E_C$  et donc de  $E_L$ . L'énergie cinétique des photoélectrons étant de 100-1200eV, une grande majorité (95%) des atomes émetteurs provient d'une épaisseur inférieure à  $3\lambda$ , de l'ordre de 2-10 nm. C'est pourquoi l'XPS est qualifiée de technique d'analyse de surface.

## II-4-2 Traitement quantitatif des spectres

L'intensité des raies principales dépend de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale considérée, de la position de l'atome émetteur et également des fonctions de transmission et de détection du spectromètre (qui dépendent de l'énergie des photoélectrons). La largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces raies dépend de la durée de vie de l'état ionisé (profil de nature lorentzienne) et de la largeur instrumentale (de nature gaussienne). Généralement, la largeur de la source X contribue majoritairement à celle des raies et celle de l'analyseur d'électrons est moindre. Les spectres sont traités en retirant le fond continu et les pics sont ajustés par une fonction contenant une composante gaussienne.

Les raies XPS sont symétriques pour la majorité des composés chimiques, leur profil est en général donné par une fonction gaussienne ou un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Une asymétrie du pic principal vers les énergies de liaison élevées apparaît pour certains composés. L'origine de cette asymétrie est différente selon la nature du composé chimique.

Dans le cas des métaux, l'asymétrie des pics XPS est due aux processus multiélectroniques dans lesquels, simultanément à l'émission de l'électron de coeur, se produit une excitation des électrons de conduction des états occupés vers les états inoccupés avec la création de paires électron-trou. Pour les composés isolants, ces processus multiélectroniques impliqueraient des transitions interbandes à travers leur bande interdite. Comme ces bandes sont larges, de l'ordre de plusieurs eV, ces excitations donnent naissance à des pics de perte nettement résolus du pic principal qui demeure alors symétrique. Les différents modes de vibration des liaisons chimiques peuvent aussi induire une asymétrie vers les hautes énergies de liaison.

En divisant la surface analysée en couches élémentaires de composition connue et en intégrant les intensités sur l'épaisseur sondée  $z$ , on peut obtenir l'aire du pic mesuré en XPS. En pratique, il est très difficile de mesurer une concentration absolue, mais on peut procéder par analyse quantitative relative soit à tous les éléments détectés, soit à un élément donné [80,81].

### **II-4-3 Décomposition des spectres XPS**

La décomposition des spectres XPS permettent de détecter la présence de carbone, d'oxygène, silicium et de l'azote (C 1s, O 1s, Si 2p et N 1s) sur la surface des dépôts de diamant CVD. Les raies principales peuvent présenter différentes composantes chimiques et des multiplets de spin. L'énergie des photoélectrons  $E_L$  est sensible à l'environnement chimique des atomes excités. Elle dépend de la capacité des électrons périphériques à écranter la charge positive créée par l'émission du photoélectron. En particulier, la relaxation extra-atomique due aux électrons des bandes de valence et de conduction contribue significativement au déplacement chimique (suivant la densité électronique et la polarisabilité des liaisons). Les principales composantes présentes sur un spectre XPS d'un dépôt de diamant CVD sont détaillées ci-dessous:

#### **II-4-3-1 Le carbone**

Les spectres XPS des couches de carbone nous donnent deux types d'information :

- la nature et la proportion des éléments présents dans la couche
- l'état d'hybridation des atomes de carbone.

Dans la littérature, l'étude de la position du pic 1s du carbone (noté pic C1s) permet de mesurer la proportion des hybridations  $sp^2$  et  $sp^3$  dans la couche. En général, la décomposition s'effectue en deux composantes principales: l'une correspondant aux liaisons  $sp^2$  et la seconde correspondant aux liaisons  $sp^3$ . Le rapport de leurs surfaces respectives donne la proportion des

hybridations dans la couche. Cependant, l'interprétation des spectres C 1s est très complexe en raison notamment de la proximité des énergies de liaison de cet élément. Par conséquent, cela nécessite un appareillage de mesure assez précis, doté d'une bonne résolution, de façon à distinguer de manière significative ces différentes formes. Ceci explique la diversité des résultats trouvés dans la littérature où l'interprétation de ces pics ne converge pas toujours.

L'énergie de liaison du carbone 1s est comprise entre 283,7 eV et 289,2 eV dans la plupart des travaux publiés. De nombreux auteurs attribuent l'existence du pic à 284,5 eV à du carbone graphitique (Base de données XPS [82], R. Bertoncello *et al* [83]) et d'autres à du carbone diamant (L. Vandenbulcke *et al* [84]). Selon Speranza et Laidani [85], dans les papiers les plus récents, on constate une bonne convergence pour l'énergie de liaison pour le graphite vers la valeur admise de  $284,3 \pm 0,2$  eV. Cependant, Demuyneck *et al.* [86] font remarquer que l'élément carbone donne une raie à 284,6 eV quelle que soit sa structure (graphitique, amorphe, diamant, ...).

Hunth *et al.* [87] quant à eux, trouvent une énergie du niveau 1 s du carbone comprise entre 284,4 et 284,7 eV suivant le degré d'oxydation de leurs couches de diamant. Ils montrent que cette énergie croît légèrement avec l'oxydation. Ainsi Chen *et al.* [88] indiquent une énergie voisine de 284,4 eV pour des couches fraîchement sorties du réacteur. Les travaux de Goeting *et al.* [89] montrent que les couches qui n'ont pas subi de traitement de plasma hydrogéné présentent un pic du carbone 1s plutôt à 284 eV et qu'il se déplace vers les énergies plus élevées à 284,5 eV lors de l'hydrogénation par la formation des liaisons C-H. Cela entraîne une modification de la courbure de bande, provoquant ainsi une augmentation de l'énergie de la liaison. Cependant, Shirafuji *et al* [90] ont obtenu des valeurs d'énergie de liaison du carbone plus importantes (286,3 eV). Ils expliquent ce décalage (+ 1 eV) par un phénomène d'adsorption partielle de l'oxygène à la surface du diamant (l'oxygène provenant du réacteur et de l'utilisation des gaz impurs).

Une revue des principaux résultats de caractérisation de surface (UPS, XPS, LEED, ...) de diamants a été réalisée récemment par Wilson *et al* [91]. Dans ce papier la grande inertie des surfaces hydrogénées est soulignée. Ces dernières années, la structure électronique des surfaces de diamant hydrogénées était un sujet de grand intérêt de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé par le fait que l'hydrogène modifie la structure électronique en surface et induit une affinité électronique négative (NEA) de la surface hydrogénée offrant ainsi des perspectives pour plusieurs applications (photocathodes, émetteurs d'électrons, diode Schottky, MESFET) [92]. Ces surfaces de diamant hydrogénées présentent une conduction de type p activée à température ambiante avec une concentration de trous d'environ  $10^{12}$ - $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. L'origine de cette conduction n'est pas très claire à l'heure actuelle. Des modèles proposent

que l'hydrogène de la sub-surface ou que la saturation des liaisons de surface par l'hydrogène induisent des niveaux accepteurs peu profonds qui fixent le niveau de Fermi au maximum de la bande de valence [93,94]. Il a été démontré que les films de diamant (non dopés ou dopés B) élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) présentent des couches de haute conductivité HCL (High-Conductivity layers) près de la surface [95,96,97,98]. Cette conduction de type p, disparaît après oxydation et réapparaît par exposition à un plasma d'hydrogène [99]. Landstrass et Ravi [98] ont proposé que l'origine de cette conductivité HCL soit la passivation des niveaux profonds via l'hydrogène incorporé près de la surface. Kawarada *et al* [94] suggèrent que les charges négatives sur la surface proviennent de la terminaison hydrogène induisant ainsi une couche d'accumulation de trous à la surface due à la courbure de la bande. Nishimori [100], dans une étude comparative entre des films de diamant terminés H et des films post O<sub>2</sub>, associe l'énergie comprise entre 284,2 et 284,3 eV au carbone dans un environnement hydrogéné de type C-H du diamant et celle située à 285,4 eV à un carbone dans un environnement carbone (C-C). D'ailleurs, l'influence de la terminaison de surface sur les propriétés électrochimiques des dépôts de diamant a été mise en évidence par différents groupes [101,102,103]. L'évolution de la nature de la surface des dépôts de diamant suivant qu'elle est terminée H ou terminée O, provoque un déplacement du pic C1s du diamant.

Merel *et al.* [104] ont réalisé une étude comparative entre le diamant naturel, du graphite et du carbone amorphe (DLC) (voir Figure II- 25). La décomposition du pic C1s pour les films de DLC présentée sur la Figure II- 26, a permis d'estimer la proportion du carbone sp<sup>3</sup> et sp<sup>2</sup>. Ils ont associé l'énergie de liaison à 284,4 eV à la liaison sp<sup>2</sup> de type C=C du graphite et l'énergie située vers 285,2 eV à la liaison sp<sup>3</sup> de type C-C du diamant. Les mêmes résultats ont été trouvés par Wilson *et al.* [91] pour des dépôts de diamant polycristallins dopés au bore. La Figure II- 26 montre que la proportion du carbone sp<sup>3</sup> augmente avec l'augmentation de la puissance du laser utilisé. On note une augmentation allant de 33% à 60 % quand on change la puissance du laser de 0,9.10<sup>8</sup> à 7,1.10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup>. Ce fait rejoint les tendances générales où les DLC présentent des meilleures propriétés quand ils sont déposés à des puissances laser importantes [105].

Bouamrane [106] attribue l'énergie de liaison à 285 eV à la forme du carbone lié avec un hydrocarbure C-CH<sub>x</sub> et celle à 284,5 eV à la liaison sp<sup>3</sup> à la fois de type C-C (diamant) et de type C-H.

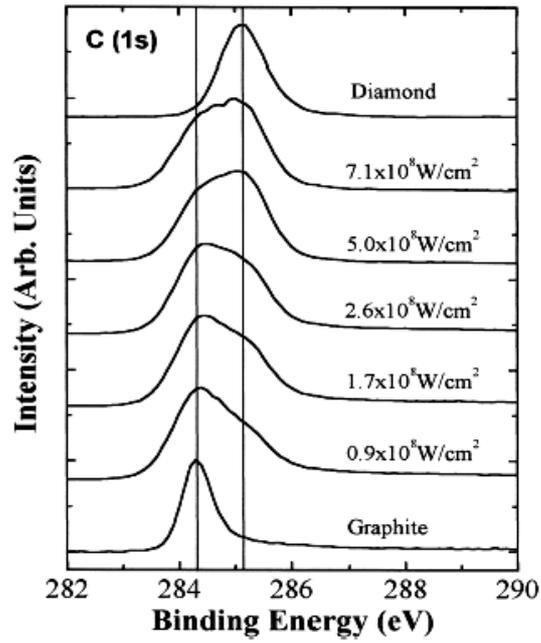


Figure II- 25 : Evolution des énergies de liaison du pic de carbone 1s pour le graphite, film de diamant PECVD et films DLC obtenus à différentes intensités de laser [104].

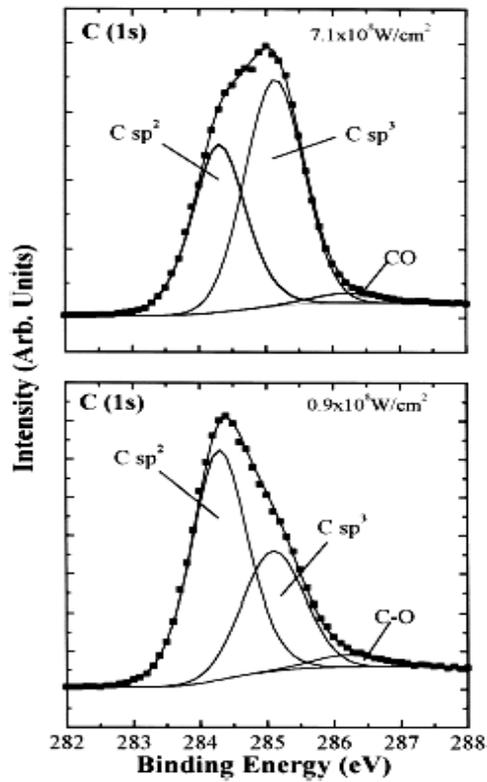


Figure II- 26: Décomposition du pic XPS de carbone C 1s d'un film DLC déposé à  $7,1 \cdot 10^8$  et  $0,9 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$  [104].

L'interprétation du pic à 286,5 eV est là encore difficile. En effet, on l'attribue généralement à un atome de carbone lié une seule fois à un atome d'oxygène -C-O- et / ou -C-O-C- [38-40]. Par ailleurs, le pic à 288,7 eV, étant donné qu'on se déplace vers les hautes énergies, traduit le fait que l'atome de carbone est lié à des éléments de plus en plus électronégatifs. Ce pic représente des atomes de carbone liés doublement à des atomes d'oxygène -C=O [86]. Ces liaisons peuvent se présenter sous les formes cétone, carbonyle ou carboxylique.

L'énergie de liaison située à 283,4 eV correspond à la forme du carbone dans un environnement silicium. Différents travaux l'attribuent aux carbures de silicium C-Si. Demuynck et al.[107] ont réalisé une étude par XPS in situ des dépôt de diamant CVD sur silicium (111). La Figure II-27 représente l'évolution du pic du carbone C 1s avec le temps cumulé de dépôt. Après l'étape de carburation, le spectre A présente un pic très large (FWHM = 2,4 eV) centré autour de 283-283,5 eV. Compte tenu de la couche d'oxyde formée pendant la première phase, ils attribuent ce pic aux carbones en interaction avec le support (C-Si). Ils stipulent que ce carbure, préparé à basse température (400 °C) est partiellement oxydé et ne semble pas structuré (amorphe). Ils ajoutent que l'hypothèse d'une autre forme du carbone est écartée car aussi bien le carbone amorphe que le carbone élémentaire sortent à des énergies plus élevées.

Le premier dépôt (B) induit une sensible modification dans le spectre. Deux contributions apparaissent : La première largement dominante à 283, 2 eV peut être attribuée à un carbone dans un environnement silicium. La deuxième située à 284, 6 eV à du carbone de type  $sp^3$  plutôt que de carbone  $sp^2$  puisque l'analyse ELS confirme l'absence de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Ces deux contributions évoluent peu jusqu'à 80 min. Après 80 min, la contribution diamant (284,6 eV) croît aux dépens du carbure pour devenir majoritaire. Le carbure, lui, devient indétectable après 20 h de dépôt. Cette étude a permis de mettre en évidence l'étape de formation d'un carbure, de la germination et de la croissance du diamant.

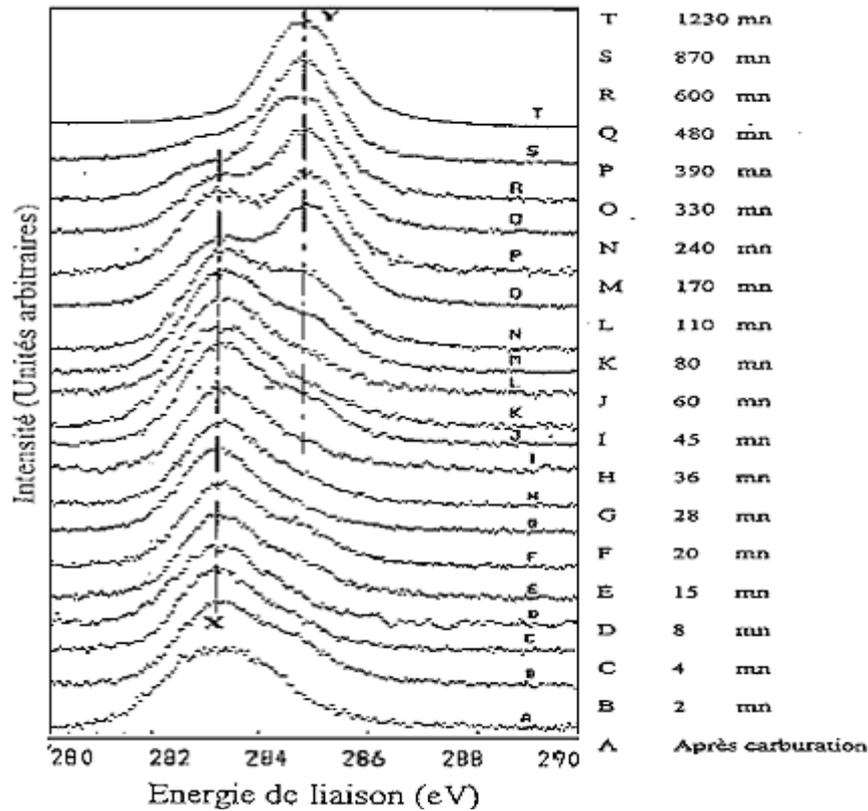


Figure II-27: Evolution du pic C1s en fonction du temps de synthèse d'un dépôt de diamant CVD sur Si (111) [107]

### II-4-3-2 Le silicium

Le spectre du Si 2p se décompose en deux contributions principales. La première contribution à 99,4 eV peut être attribuée au silicium. Son intensité relative par rapport à la réponse totale de Si 2p diminue avec le taux de recouvrement de sa surface. Il faut prendre compte que les états 2p ( $3/2$ ) et 2p ( $1/2$ ) sont séparés de 0,6 eV et que le rapport entre les deux surfaces des pics est de 0,5096 pour une anode en magnésium (J. H. Scofield). La seconde contribution centrée au voisinage de 102 eV correspond à un oxyde de silicium sur la surface du substrat. La présence d'un tel oxyde natif est inévitable dès lors que le substrat est exposé à l'air. Les décompositions spectrales confirment l'apparition d'un pic vers 101,4 eV. Ce pic peut être attribué à un silicium dans environnement carbone (SiC). En effet, cette énergie de liaison se situe à une valeur intermédiaire de celle de SiO<sub>2</sub> et de celle de Si (99,4 eV). Les travaux de Demuyneck et al [107] montrent l'évolution du pic de silicium Si 2p avec le temps de croissance présentée sur la Figure II-28. Le spectre initial (A) après la carburation, présente deux contributions : La principale à 99,8 eV correspond au silicium métallique et une autre à 103,6 eV de haute énergie (+ 4eV) est une nette signature de l'oxyde SiO<sub>2</sub>. Ils notent également une autre contribution vers 102,7 eV liée à des oxydes de silicium sous stoechiométriques SiO<sub>x</sub> avec 0 < x < 2. La Figure II-28 montre que de 2 à 80 min, il y a une nouvelle structure située vers

101,5 eV dont l'intensité semble augmenter mais très faiblement. La réduction de l'oxyde ne permet plus d'observer SiO<sub>2</sub>. L'énergie de cette contribution (101,5 eV) indique qu'il s'agit du pic du silicium dans environnement carbone (SiC). Ce pic devient prépondérant après 300 min aux dépens de la contribution du silicium métallique qui finit par disparaître.

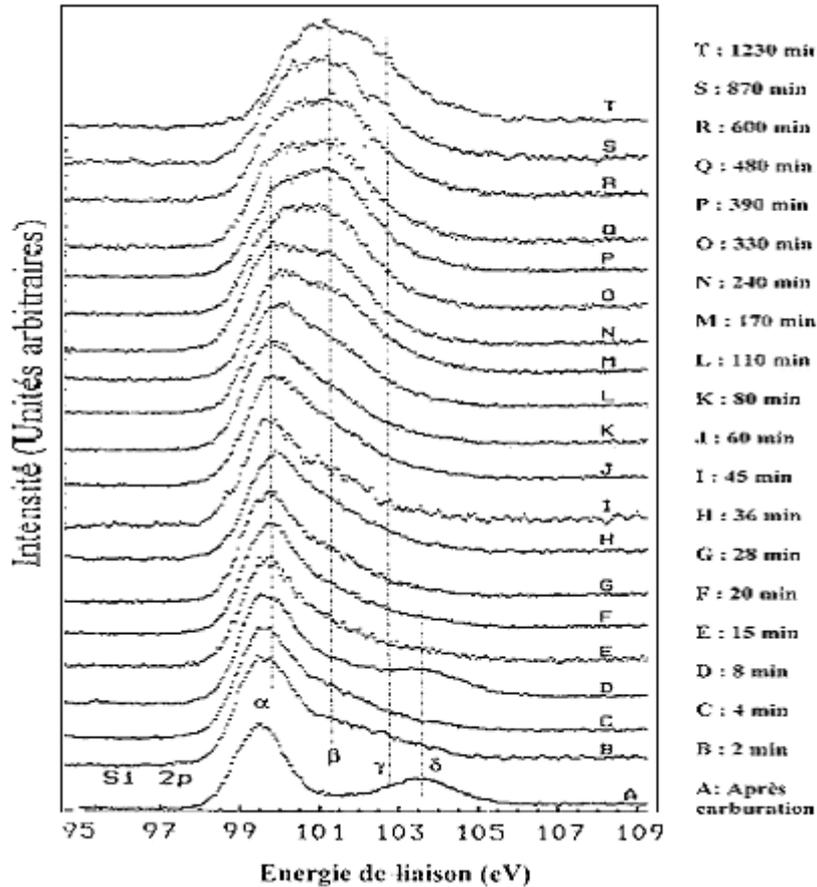


Figure II-28: Evolution du pic Si 2p en fonction du temps de synthèse d'un dépôt de diamant CVD sur Si (111) [107]

### II-4-3-3 L'oxygène

Le pic observé au voisinage de 532 eV est attribué à l'énergie au seuil 1s de l'oxygène. La position de ce pic varie très légèrement en fonction de l'échantillon. La présence de l'oxygène dans les dépôts de diamant s'explique par une contamination par O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O à la sortie ou pendant la mise en l'air du réacteur. La décomposition du spectre élémentaire de l'oxygène permet d'identifier, en générale, trois composantes: une à 531,4 eV correspond à la liaison O-C, une autre vers 532,5 eV attribuée à la liaison O-H et une troisième vers 533,3 eV qui est caractéristique de la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) adsorbée à la surface.

Kuo et al [108] expliquent que le taux d'oxygène à la surface du diamant [O]/[C] peut servir à définir un facteur lié à la qualité du matériau. Ils stipulent, dans une étude comparative entre du diamant de bonne qualité cristalline et du carbone vitreux poli, que le taux de [O]/[C] est plus élevé sur ces derniers. Ils trouvent 3 % dans le diamant brut contre 14 % dans du carbone vitreux (graphitique).

Selon Lawrence et Don [109], la surface des films de diamant CVD est typiquement terminée par des atomes d'hydrogène. Cependant, les résultats XPS indiquent que la concentration en oxygène O sur la surface des films nanocristallins de diamant CVD est voisine de 9,83%, ce qui implique que les liaisons pendantes des atomes de carbone  $sp^3$  (C-C) sur la surface sont occupées, non seulement par des atomes d'hydrogène, mais également par quelques atomes d'oxygène, et donc l'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène peut exister simultanément à la surface.

T. Xu *et al* [110] ont étudié l'influence de l'azote sur les propriétés de la surface de diamant élaboré dans un plasma riche en oxygène. Ils ont réalisés des spectres XPS (Figure II-29) sur un film de diamant CVD déposé avec un mélange acétylène/hydrogène (16:84 vol %) et un autre ayant subi une implantation de l'azote ( $10^{17}$  ions.  $cm^{-2}$ ). La Figure II-29a montre un seul pic de l'oxygène O 1s centré à 532,8 eV qui peut être attribué selon S.C. Ng *et al.* à la liaison C-O. Par contre le spectre XPS pour le film implanté, montre un changement dans l'allure de spectre. Le pic O 1s est asymétrique et présente trois composantes : la première se situe à 529,6 eV correspond à l'oxygène adsorbé à la surface, la deuxième est voisine de 531,5 eV associée à la liaison C=O et la troisième est typique de la molécule d'eau adsorbée (534,9 eV ). T. Xu *et al.* [110] montrent que l'implantation ionique par l'azote provoque un changement de l'état chimique à la surface de film de diamant nanocristallin. Les liaisons C-H et C-O à la surface des films n'ayant pas subi une implantation ont été cassées par les ions de l'azote fortement énergiques. L'hydrogène et l'oxygène sont désorbés de la surface de diamant et créent des sites inoccupés. Cela provoque un changement de la surface du film d'un état stable et inerte à un état actif et insaturé.

Ces atomes de carbone chimiquement insaturés ont des liaisons libres, qui peuvent être saturées par la sorption chimique des atomes étrangers, ou peuvent réagir avec d'autres atomes pour former des groupes fonctionnels. Quand les films implantés sont exposés à une atmosphère ambiante, les liaisons peuvent être rapidement occupés par des O-H, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O et les atomes présents dans l'air. Ainsi, la surface de films de diamant nanocristallins après une forte implantation par l'azote a été complètement couverte par une couche contenant des groupes oxygénés, ce qui provoque une augmentation de la concentration et un changement de l'état chimique de l'oxygène à la surface.

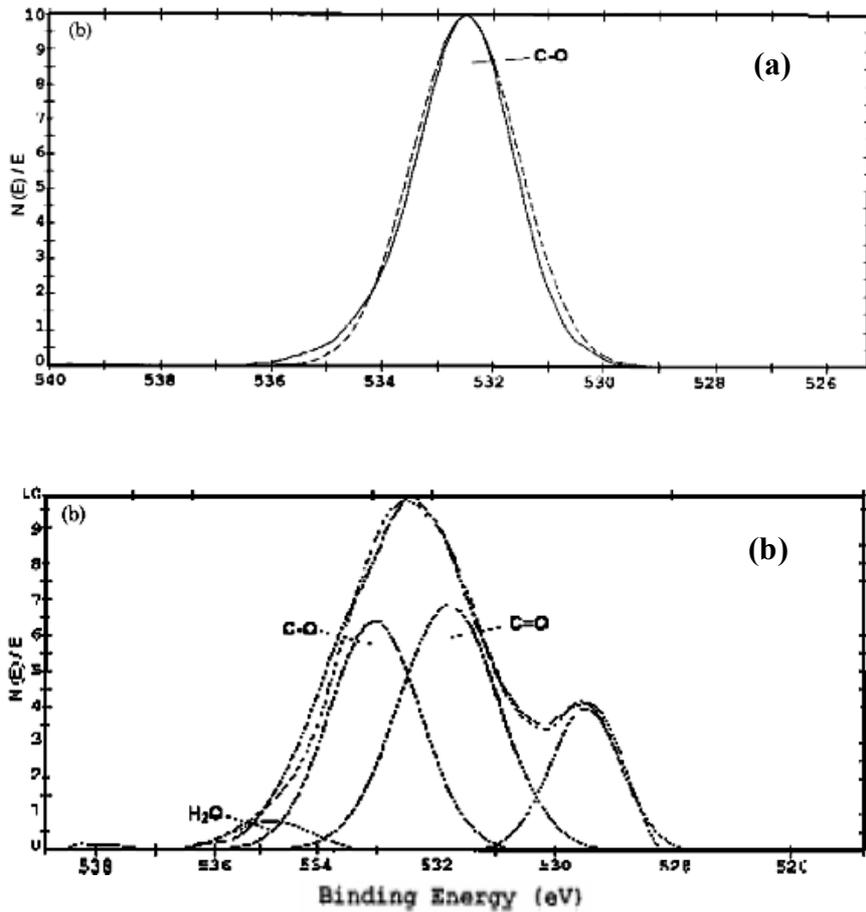


Figure II- 29: Spectre XPS de l'oxygène 1s pour deux films de diamant [110] :  
 a) : avant l'implantation de l'azote  
 b) : après l'implantation de l'azote

#### II-4-3-4 L'azote

De façon générale, on note l'apparition des pics sur certains spectres dans le domaine d'énergie où sont attendus ceux relatifs à l'azote. Il s'agit des pics qui apparaissent vers 397 eV et au voisinage de 407 eV. Les différentes liaisons et leurs énergies sont résumées dans le Tableau II- 2:

Environnement chimique	Energie de liaison (eV)	Références
N-C	399-400	[111]
N-C	398	[112]
-C≡N	398,2	[113]
N=C	400	[90]
N=N	400	[114]
N-O (NO <sub>2</sub> )	402	[90]
N-O (NO <sub>3</sub> )	407	[111]

Tableau II- 2: Energies de liaison du pic d'azote 1s pour différentes liaisons

Kusunoki *et al.* [115] ont étudié la nitruration d'un film de diamant. Les spectres XPS de carbone C 1s et de l'azote N 1s ont été enregistrés pendant la nitruration et après un recuit sous vide. La décomposition du spectre de l'azote a permis d'identifier trois composantes. La composante N 1s à ~398,6 eV et la composante C 1s voisine de 287,8 eV sont attribuées aux nitrures de carbone telles que CN<sub>x</sub>, par exemple, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ils remarquent la présence d'une composante vers 401eV chargée positivement par rapport à celle à 400 eV qui est neutre.

Ce qui permet le transfert des électrons vers la surface et entraîne une modification de la courbure de bande, provoquant ainsi un décalage de l'énergie de la liaison de carbone C 1s du diamant vers une énergie de liaison plus élevée ~285,6 eV. La troisième composante est voisine de 402,9 eV. Elle est associée à la molécule N<sub>2</sub> adsorbée à la surface du diamant d'après C. Palacio *et al* [116]. mais cette bande ne disparaît pas après un recuit à 600 °C. D'autres auteurs (J. Q. Zhang *et al* [117] et J. Hong *et al* [118]) ont attribué cette composante à une contamination par l'oxygène. Gouzman *et al* [113] l'ont associé à la liaison -N-N-.

## II-5 Conclusion

La finalité de ce chapitre était la réalisation d'une synthèse bibliographique concernant les techniques spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des dépôts de diamant CVD, qui est la base de ce travail expérimental et à laquelle nous feront appel pour l'interprétation de nos résultats de caractérisation par la suite de ce travail.

Le volume très important et croissant de travaux relatifs à la caractérisation chimique du diamant CVD, présente l'avantage d'être une source inépuisable d'informations pouvant répondre à la plupart des problèmes rencontrés lors de cette étude. Ce volume considérable d'informations constitue cependant un handicap puisque aucune synthèse bibliographique ne

pourra être parfaitement exhaustive, et pour chaque problème particulier on pourra généralement trouver plusieurs explications qui s'opposent.

Dans ce contexte, nous avons mené une description exhaustive des différentes signatures Raman et XPS et des principaux centres lumineux susceptibles d'être rencontrés. Ainsi les dépôts de diamant peuvent donc être étudiés à partir de leurs spectres Raman, XPS et de luminescence, en particulier de la présence, de la largeur et de la position des pics et bandes sur ces spectres.

## Références Bibliographiques

- 1 : J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelinourt et F. Fillaux « Spectrométrie Raman », Techniques de l'ingénieur, P 2865
- 2 : R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, « Lattice-dynamical model for graphite », Physical. Review B, vol 26 (8), (1982) 4514
- 3 : P. H. Ran, Y. M. Deng, Q. Zhao, Physical Review B, vol 58 (9), (1998) 5435
- 4 : G. R. Wilkinson, "Raman spectra of ionic, covalent and metallic crystals", The Raman effect: Applications, Ed. Anthony Anderson, vol 2, (1970) 811
- 5 : H. Wilhelm, M. Lelaurain, E. McRae, and B. Humbert, "Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character", Journal of Applied Physics, vol 84 (12), (1998) 6552
- 6 : R. J. Nemanich, J.T. Glass. G. Lucovsky and R.E. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond like thin film", Journal of Vacuum Science & Technology A, vol 6 (3), (1988) 1783
- 7 : D. S. Knight and W. B. White, "Characterization of diamond films by Raman spectroscopy", Journal of Materials Research, vol 4 (2), (1989) 385
- 8 : I. Watanabe, K. Haruta, Y. Shimamura, "Plasma etching effect on dangling bonds and nondiamond components in low- and high-quality diamond films", Japanese Journal of Applied Physics, vol 33, (1994) 2035
- 9 : P. V. Huong, "Diamond and diamond Films studied by Raman spectroscopy", Journal of Molecular Structure, vol 292, (1993) 81
- 10 : S. C. Sharma, M. Green, R. C. Hyer, C. A. Dark, T. D. Black, A. R. Chourasia, D.R. Chopra, K. K. Mishra, "Growth of diamond films and characterization by Raman, scanning electron microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy", Journal of Materials Research, vol 5 (11), (1990) 2424
- 11 : I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley, "Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite », Journal of Non-Crystalline Solid, vol 227-230, (1998) 1083
- 12 : R. J. Nemanich, S.A. Solins, "First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite", Physical. Review B, vol 20, (1979) 392
- 13 : N. Nakamura, M.Fujisuka, M. Ktajima, Physical Review B, vol 41 (17), (1990) 1260
- 14 : G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, « Ab-initio force-constante approach to phonon-dispersion relations in diamond and graphite », Europhysics Letters, vol 32, (1995) 729
- 15 : S. A. Solins and A. K. Ramdas, "Raman spectrum of diamond", Physical Review B, vol 1 (4), (1970) 1687

- 16 : R. J. Nemanich, L. Bergaman, Y. M. LeGrice and R. E. Shroder, "Raman characterization of diamond film growth", New Diamond Science and Technology, MRS International Conference Proceeding, (1991) 753
- 17 : P. V. Huong, B. Marcus, M. Mermoux, D. K. Veirs, G. M. Rosenblatt, «Diamond-like films prepared by microwave plasma assisted chemical vapour deposition and by magnetron sputtering », Diamond and Related Materials, vol 1, (1992) 869
- 18 : G. Sanchez, J. Servat, P. Gorostiza, M. C. Polo, W. L. Wang, J. Esteve, «Atomic force microscopy observation of the first stages of diamond growth on silicon », Diamond and Related Materials, vol 5, (1996) 592
- 19 : S. A. Stuart, S. Praver, P. S. Weiser, «Growth-sector dependence of fine structure in the first-order Raman diamond line from large isolated chemical-vapor-deposited diamond crystals », Applied Physics Letters, vol 62, (1993) 1227
- 20 : S. A. Stuart, S. Praver, P. S. Weiser, "Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapor-deposited diamond crystals", Diamond and Related Materials, vol 2, (1993) 753
- 21 : L. Fayette, M. Mermoux, B. Marcus, F. Brunet, P. Germe, M. Pernet, L. Abello, G. Lucazeau, J. Garden, "Analysis of the fine structure of the Raman line and of X-ray reflection profiles for textured CVD diamond films », Diamond and Related Materials, vol 4, (1995) 1243
- 22 : K. E. Spear, A. W. Phelps, W. B. White, «Diamond polytypes and their vibrational spectra », Journal of Materials Research, vol 5 (11), (1990) 2277
- 23 : Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel, « Pressure-induced phase transformations in diamond », Journal of Applied Physics, vol 84, (1998) 1299
- 24 : J. Robertson and E. P. O'Reilly, «Electronic and atomic structure of amorphous carbon», Physical Review B, vol 35, (1984) 2946
- 25 : D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson, «Modeling studies of amorphous carbon», Physical Review B, vol 30, (1984) 870
- 26 : R. A. Cowley, "Raman scattering from crystals of the diamond structure», Le Journal de Physique, vol 26, (1965) 659
- 27 : P. G. Klemens, «Anharmonic Decay of optical phonons», Physical Review, vol 148, (1966) 1966
- 28 : S. Praver, A. Hoffman, S. A. Stuart, R. Manory, P. Weiser, C. S. Lim, J. M. Long, F. Ninio, "Correlation between crystalline perfection and film purity for chemically vapor deposited diamond thin films grown on fused quartz substrates», Journal of Applied Physics, vol 69 (9), (1991) 6625
- 29 : C. E. Johnson, W. A. Weinmer, «Gas-phase precursors to diamond and the  $sp^2$  carbon impurity», Journal of the Electrochemical Society, vol 141 (8), (1994) 2161

- 30 : 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, (1986) 516
- 31 : J. M. Calleja, J. Kuhl, M. Cardona, “Resonant Raman scattering in diamond», *Physical Review B*, vol 17 (2), (1978) 876
- 32 : J. M. Boteler, Y. M. Gupta, «Shock induced splitting of the triply degenerate Raman line in diamond», *Physical Review Letters*, vol 71 (21), (1993) 3497
- 33 : R. O. Dillon, J. A. Woolam, V. Katkanant, «Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films», *Physical Review B*, vol 29 (6-15), (1984) 3482
- 34 : L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, N. Rosman, L. Abello, G. Lucazeau, « In situ Raman spectroscopy during diamond growth in a microwave plasma reactor», *Journal of Applied Physics*, vol 76 (3), (1994) 1604
- 35 : T. R. Anthony and W. F. Banholzer, “Properties of diamond with varying isotopic composition”, *Diamond and Related Materials*, vol 1 (5-7), (1992) 717
- 36 : D. Behr, J. Wagner, C. Wild and P. Koidl, « Homoepitaxial <sup>13</sup>C diamond films studied by micro-Raman and Photoluminescence spectroscopy », *Applied Physics Letters*, vol 63 (22), (1993) 3005
- 37 : I. H. Campbell, P. M. Fauchet, “The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors », *Solid State Communications*, vol 58, (1986) 739
- 38 : Y. M. Le Grice, R. J. Nemanich, J. T. Glass, Y. H. Lee, R. A. Rudder, R. J. Markunas, “Domain size determination in diamond films”, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, vol 162, (1990) 219
- 39 : J.W. Ager, D. Kirk Veirs, J. M. Rosenblatt, “Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition », *Physical Review B*, vol 43, (1991) 6491
- 40 : E. Gheerart, A. Deneuve, A.M. Bonnot, L. Abello, “Defects and stress analysis of the Raman spectrum of diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 1, (1992) 525
- 41 : G. K. Williamson et W. H. Hall, *Acta Metallurgica*, vol 1, (1953) 22
- 42 : E. Anastassakis, F. H. Pollak and M. Cardona, “Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon” *Solid State Communications*, vol 2 (2), (1970) 133
- 43 : E. Anastassakis, In pro. ISPPME 85, Varna (Bulgaria), “Physical Problems in microelectronics”, J. Kassabov ed. (world scientific Publishing Co, Singapour), (1985) 128
- 44 : S. S. Mitra, O. Brafman, W. B. Daniels, R. F. Crawford, “Pressure-induced phonon frequency shifts measured by Raman scattering », *Physical Review*, vol 186, (1969) 942
- 45 : S. K. Sharma, H. K. Mao, P. M. Bell and J. A. Xu, “Measurement of stress in diamond anvils with micro-Raman”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol 16 (5), (1985) 350

- 46 : H. Windischmann, K.J. Gray, "Stress measurement of CVD diamond films", *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 837
- 47: H.C. Liu and S.P. Murarka, «Elastic and viscoelastic analysis of stress in thin films», *Journal of Applied Physics*, vol 72 (8), (1992), 3458
- 48: J. Michler, M. Mermoux, Y. von Kaenel, A. Haouni, G. Lucazeau and E. Blank, "Residual stress in diamond films: origins and modelling", *Thin Solid Films*, vol 357, (1999) 189
- 49 : M. H. Grimsditch, E. Anastassakis and M. Cardona, "Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond", *Physical Review B*, vol 18 (2), (1978) 901
- 50 : M. Handfland and K. Syassen, "A Raman study of diamond anvils under stress", *Journal of Applied Physics*, vol 57 (8), (1985) 2752
- 51 : C. Johnston, A. Crossley, P. R. Chalker and I. M. Buckley-Golder, K. Kobashi, «High temperature Raman studies of diamond thin films », *Diamond and Related Materials*, vol 1 (5-6), (1992) 450
- 52 : H. Herchen and M. A. Cappelli, "First-order Raman spectrum of diamond at high temperature", *Physical Review B*, vol 43 (14), (1991) 11740
- 53 : H. Herchen and M. A. Cappelli, M. I. Landstrass, M. A. Plano and M. D. Moyer, "First-order Raman scattering in homoepitaxial chemical vapor deposited diamond at elevated temperatures", *Thin Solid Films*, vol 212 (1-2), (1992) 206
- 54 : N. Wada, S. A. Solin "Raman efficiency measurements of graphite", *Physica B*, vol 105 (1981) 353
- 55 : R. E. Shroder, R. J. Nemanich and J. T. Glass, "Analysis of the composite structure in diamond thin film by Raman spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, vol 1 (5-7), (1992) 1145
- 56 : P. Bou and L. Vandenbulcke, «Raman investigations on diamond films and crystals deposited by plasma-assisted CVD», *Journal of the Electrochemical Society*, vol 138 (10), (1991) 2991
- 57 : M. Ramsteiner et J. Wagner, « Resonant Raman scattering of hydrogenated amorphous carbon: evidence for  $\text{JI}$ -bonded carbon clusters », *Applied-Physics-Letters*, vol 51 (17), (1987) 1355
- 58 : R. P. Vidano, D. B. Fischbach, L. J. Willis T. M. Loehr, « Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites », *Solid State Communications*, vol 39, (1981) 341
- 59 : J. Robertson, E. P. O'Reilly, "Electronic and atomic structure of amorphous carbon", *Physical Review B-Condensed-Matter*, vol 35 (6), (1987) 2946
- 60 : J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, P. Koidl, « Resonant Raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films », *Physical Review B*, vol 40(3), (1989) 1817

- 61 : J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, « Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films », Applied Physics Letters, vol 59 (7), (1991) 779
- 62 : P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, "Optical characterization of diamond", Diamond and Related Materials, vol 1, (1992) 422
- 63 : E. Anger, « Elaboration de couches minces de diamant par MPCVD », Thèse Paris XIII, 1994
- 64 : S. A. Solin, A. K. Ramdas, « Raman spectrum of diamond », Physical Review B, vol 1, (1970) 1687
- 65 : K. M. McNamara, K. K. Gleason, D. J. Vestyck and J. E. Butler, "Evaluation of diamond films by nuclear magnetic resonance and Raman spectroscopy", Diamond and related Materials, vol 1 (5-7), (1992) 1145
- 66 : E. Giacobino, « Optique des milieux matériels », Techniques d'ingénieur A 1080
- 67 : D. R. Wight, P. Journal of Physical Review, vol 154, (1967) 689
- 68 : G. Davies, H. Smith, H. Kanda, «Self-interstitial in diamond », Physical-Review-B-Condensed-Matter., vol 62 (3), (2000) 1528
- 69 : A. T. Collins, « The characterisation of point defects in diamond by luminescence spectroscopy », Diamond and Related Materials, vol 1 (5-6), (1992) 457
- 70 : A. T. Collins, J. Szechi, S. Tavender, « Resonant excitation of the GR centre in diamond », Journal-of-Physics-C-Solid-State-Physics., vol 21(7), (1988) L161
- 71 : K. Mohammed, G. Davies, A. T. Collins, « Uniaxial stress splitting of photoluminescence transitions at optical centres in cubic crystals: theory and application to diamond », Journal-of-Physics-C-Solid-State-Physics, vol 15 (12), (1982) 2779
- 72 : A. M. Zaitsev, « Optical Properties of Diamond », A Data Handbook (2000)
- 73 : P. J. Dean, Physical-Review A, vol 139, (1965) 588
- 74 : H. Kawarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. S. Mar, Y. Yokota, A. Hiraki, « Blue and green cathodoluminescence of synthesized diamond films formed by plasma assisted chemical vapour deposition », Japanese Journal of Applied Physics Letters, vol 27(4), (1988) 683
- 75 : D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka and H. Okushi, « Origin of band-A emission in diamond thin films », Physical Review B, vol 63 (24), (2001) 245321
- 76 : J. A. van Wyk, Journal of Physics C, vol 15, (1983) L981
- 77 : Collins-AT; Allers-L; Wort-CJH; Scarsbrook-GA, «The annealing of radiation damage in De Beers colourless CVD diamond », Diamond and Related Materials, vol 3 (4-6), (1994) 932
- 78 : C. D Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, « Silicon defects in diamond », Physical Review B Condensed Matter, vol 51 (23), (1995) 16681

- 79 : A. Dräbenstedt, L. Fleury, C. Tietz, F. Jelezko, S. Kilin, A. Nizovtzev, and J. Wrachtrup, "Low-temperature microscopy and spectroscopy on single defect centers in diamond", *Physical Review B*, vol 60, (1999) 11503
- 80 : T. M. Duc, «Analyse de surface par ESCA: Principe et instrumentation », *Techniques d'ingénieur*, P 2 625
- 81 : J. J. Ehrhardt, «Cours DEA CPCM », Université Henri Poincaré, Nancy 1
- 82 : Base de données XPBASE: [http://www.lasurface.com/Data\\_base/w\\_Text\\_princ\\_databas.htm](http://www.lasurface.com/Data_base/w_Text_princ_databas.htm)
- 83 : R. Bertoncello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, L. Mirengi and E. Tondello, « TiN, TiC and Ti(C,N) film characterization and its relationship to tribological behaviour », *Surface Interface Anal*, vol 18, (1992) 525
- 84 : L. Vandenbulcke, D. Rats, M.I. De Barros, R. Benoît, R. Erre and P. Andreazza, « Twostep process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature, *Applied Physics Letters*, vol 72(4), (1998) 501
- 85 : G. Speranza, N. Laidani, "Measurement of the relative abundance of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part I and II » *Diamond and Related Materials*, vol 13, (2004) 445 and 451
- 86 : L. Demuyneck, J.C. Arnault, R. Polini and F. Le Normand, « CVD diamond nucleation and growth on scratched and virgin Si (100) surfaces investigated by in-situ electron spectroscopy », *Surface Science*, vol 377-379, (1997) 871
- 87 : P. V. Hunth, J. E. Buther, W. Jaegermann, and R. Tenne, « The inverted p-diamond/n-CdTe heterojunction solar cell », *Journal of the Electrochemical Society*, vol 149, (2002) G55
- 88 : Q. Chen, M.C. Granger, T.E. Lister, and G.M. Swain, « Morphological and Microstructural Stability of Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes in an Acidic Chloride Medium at High Anodic Current Densities », *Journal of the Electrochemical Society*, vol 144, (1999) 3806
- 89 : C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutiérrez-Sosa, R. G. Compton, and J. S. Foord, « Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study », *Diamond and Related Materials*, vol 9, (2000) 390
- 90 : J. Shirafuji, Y. Sakamoto, A. Furukawa, H. Shigeta, and T. Sugino, «X-ray photoelectron spectroscopy analysis of plasma-treated surfaces of diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 984
- 91 : J. I. B. Wilson, J. S. Watson, G. Beamson, "Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy », *Journal of Electron Spectroscopies and Related Phenomena*, vol 121, (2001) 183
- 92 : K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin and L. Hellner, Electronic structure of the hydrogenated diamond C(1 0 0)-(2x1):H surface, *Surface Science*, vol 482-485, (2001) 437

- 93 : K. Hayashi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sekiguchi, « Hydrogen-related gap states in the near surface of chemical vapor deposited homoepitaxial diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 6 (1997) 303
- 94 : H. Kawarada, H. Sasaki, A. Sato, « Scanning-tunneling-microscope observation of the homoepitaxial diamond (001) 2x1 reconstruction observed under atmospheric pressure », *Physical Review B*, vol 52(15), (1995) 11351
- 95 : T. Maki, A. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobatashi, « Hydrogenating effect of single-crystal diamond surface », *Japanese Journal of Applied Physics Letters*, vol 31, (1992) 1446
- 96 : H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato and M. Iida, « Electrical properties of Schottky barrier formed on as-grown and oxidized surface of homoepitaxially grown diamond (001) film », *Applied Physics Letters*, vol 67, (1995) 3596
- 97 : Y. Mori, H. Kawarada and H. Hiraki, « Properties of metal/diamond interfaces and effects of oxygen adsorbed onto diamond surface », *Applied Physics Letters*, vol 58, (1991) 940
- 98 : M.I. Landstrass and K.V. Ravi, « Hydrogen passivation of electrically active defects in diamond », *Applied Physics Letters*, vol 55, (1989) 1391
- 99 : S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi and K. Kajimura, « Electrical conduction of high-conductivity layers near the surfaces in hydrogenated homoepitaxial diamond films », *Applied Surface Science*, vol 159, (2000) 567
- 100 : T. Nishimori, *Electrochemical Society. Proc*, PV 99-32, (1999) 237
- 101 : Christiaan H. Goeting, Frank Marken, Aurora Gutierrez-Sosa, Richard G. Compton, John S. Foord, « Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study », *Diamond and Related Materials*, vol 9, (2000) 390
- 102 : Ichizo Yagi, Hideo Notsu, Takeshi Kondo, Donald A. Tryk, Akira Fujishima, « Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 473, (1999) 173
- 103 : J. Shirafuji, T. Sugino, « Electrical properties of diamond surfaces », *Diamond and Related Materials*, vol 5, (1996) 706
- 104 : P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot, « Direct evaluation of the sp<sup>3</sup> content in diamond-like-carbon films by XPS », *Applied Surface Science*, vol 136, (1998) 105
- 105 : A.A. Voevodin, M.S. Donley, « Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review », *Surface and Coatings Technology*, vol 82, (1996) 199
- 106 : F. Bouamrane, Thèse de l'université Paris IX Orsay, France (1997)
- 107 : L. Demuynck, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, (1995)

108 : T. C. Kuo, R. L. McCreery, G.M. Swain, "Electrochemical Modification of Boron-Doped Chemical Vapor Deposited Diamond Surfaces with Covalently Bonded Monolayers", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol 2 (6), (1999) 288

109 : S.P. Lawrence and R.K. Don, « *Diamond: Electronic Properties and Applications* », Kluwer Academic Publishers, Boston (1995)

110 : T. Xu, S. Yang, J.Lu, Q. Xue, J. Li, W. Guo, Y. Sun, « *Characterization of nanocrystalline diamond films implanted with nitrogen ions* », *Diamond and Related Materials*, vol 10, (2001) 1441

111 : D. Briggs and M.P. Seah, « *Auger and X-ray Photoelectron, Practical Surface Analysis* » vol1, Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> edition (1996).

112 : H. Schmiere, J. Friebel, P. Streubel, R. Hesse, and R. Kopsel, « *Change of chemical bonding of nitrogen of polymeric N-heterocyclic compounds during pyrolysis* », *Carbon*, vol 37(12), (1999) 1965

113 : I. Gouzman, R. Brener and A. Hoffman, « *Nitridation of diamond and graphite surfaces by low energy N<sup>+</sup><sub>2</sub> ion irradiation* », *Surface Science*, vol 331–333, (1995) 283

114 : R. DeClement, and G. M. Swain, « *The formation and electrochemical activity of microporous diamond thin film electrodes in concentrated KOH* », *Journal of the Electrochemical Society*, vol 144, (1997) 856

115 : I. Kusunoki, M. Sakai, Y. Igari, S. Ishizuka, T. Takami, T. Takaoka, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, « *Nitridation of a diamond film using 300–700 eV N<sup>+</sup><sub>2</sub> ion beams* », *Diamond and Related Materials*, vol 9, (2000) 698

116 : C. Palacio, C. Gomez-Aleixandre, D. Diaz and M.M. Garcia, « *Carbon nitride thin films formation by N<sup>+</sup><sub>2</sub> ion implantation* », *Vacuum*, vol 48, (1997) 709

117 : J.Q. Zhang, Y. Setsuhara, S. Miyake and B. Kyoh, « *Formation of carbon nitride films by helicon wave plasma enhanced DC sputtering* », *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1*, vol 36, (1997) 6894

118 : J. Hong and G. Turban, « *Deposition of amorphous nitrogenated carbon films using an alternate plasma deposition method in a dual electron cyclotron resonance-radio frequency plasma* », *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol 17, (1999) 314

## Chapitre III : Procédé d'élaboration et dispositifs expérimentaux

### III-1 Introduction

Cette partie présente les différents processus ayant lieu pendant la synthèse de diamant déposé par voie chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-ondes. La finalité de ce chapitre est d'évaluer les conditions nécessaires à cette croissance et d'exposer la méthodologie employée pour caractériser ces dépôts de diamant.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à décrire les différentes étapes du procédé MPCVD, présenter le réacteur de dépôt CVD développé au LSGS. L'ensemble du montage ainsi que les différents paramètres de dépôt et de préparation des échantillons seront décrits.

L'étape de la germination a été réalisée par un prétraitement *in situ* qui augmente considérablement la densité de cristaux. Il s'agit du prétraitement BEN (Bias Enhanced Nucleation). Cependant, certains échantillons ont été réalisés à l'aide de traitement de surface *ex situ* moins efficace (rayage à la pâte diamantée ou rayage ultrasonique avec des particules de diamant).

Ensuite, nous détaillerons les techniques d'analyse que nous avons mises en œuvre pour la détection d'espèces carbonées et les impuretés présentes dans les dépôts de diamant. Ces derniers ont été caractérisés du point de vue de leur microstructure (morphologie, orientation et taille de cristallite) et de leur qualité chimique (présence des impuretés, degré de perfection structurale du diamant).

Pour cela, plusieurs types de caractérisation ont été menés. Des analyses Raman *ex situ* ont été effectuées pour mettre en évidence la structure «Diamant» de nos dépôts et déterminer les proportions des différentes hybridations du carbone. Ensuite, des analyses XPS ont permis d'identifier les éléments constituant le matériau et enfin, la Photoluminescence, a été utilisée pour déterminer la présence des impuretés et les centres lumineux. Nous avons également utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X, qui sont sensibles à la morphologie et à la structure cristallographique des dépôts de diamant.

Il s'est révélé nécessaire de caractériser des échantillons dits « Références » par spectroscopie XPS et Raman. Nous indiquerons les techniques d'exploitation et de traitement des données pour quatre échantillons références: diamant IIa, graphite HOPG, silicium et carbure de silicium. Ces références seront utilisées par la suite pour étudier et comparer nos dépôts de diamant.

## III-2 Procédé d'élaboration

La maîtrise de notre système de dépôt a représenté un des premiers soucis de ce travail de thèse. L'objectif a d'abord été de se placer dans des conditions de reproductibilité et d'homogénéité suffisantes, puis d'estimer la qualité des dépôts en fonction des principaux paramètres de synthèse.

### III-2-1 Dispositif expérimental

Le réacteur utilisé est schématisé sur la Figure III-1. Il s'agit d'un réacteur ASTEX auquel des modifications ont été apportées. L'enceinte réactionnelle est composée d'une cavité résonnante en acier inoxydable refroidie par eau (double parois) d'un diamètre intérieur de 15 cm et d'une hauteur de 33 cm. Elle est surmontée d'une fenêtre en quartz assurant l'étanchéité et permettant le passage de l'onde micro-ondes. Deux hublots disposés latéralement permettent d'une part de réaliser une visée spectrométrique (mesure de température et suivi optique de la formation du diamant), et d'observer l'évolution de la décharge en cours de synthèse. L'intérieur de la chambre est constitué d'un support en graphite surmonté d'un porte substrat en molybdène (Mo) revêtu d'une couche de nitrure de bore.

Nous disposons de différents gaz: l'hydrogène, le méthane, l'oxygène, l'argon et l'azote. Le méthane est dilué dans l'hydrogène à 10 %. La pureté des différents gaz est résumée dans le Tableau III-1. Afin de limiter l'influence des impuretés présentes dans le mélange plasmagène, il est nécessaire d'utiliser des gaz de grande pureté ainsi qu'une enceinte réactionnelle étanche. D'ailleurs, la présence de l'azote et de l'oxygène en très faible quantité a un effet majeur sur la croissance des cristaux de diamant. Cet effet sera détaillé dans le chapitre V.

Gaz	Hydrogène	Méthane	Azote	Argon	Oxygène
H <sub>2</sub> O (ppm)	<= 3	<= 2	< 3	<= 2	<= 5
O <sub>2</sub> (ppm)	<= 2	<= 0,5	< 2	<= 0,5	
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (ppm)	<= 0,5	<= 0,05	< 0,5	<= 0,2	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (ppm)		<= 0,1			
CO (ppm)				<= 0,1	
CO <sub>2</sub> (ppm)		<= 0,1			
N <sub>2</sub> (ppm)		<= 2		<= 0,5	
H <sub>2</sub> (ppm)		<= 0,1		<= 0,01	
CH <sub>4</sub> (ppm)					<= 5

Tableau III-1 : Pureté des différents gaz utilisés dans les dépôts de diamant

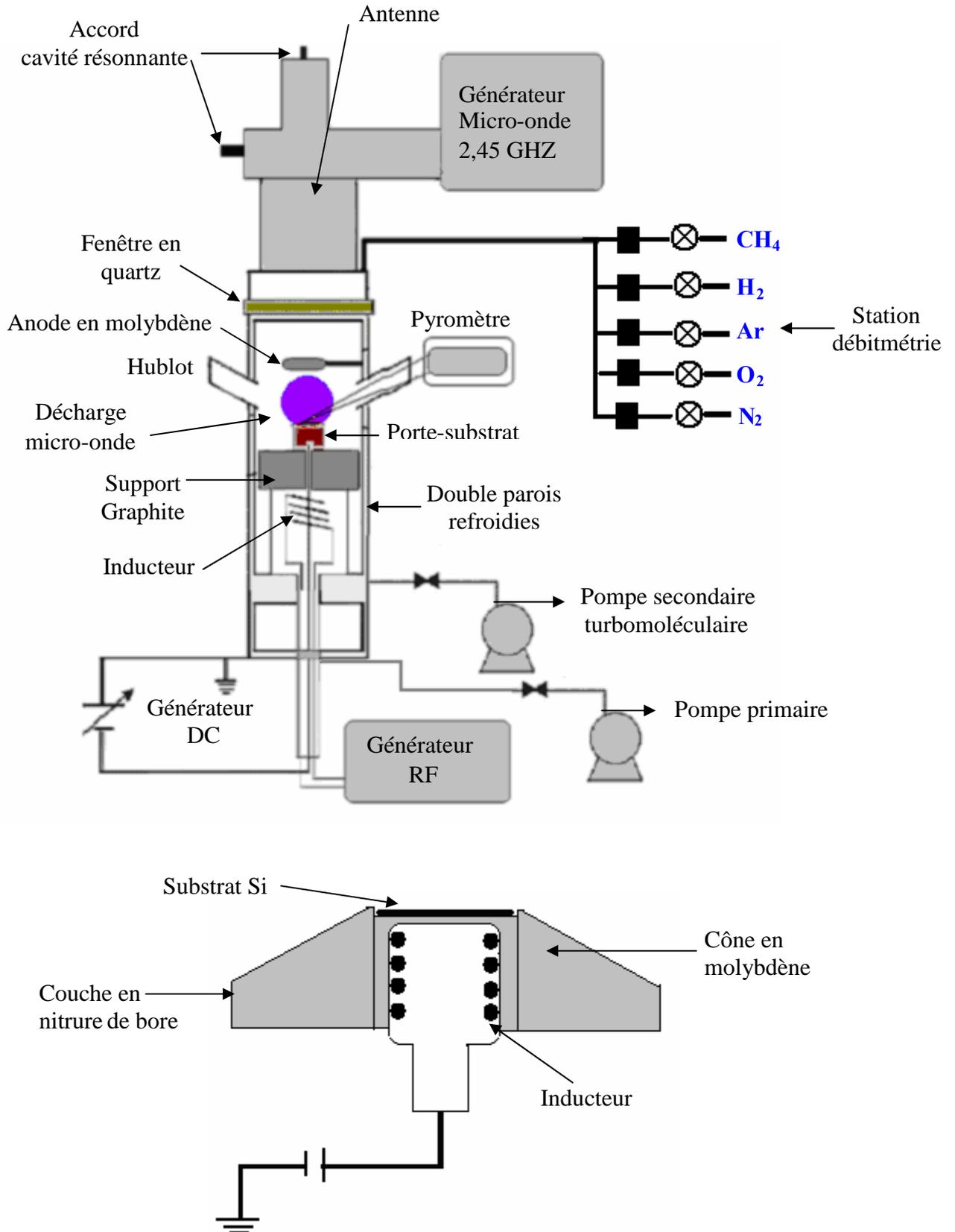


Figure III-1: Réacteur MPCVD et schéma du porte-substrat chauffant

Des régulateurs de débits massiques ont été utilisés permettant de contrôler les débits et de réaliser le mélange des gaz.

La décharge micro-ondes est générée par interaction entre le mélange gazeux plasmagène injecté en aval de la fenêtre en quartz, et l'onde micro-ondes générée par un générateur hyperfréquence (2,45 GHz, puissance nominale 1500 W) via une antenne et ses guides d'ondes associés. La polarisation négative du porte substrat, qui constitue ainsi une cathode, est assurée par un générateur de courant continu dont la tension est ajustable entre 0 et - 600 V. La décharge se présente comme une sphère lumineuse localisée sur le pourtour du porte-substrat.

La position du substrat est fixée par rapport à la localisation du plasma. C'est cette position qui nous a permis d'avoir une bonne homogénéité des dépôts obtenus.

Le chauffage de substrat est assuré par le plasma. Une des causes de l'élévation de température provient de la réaction fortement exothermique de recombinaison de l'hydrogène monoatomique (H) pour donner du dihydrogène (H<sub>2</sub>) à sa surface [1]. Nous disposons également d'un système de chauffage additionnel par rapport à celui imposé par le plasma. Le réacteur est donc équipé d'un chauffage par induction placé sous le porte-substrat. L'inducteur chauffe le support sur lequel repose le porte-substrat. Ce dernier est chauffé par conduction ainsi que l'échantillon. Avec ce système la température maximale que peut atteindre l'échantillon sous vide (absence de plasma) est de 920 K.

La température du substrat est mesurée à l'aide d'un pyromètre. Sa gamme de mesure est comprise entre 873 et 1373 K, recouvrant une bonne partie de l'échelle de températures dans laquelle la phase diamant est susceptible de se déposer. Pour des problèmes techniques, la mesure de la température avec précision a été délicate pour certains échantillons.

L'écoulement gazeux est assuré par un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire. La pression dans l'enceinte est contrôlée à l'aide d'une jauge capacitive. Le système de pompage permet de limiter les remontées de vapeurs d'huile dans le réacteur et d'atteindre ainsi un vide limite de  $1,33 \cdot 10^{-4}$  hPa à l'aide de la pompe primaire. La pompe turbomoléculaire permet d'atteindre un vide limite de  $2,66 \cdot 10^{-7}$  hPa. Le taux de fuite du réacteur a été déterminé en mesurant la remontée en pression à différents intervalles de temps, après avoir coupé le système de pompage. Un flux connu de gaz est injecté dans l'enceinte et la mesure de la remontée en pression permet de déterminer le volume total de l'enceinte et de calculer par la suite la fuite du réacteur (environ 0,6 ppm). Lors de la synthèse, les phénomènes de désorption peuvent polluer la phase gazeuse en

impuretés. Cependant, cet effet est limité puisque les parois du réacteur sont refroidies par une circulation d'eau. Seul l'ensemble substrat/porte-substrat est susceptible de désorber. Afin de limiter ce phénomène, nous avons défini une procédure d'arrêt des élaborations. À l'arrêt de l'alimentation en hydrocarbure, on procède à un pompage à l'aide d'une pompe primaire pour atteindre un vide limite de l'ordre de  $10^{-3}$  hPa pendant le refroidissement progressif de l'échantillon. Enfin, on récupère l'échantillon après avoir rétabli la pression atmosphérique dans le réacteur sous flux d'argon.

Pour avoir un bon confinement du plasma, un tube cylindrique en quartz a été utilisé dans la plupart des dépôts. Ce dernier permet d'augmenter la densité de puissance de plasma à pression et à température du substrat constantes. Bien que le plasma ne soit pas en interaction avec les parois de l'enceinte réactionnelle, celui-ci est en contact direct avec la paroi interne du tube en quartz ainsi que le porte-substrat constitué d'un cône en molybdène recouvert d'une couche protectrice de nitrure de bore. Ces interactions peuvent donc conduire à une pollution par des éléments tels que le bore, l'azote, le molybdène, le silicium et l'oxygène. À noter que la couche protectrice de BN est pulvérisée avec un liant organique non déterminé (composition confidentielle) qui susceptible de polluer avec d'autres éléments.

D'autres sources de pollution proviennent de l'utilisation des gaz impurs, l'étanchéité limitée du réacteur et la diffusion à l'état solide substrat / dépôt. Pour ce type de pollution, on pourra trouver des atomes initialement véhiculés sous forme gazeuse ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , ...). 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  $H_2$  dans le mélange plasmagène. Il est donc impératif de s'assurer régulièrement du bon fonctionnement de différents composants du bâti de croissance pour éviter l'incorporation d'impuretés et avoir des conditions de synthèse les plus reproductibles possibles. Pour cette raison, la qualité du vide dans le réacteur doit être contrôlée pour limiter au maximum l'incorporation d'impuretés dans le dépôt pendant la croissance. Pour s'assurer de l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle, on procède toujours avant chaque expérience à un contrôle du vide surtout après l'utilisation des gaz additifs dans le mélange plasmagène. L'ouverture du réacteur se réalise toujours sous argon de façon à limiter l'entrée de gaz tels que  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  ou  $O_2$ .

À noter que les échantillons utilisés pour la thèse ont été élaborés dans leur majorité en conservant cette configuration. Cependant, certains échantillons ont été élaborés avec un autre porte-substrat permettant un chauffage par effet Joule, ou avec l'utilisation d'une anode en graphite. Ces modifications seront spécifiées le cas échéant.

### III-2-2 Paramètres de dépôt

On distingue deux catégories de paramètres expérimentaux :

- Paramètres maîtrisables: Ils sont accessibles à l'expérimentateur et sont ajustables. Ils correspondent aux paramètres choisis pour les dépôts CVD comme la pression, le temps et la tension de polarisation, la puissance micro-onde ou le débit total
  
- Paramètres peu ou pas maîtrisables: Ce sont des paramètres liés au plasma, à l'état de surface du substrat lié à une préparation *ex situ* délicate et des paramètres qui conditionnent la chimie du plasma comme:
  - Interaction plasma / substrat
  - Gradient thermique induit sur le substrat
  - Impuretés présentes dans la phase plasmagène
  - Diffusion à l'état solide substrat / dépôt compte tenu des températures utilisées.

#### III-2-2-1 Préparation de surface du substrat

Les dépôts du diamant ont été déposés uniquement sur des substrats de silicium carrés, monocristallins orientés <100> de 1 cm de côté (taille optimale pour le porte-substrat et pour laquelle la température est relativement homogène sur toute la surface pendant la croissance) et d'épaisseur comprise entre 300 et 525  $\mu\text{m}$ .

La reproductibilité et l'homogénéité des dépôts dépendent fortement de la préparation de surface du substrat. Cette préparation englobe les différents traitements chimiques *ex situ* standards (dégraissage, passivation) ainsi que la préparation *in situ* du substrat de silicium (décapage hydrogène) qui doivent être identiques.

Avant tout traitement, les substrats en silicium utilisés subissent les nettoyages suivants :

- Dégraissage : Les substrats sont trempés dans l'acétone pendant 1 minute
- Passivation de la surface : les substrats sont plongés dans un bain d'acide fluorhydrique 10 % afin de supprimer l'oxyde de silicium natif en surface et de passiver la surface.

Les caractéristiques des substrats utilisés sont résumées dans le Tableau III-2:

Mode d'élaboration	Czochralski
Type de dopage	N ou P*
Dopant	Phosphore, Arsenic ou Bore*
Résistivité (ohm.cm)	3-10* ou 0,004
Diamètre (mm) des wafers avant découpe	100 ± 0,8
Orientation	<100>
Epaisseur (µm)	375 et 525
1 face	Polie
1 face	Polie ou étchée

Tableau III-2: Caractéristiques du silicium utilisé pour les dépôts de diamant  
(\* suivant les lots)

**a- Prétraitement par rayage et par polarisation**

Un traitement préalable de la surface du silicium permet d'obtenir de fortes densités de germes de diamant avec une bonne homogénéité sur l'ensemble du substrat. Les deux techniques de préparation des échantillons choisis sont celles qui ont été les plus utilisées dans la littérature. La première consiste à réaliser un prétraitement *in situ* par polarisation (BEN) et la deuxième à rayer *ex situ* le silicium en effectuant des chocs de particules de diamant par ultrasons à la surface de l'échantillon. La Figure III-2 présente deux dépôts de diamant sur un substrat de silicium ayant subi les deux prétraitements de surface.

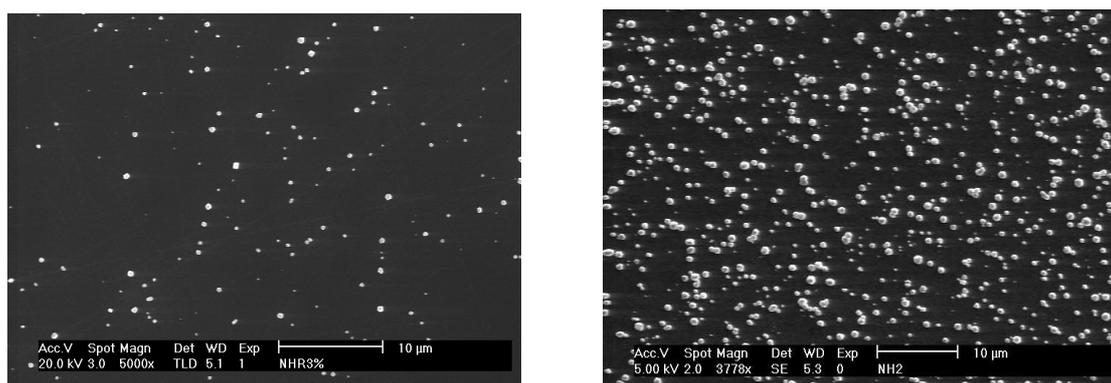


Figure III-2: Dépôts de diamant sur silicium ayant subi deux traitement différents (30 minutes de dépôt): a)-traitement *ex situ* par ultrasons  
b)-traitement *in situ* BEN

### b- Décapage hydrogène

L'étude de l'influence du décapage hydrogène sur la réduction de la couche d'oxyde est délicate puisqu'il n'est pas possible de vérifier cela par des analyses *ex situ* de la surface après le décapage dans la mesure où l'arrêt du plasma entraîne l'oxydation de la surface via l'oxygène résiduel dans le réacteur. Aussi, nous savons que dès la sortie du réacteur, il y a formation d'une couche d'oxyde. Un décapage prolongé de la surface de l'échantillon (plus d'une heure) provoque l'apparition d'une rugosité de surface importante. Ainsi, il est nécessaire de limiter la durée de cette étape. Il s'avère qu'une étape de décapage d'une durée de 30 à 180 secondes (suivant les paramètres de dépôt utilisés) est suffisante pour obtenir des densités élevées (voir Figure III-3). Cependant, cette durée réduite induit une oxydation préalable de la surface pendant l'étape de chauffage car l'oxygène résiduel présent dans le réacteur est trop important dans l'enceinte.

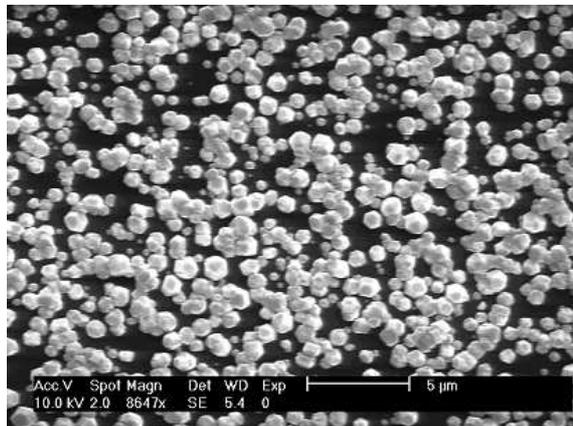


Figure III-3: Dépôt de diamant sur silicium ayant subi 30 secondes de décapage hydrogène puis un traitement BEN de 40 secondes.

### III-2-2-2 Choix du mélange plasmagène

Il est possible d'obtenir du diamant par différentes méthodes de dépôts CVD. Le diagramme ternaire C-H-O [2], présenté sur la Figure III-4, montre plusieurs zones de dépôts où on peut bien constater que le choix du mélange gazeux est assez vaste. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au mélange gazeux le plus simple à savoir  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . Nous avons aussi réalisé des échantillons à partir des mélanges gazeux suivants:  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-Ar}$ ,  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$  et  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ .

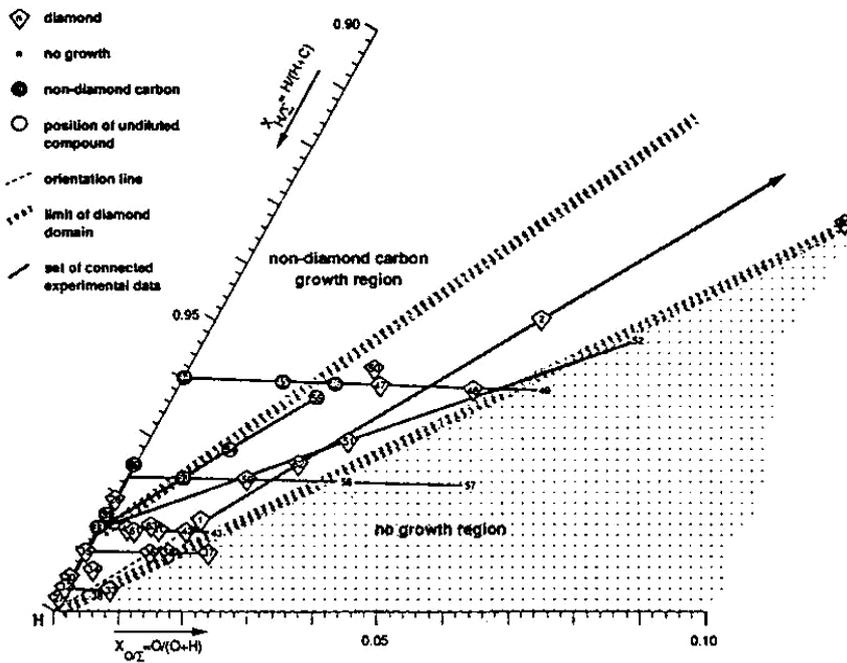
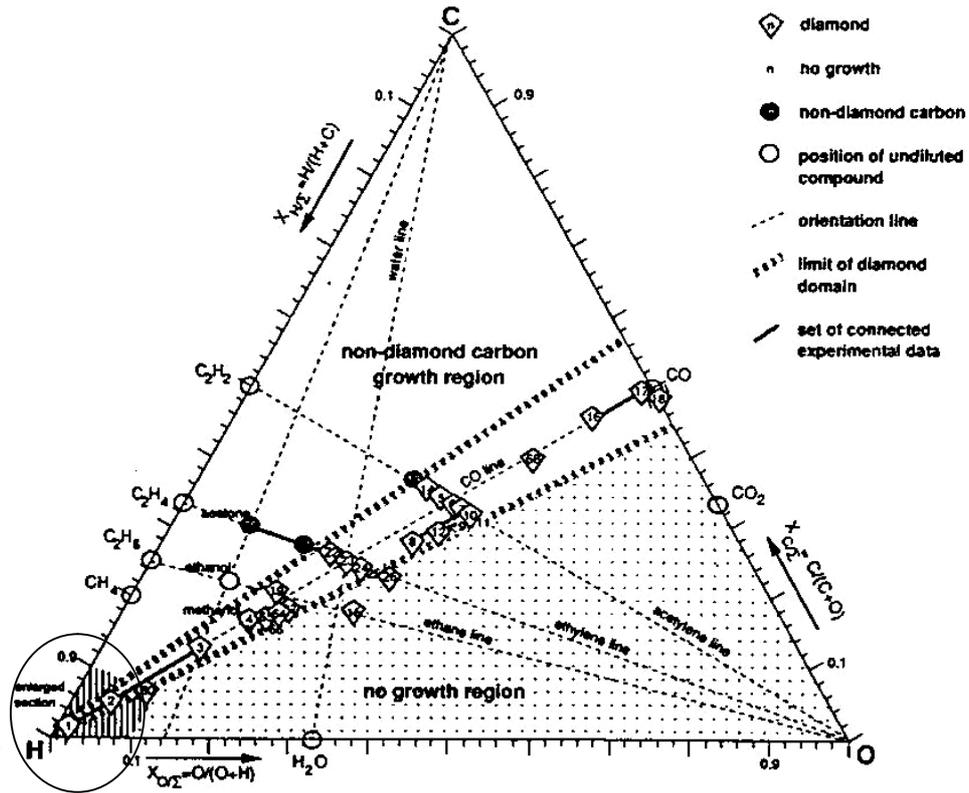


Figure III-4: Représentation de la zone de dépôt de diamant dans le diagramme ternaire C-H-O et agrandissement de la zone du diagramme correspondant aux forts pourcentages en hydrogène [2].

Nous remarquons que différents hydrocarbures peuvent être utilisés comme sources en espèces carbonées, mais la concentration en hydrogène dans le mélange réactif est en général très élevée 95 à 99,9% par rapport à celle des hydrocarbures. La teneur en carbone influence très fortement la qualité des films de diamant. En accord avec la plupart des travaux publiés, nos essais montrent que la qualité de diamant se dégrade au fur et à mesure qu'on se déplace vers les teneurs en carbone importantes. Dans le cas du mélange  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ , la dégradation de la qualité de diamant est attribuée à la diminution de la teneur d'atomes d'hydrogène atomique qui réduit la gravure sélective de la phase graphitique. Par conséquent, une quantité importante de phase non-diamant est observée. L'étude de l'influence des mélanges plasmagènes sera détaillée dans le chapitre V.

### **III-2-2-3 Effet de la puissance micro-onde**

La puissance minimale pour entretenir le plasma est voisine de 100 W. Cependant une telle puissance est insuffisante pour atteindre une vitesse de croissance acceptable, la phase gazeuse n'étant pas suffisamment activée. L'augmentation de la puissance micro-onde à pression constante provoque une forte densification du plasma. Au delà de 800 W, une relative dégradation du tube en quartz et du porte substrat est observée. Nous constatons d'ailleurs que la densité des cristaux est très faible et que leur répartition est hétérogène sur l'ensemble de l'échantillon. Une élévation supplémentaire inhibe la germination du diamant. Par ailleurs, le véritable effet de l'augmentation de la puissance reste difficile à cerner. Une modification de la puissance micro-ondes injectée implique une évolution d'autres paramètres tels que la température du substrat, la densité de puissance et la chimie du plasma. Nous observons cependant à partir de 600 W pour une pression de 33 hPa, le plasma n'est plus localisé sur le substrat mais sur les parois. Il semble donc qu'une puissance à 400 W offre un bon compromis.

### **III-2-2-4 Effet de la pression**

L'augmentation de la pression à puissance micro-onde constante (400 W) provoque une hétérogénéité de la densité du recouvrement du substrat. Nous remarquons donc pour une pression de 40 hPa que la décharge n'est pas homogène sur l'ensemble de l'échantillon et que ce dernier n'est pas recouvert complètement. En revanche, la diminution de la pression à 13 hPa permet d'avoir un recouvrement total mais la densité de germes reste hétérogène. L'utilisation d'une pression à 17 hPa nous a permis d'obtenir un film homogène avec une densité de cristaux quasi constante sur l'ensemble de l'échantillon.

### **III-2-2-5 Effet de la tension de polarisation**

La variation de l'intensité en fonction du temps est un paramètre qui n'est pas contrôlable puisque généralement l'étape de polarisation s'effectue à tension imposée. La tension de polarisation a un effet majeur sur la localisation de la décharge secondaire<sup>1</sup>. Pour une tension de polarisation élevée, le recouvrement de la surface par la décharge est grand. Il est donc possible de localiser la décharge secondaire sur la face supérieure du porte substrat en appliquant une tension suffisamment grande.

S.Saada [3] a étudié l'évolution de la densité de cristaux en fonction de la tension de polarisation. L'étude montre la présence d'un maximum de la densité de cristaux pour une tension de -150 V. Les autres courbes réalisées par d'autres auteurs [4,5] (Figure III-5) présentent également un maximum. Jiang et al. [4] trouvent une valeur de -150 V, tandis que Gerber et al. [5] une valeur autour de -250 V. Ces derniers rapportent que la densité de cristaux ne dépend pas seulement de la tension de polarisation, mais également du temps de prétraitement, de la température du substrat et de l'énergie des ions incidents (ils mesurent une énergie moyenne optimale des ions de type  $C_x H_y^+$  entre 70 et 80 eV). Ce maximum est associé à une tension critique au-delà de laquelle l'énergie des ions incidents commence à inhiber la germination du diamant.

Nous avons préparé des échantillons en modifiant la tension de polarisation. Notre étude confirme la présence d'un maximum entre -140 et -150 V. En diminuant la tension, nous avons rencontré un problème de localisation et de stabilité du plasma. Pour des valeurs supérieures à -150 V, nous avons constaté l'apparition des arcs électriques et une diminution progressive de la densité des cristaux formés.

### **III-2-2-6 Effet de la température du substrat**

Les températures de surface pour déposer le diamant avec une bonne qualité cristalline sont comprises entre 773 et 1273 K. Des températures supérieures conduisent à une proportion de phase non diamant importante ainsi qu'à la formation de graphite microcristallin, alors que des températures inférieures provoquent la formation des carbones amorphes [6,7]. Bien évidemment ces limites de températures varient selon la configuration du réacteur et les conditions de dépôt utilisées. La diminution de la température en dessous de 773 K, entraîne une diminution de la vitesse et de la qualité de dépôt de diamant. Cela est lié au faible coefficient de diffusion en surface qui a pour conséquence une accumulation des espèces en surface favorisant ainsi la germination secondaire.

---

<sup>1</sup> La décharge secondaire correspond à la formation d'une zone très lumineuse près de la surface de la cathode lors de la polarisation négative de l'ensemble substrat / porte-substrat soumis à un plasma micro-ondes.

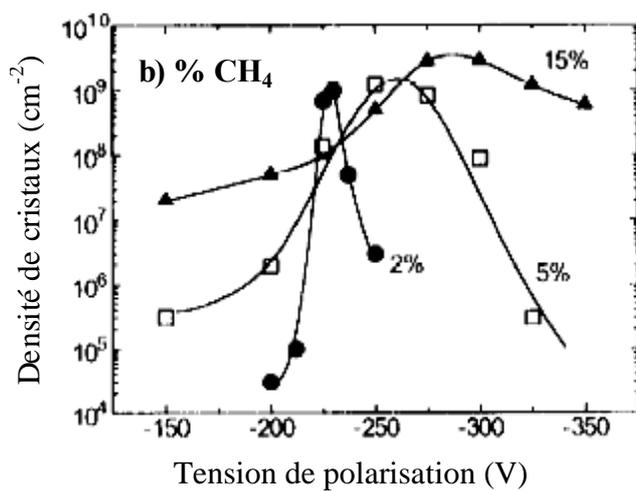
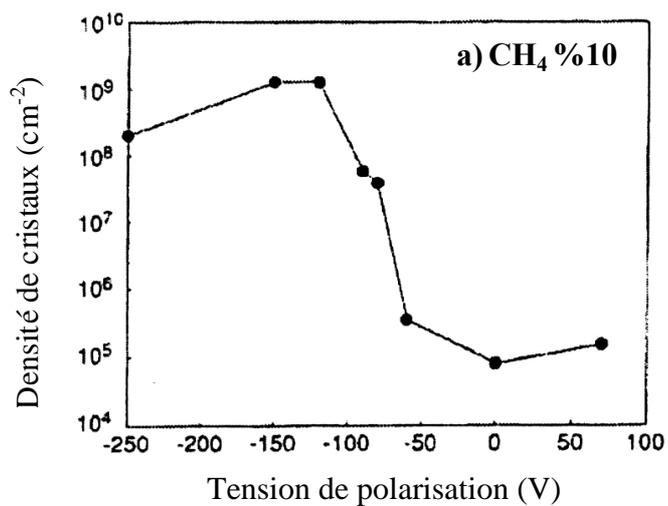


Figure III-5: Evolution de la densité de cristaux en fonction de la tension de polarisation :

a) : Jiang et al. [4], b) Gerber et al. [5]

À basse température (673-973 K), la vitesse de gravure est faible, mais la densité d'atomes d'hydrogène est élevée. La croissance est principalement régie par les réactions chimiques de surface via l'hydrogène atomique et les précurseurs carbonés à la surface. Dans cette gamme de température, la vitesse de croissance suit une loi de type Arrhenius [8].

À haute température (1073-1273 K), la croissance est régie par les réactions chimiques de surface via les précurseurs carbonés et par le processus de diffusion de l'hydrogène dans la couche limite. La vitesse de croissance suit dans ce cas une loi différente [8].

Ainsi, il est admis que l'influence de la température, à  $\frac{[C]}{[H]}$  constant, sur la morphologie des cristaux isolés est de promouvoir une morphologie proche du cube à haute température et proche de l'octaèdre pour des températures plus basses [6,9,10,11,12].

L'étude de l'influence de la température du substrat est complexe car il est nécessaire de faire varier la température sans modifier la densité de puissance du plasma (puissance micro-ondes et la pression) [3]. Le réacteur est équipé d'un porte substrat chauffant par induction qui permet d'atteindre des températures élevées rapidement. L'inducteur chauffe le support en graphite sur lequel le porte substrat repose. Ainsi, l'échantillon est chauffé par conduction via le porte substrat. Nous avons également développé un système de chauffage par effet Joule. Ce système se compose d'une pièce cylindrique en nitrure de bore avec un pas de vis sur lequel s'enroule un filament de tungstène d'un diamètre de 0,7 mm. Le filament est isolé électriquement à l'aide d'un tube en nitrure de bore (voir Figure III- 6). Le chauffage par effet joule est généré via un générateur à courant continu. Dans les deux configurations, l'échantillon est chauffé dans un premier temps sous vide ( $10^{-3}$  hPa) pendant quelques minutes (2 et 5 minutes). Puis, sous atmosphère d'hydrogène sans plasma pendant quelques secondes. Ensuite, l'initiation du plasma micro-ondes a lieu pendant une durée fixe et suivie de l'étape de polarisation. Ainsi, on peut atteindre différentes températures lors de l'étape de polarisation en changeant la durée du chauffage sous hydrogène et sous plasma micro-ondes. Les mesures de température ont été réalisées à l'aide d'un pyromètre optique. Les valeurs mesurées présentent les températures moyennes à la surface du substrat.

L'évolution de la morphologie avec la température a été observée pour les deux modes de chauffage. D'après la Figure III-7, l'échantillon élaboré en utilisant l'effet joule, où la température de dépôt est de l'ordre de 953 K, présente des cristaux maclés qui sont sujets à une forte germination secondaire. En revanche, le dépôt élaboré en utilisant le chauffage par induction (température de dépôt de l'ordre de 1133 K) montre des cristaux bien facettés où les faces sont lisses et exemptes de germination secondaire. On peut constater également une forte densité de cristaux. Cette différence de température (~ 200 K) confirme la dépendance

de la morphologie et de la densité en fonction de la température de dépôt (indépendamment des deux modes de chauffage). Les travaux établis par Kulisch *et al.* [13] ont montré qu'il existe une température critique (870 K) au-delà de laquelle la germination est inhibée. Cette température dépend des autres paramètres de dépôt et principalement de la concentration des espèces hydrocarbonées dans la phase gazeuse.

Par conséquent, l'évolution de la densité de cristaux en fonction de la température n'est pas lié directement à la température intrinsèque du substrat mais aux interactions entre la phase gazeuse et le substrat qui ne dépendent pas que de la température de surface de ce dernier.

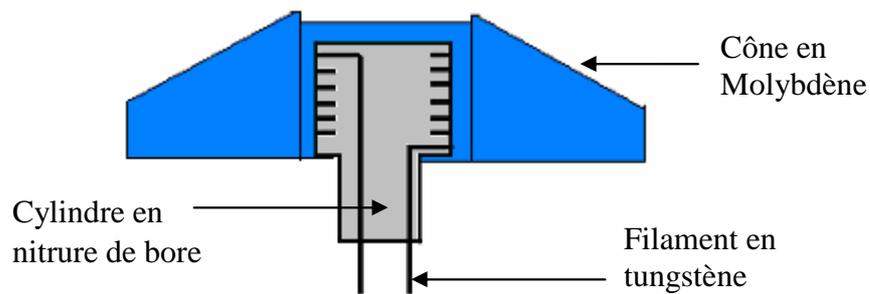


Figure III- 6: Schéma du porte-substrat chauffé par effet Joule

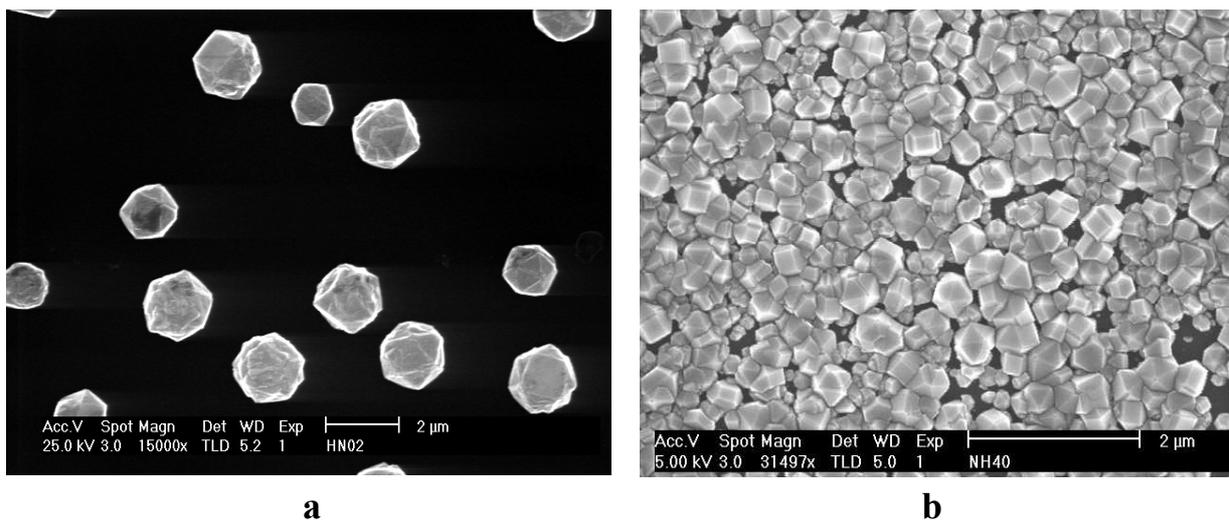


Figure III-7: Illustration de l'effet de la température de surface sur la morphologie des cristaux du diamant (30 min de croissance): a- Chauffage par effet Joule (température de dépôt 953 K)  
b- Chauffage par induction (température de dépôt 1133 K)

### **III-2-3 Conditions d'obtention de dépôts homogènes**

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le recouvrement du substrat par la décharge secondaire reste qualitative dans la mesure où elle est basée sur une observation visuelle des phénomènes et du dépôt de diamant. La qualité chimique et structurale d'un film de diamant est conditionnée par le choix des paramètres de croissance. Ceux-ci doivent être menés de façon à sélectionner les dépôts homogènes qui présentent des spectres Raman caractéristiques du diamant sans défauts. Une caractérisation morphologique des dépôts de diamant obtenus a été effectuée systématiquement par microscopie électronique à balayage.

Nous avons effectué un balayage des paramètres de synthèse afin d'obtenir un dépôt homogène. Cela a nécessité un grand nombre d'expériences car le choix de ces paramètres est très vaste. Le Tableau III-3 résume les différentes conditions expérimentales conduisant à un dépôt homogène.

La photo MEB correspondante est présentée sur la Figure III- 8. Nous remarquons la présence des cristaux bien facettés exempts de germination secondaire. Le choix de ces conditions est qualitatif puisque notre choix était basé sur des observations visuelle (recouvrement du substrat et l'homogénéité des dépôts) et sur la morphologie des cristaux et films de diamant, de la densité de germination et de la présence des défauts en surface des faces.

Une caractérisation par microscopie électronique à transmission présentée sur les Figure III-9 et Figure III-10, nous a permis d'observer de façon plus fines les défauts structuraux présents dans le film (joint de macle, dislocations,..) et d'apprécier la cristallinité sur les clichés de diffraction électronique.

La Figure III-9 révèle la présence des défauts et des cristaux multimaclés dans le dépôt. Le cliché de diffraction (Figure III- 10) met en évidence la désorientation des cristaux et la présence d'anneaux indique la présence d'une phase amorphe. La présence de cette phase peut provenir d'un processus d'amorphisation pendant la préparation des lames minces (amincissement par bombardement ionique).

	Chauffage	Décapage	Polarisation	Croissance
Durée (s)	180	120	90	5400
Pression (hPa)	$10^{-3}$	17	17	17
Puissance $\mu$ -ondes (w)		400	400	400
Débit gazeux ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )		400	400	150
Composition gazeuse				
Teneur en $\text{H}_2$ (vol%)		100	96	99,5
Teneur en $\text{CH}_4$ (vol%)			4	0,5
Tension de polarisation (V)			-150	

---

Substrat : Si (100)  $10 \times 10 \text{ mm}^2$   
 Porte substrat : Molybdène (avec cône)  
 Electrode : Molybdène

Tableau III-3: Conditions expérimentales conduisant à la synthèse de dépôts de diamant homogènes.

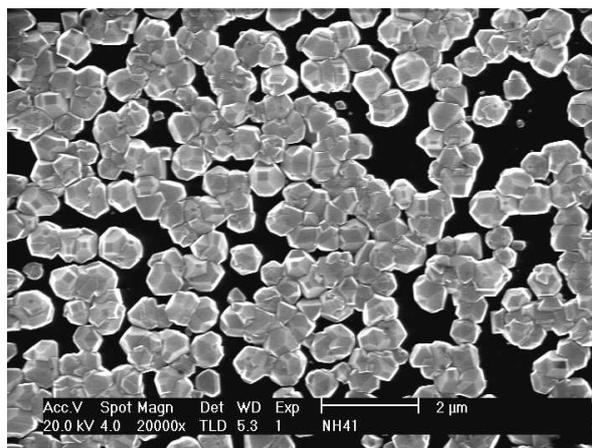


Figure III- 8 : Photo MEB d'un dépôt de diamant présentant une densité homogène élaboré selon les conditions reportées dans le tableau III-3

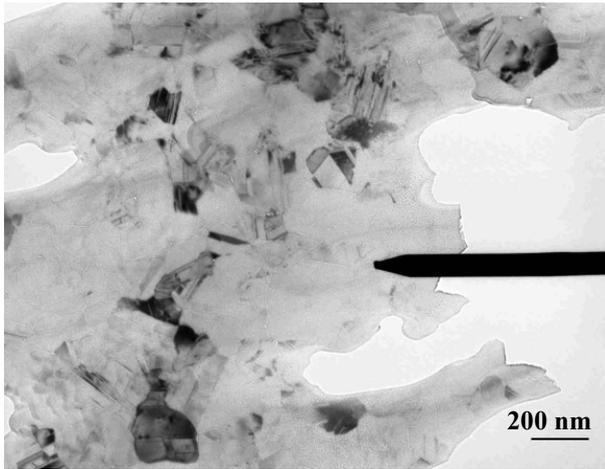


Figure III-9: Micrographie en fond clair du dépôt de diamant

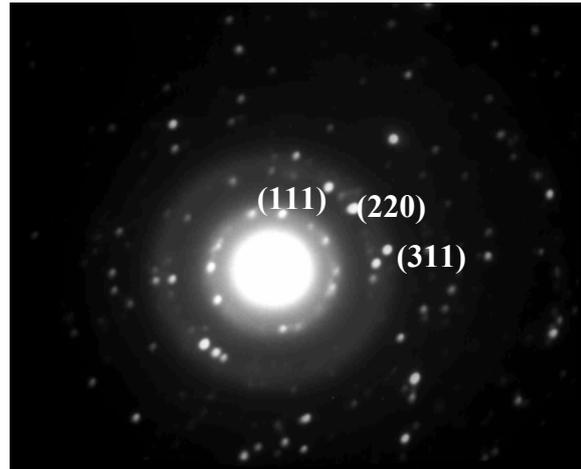


Figure III-10: Cliché de diffraction en aire sélectionnée.

### III-3 Dispositifs expérimentaux d'analyse

Les cristaux et films de diamant CVD élaborés ont été caractérisés du point de vue de leurs structures (morphologie, taille des grains et orientation) et de leur pureté (présence des phases graphitiques et des phases du carbone amorphe, impuretés, degré de cristallinité). Ces différentes caractérisations doivent nous permettre d'évaluer la qualité globale.

Les principales techniques que nous avons mises en œuvre pour caractériser le diamant sont :

- La spectroscopie Raman
- La photoluminescence
- La spectroscopie XPS
- La microscopie électronique à balayage (MEB)
- La diffraction des rayons X (DRX)

Nous tenons à noter que certaines techniques n'ont fait l'objet que de peu de mesures, soit par manque de disponibilité des appareils (Photoluminescence), soit en raison du faible apport d'informations pour notre étude (SIMS, EDX, Microsonde de castaing), ou encore de la difficulté de mise en œuvre de ces moyens (IR). Les résultats obtenus par ces techniques seront détaillés dans les chapitres correspondants.

### **III-3-1 Microscopie électronique à balayage**

Pour avoir une description morphologique des cristaux et films de diamant, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) qui nous a permis d'étudier l'effet des gaz additifs sur la morphologie des dépôts formés, d'analyser la topographie des films de diamant, et d'étudier l'aspect cristallin des cristaux isolés ou des structures émergentes à la surface des films.

#### **III-3-1-1 Appareillage et conditions d'analyse**

Au cours de notre étude, la morphologie des dépôts du diamant a été évaluée par la microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope Philips model XL 30 S<sub>FEG</sub>.

L'observation des cristaux et 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. Cette facilité est probablement due à un écoulement préférentiel des charges au niveau des joints de grains, zones toujours perturbées contenant des phases plus conductrices de type graphitique, carbone amorphe ou d'autres impuretés. Néanmoins, l'obtention de photos de bonne qualité est souvent conditionnée par l'utilisation du mode haute résolution à 25 KV. L'inconvénient majeur avec le MEB est l'effet du bombardement électronique, qui peut créer dans certains cas une localisation de charges, qui provoque un craquage de composés carbonés (apparition des taches noires).

#### **III-3-1-2 Morphologies et microstructures**

L'observation détaillée des faces cristallines des cristaux ou des films de diamant par MEB, permet d'évaluer la topographie des dépôts et 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'observation de la surface des échantillons donne aussi des informations sur la taille des cristaux et permet de caractériser les défauts de croissance.

##### ***a- orientation préférentielle des cristaux***

La Figure III-11 montre un film de diamant avec un taux important d'épitaxie. Sur cette figure, il apparaît des facettes carrées {100} parallèles à la surface. Cette croissance préférentielle dépend directement des conditions d'élaboration choisies et met en évidence le mécanisme d'évolution sélective.

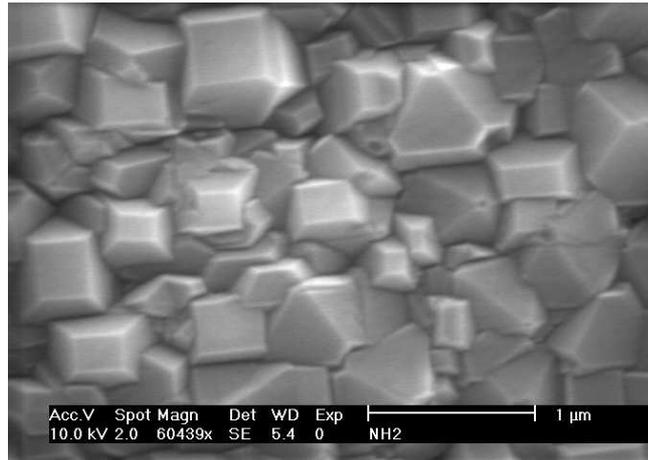


Figure III-11: Photo MEB de la surface d'un dépôt de diamant présentant des cristaux en relation d'épitaxie avec le substrat

**b- Défauts de surface**

Sur certains échantillons, nous remarquons une croissance anormale qui s'est produite localement. Des îlots sont formés à la surface, l'étude par spectroscopie Raman révèle que ces îlots sont composés du diamant et de phases carbonées amorphes (large bande au voisinage de  $1500\text{ cm}^{-1}$ ). La Figure III-12 illustre la présence de ces défauts à la surface des échantillons.

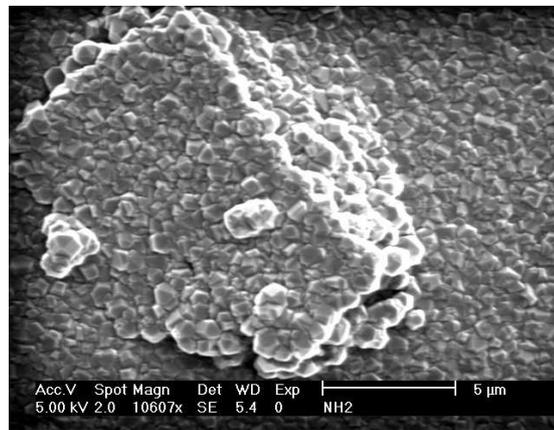
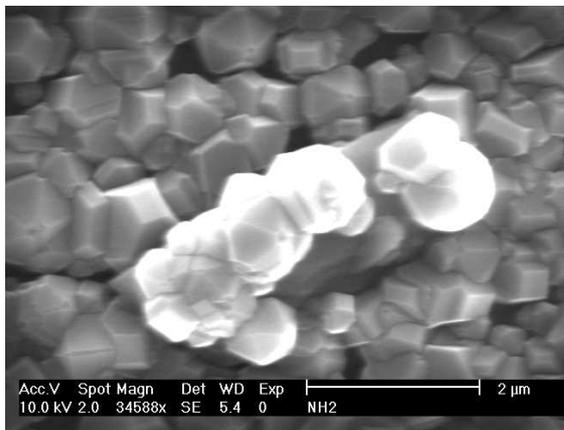


Figure III-12: Photos MEB des défauts présents la surface d'un dépôt de diamant

**c- Inhomogénéité de surface**

Nous avons remarqué pour certains échantillons (en présence de l'argon), la présence de plusieurs morphologies au sein même du dépôt qui varient du bord au centre, dues essentiellement à l'hétérogénéité du plasma micro-onde, présentées sur la Figure III-13. Ces variations ont été limitées au maximum pour éviter des analyses dépendant de la localisation sur l'échantillon.

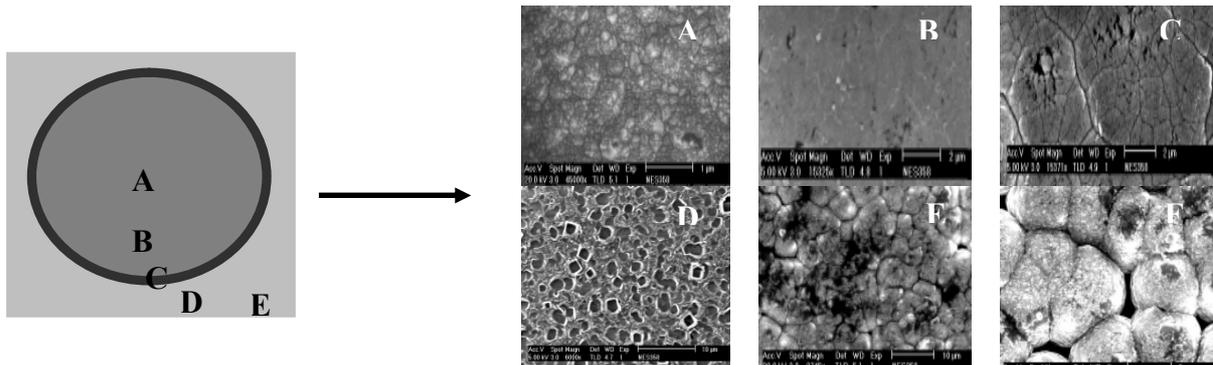


Figure III-13: Variations de la microstructure au sein d'un même échantillon

**d- Morphologies cristallines**

L'observation des cristaux de diamant par le MEB a permis de caractériser différentes morphologies au cours des différents essais d'élaboration menés dans le cadre de l'optimisation des conditions de synthèse. Les micrographies Figure III-14 à Figure III-19 illustrent ces différentes morphologies.

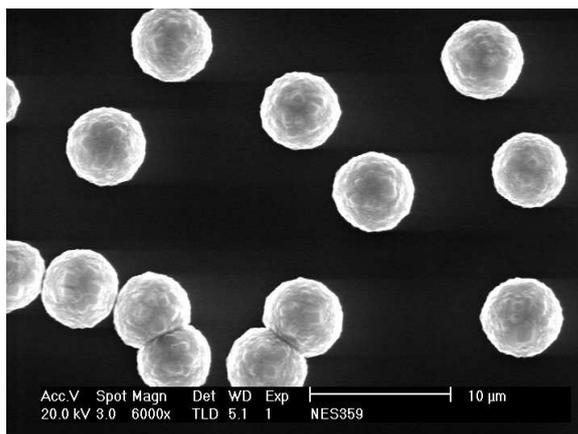


Figure III-14: Photo MEB des particules sphéroïdes microcristallines

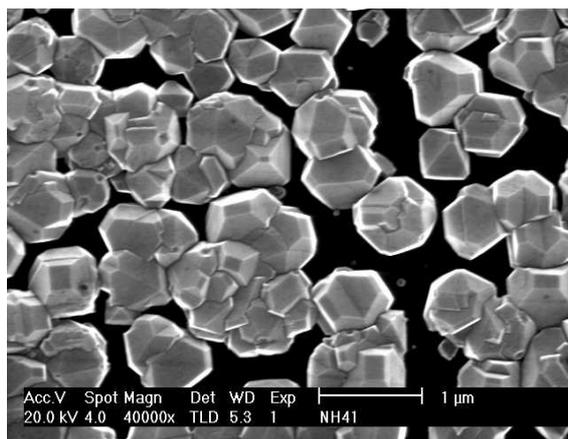


Figure III-15: Photo MEB des particules facettées monocristallines ou multimaculées

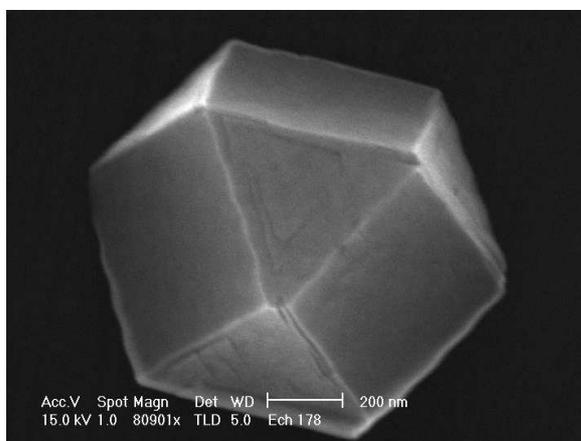


Figure III-16: Photo MEB d'une particule cuboctaédrique (monocristal)

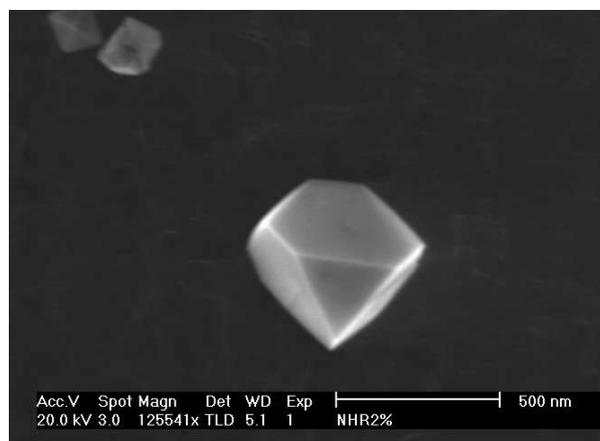


Figure III-17: Photo MEB d'un monocristal

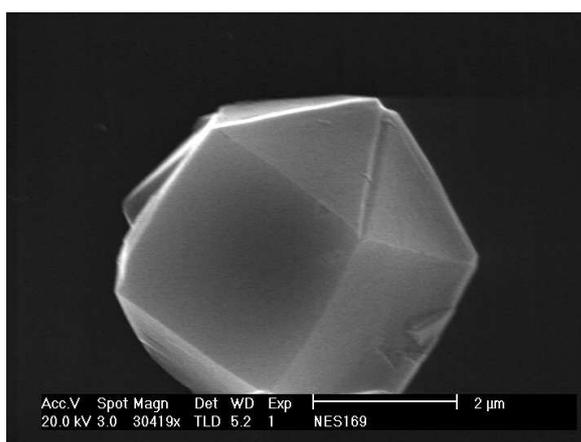


Figure III-18: Photo MEB d'une particule décaédrique (particule multimaculée)

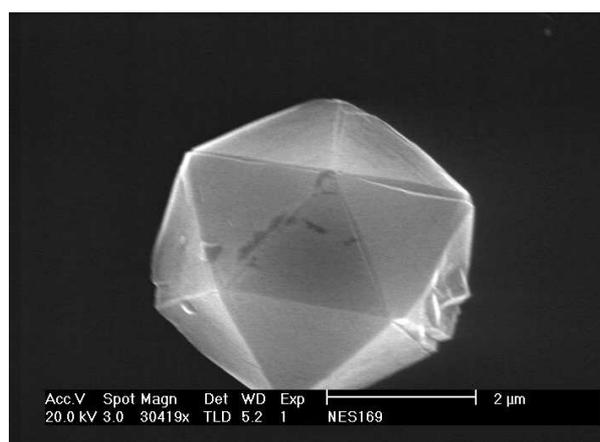


Figure III-19: Photo MEB d'une particule icosaédrique (particule multimaculée)

### III-3-2 Diffraction des rayons X

#### III-3-2-1 Appareillage et conditions d'analyse

La diffraction de rayons X sur poudre donne accès aux phases présentes dans le matériau mais également, lorsque les diffractomètres possèdent une bonne résolution instrumentale, à la microstructure de l'échantillon par une analyse fine des profils de raies de diffraction. L'instrument d'analyse utilisé dans cette étude est un diffractomètre de Rayons X Siemens D500 en configuration Bragg-Brentano ( $\lambda = 0,17889$  nm pour la raie  $K\alpha_1$  du cobalt). En raison de la faible épaisseur des dépôts, les intensités diffractées sont faibles ou peu intenses et le rapport signal / bruit est médiocre. Dans le cas des cristaux isolés, nous n'avons pas réussi à faire des mesures. Pour obtenir plus de signal et d'informations, des analyses ont été réalisées avec un compteur courbe INEL. L'avantage est de pouvoir utiliser des angles d'incidence faibles ( $4^\circ$ ) permettant de mieux sonder les dépôts peu épais. Une étude des diffractogrammes obtenus dans le cas d'une élévation de la teneur en argon et en oxygène sera détaillée ultérieurement.

#### Diffraction en géométrie $\theta/2\theta$

Dans cette géométrie, le vecteur de diffusion est toujours perpendiculaire au plan de l'échantillon. Lorsque l'angle  $\theta$  varie, des pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires qui vérifient la loi de Bragg :  $\lambda n = 2 d_{hkl} \sin \theta$

Dans le cas des couches minces, les diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  permettent d'obtenir une première estimation de la texture de la couche. Lorsque les réflexions  $(00l)$  d'une phase sont observées, les axes  $c$  des grains sont préférentiellement orientés perpendiculairement au plan du substrat. Toutefois, cette mesure ne revêt pas un caractère quantitatif et peut être trompeuse. En effet, le fait de n'observer que les réflexions  $(00l)$  avec des taux de comptage limités ne signifie pas nécessairement que les axes  $c$  sont parfaitement alignés. Cela peut provenir d'une distribution angulaire d'axes  $c$  autour d'une orientation moyenne supposée perpendiculaire au plan du substrat (Figure III- 20).

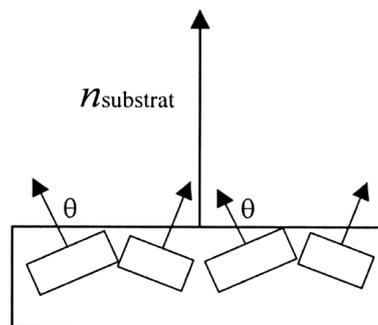


Figure III- 20 : Désorientation des grains par rapport à la normale  $n$  au substrat

La géométrie  $\theta$ - $2\theta$  fournit essentiellement des informations sur l'empilement suivant la direction de croissance. Outre la famille de plans  $(hkl)$  diffractant, elle fournit des informations sur la longueur de cohérence perpendiculaire, c'est à dire l'épaisseur sur laquelle la cohérence cristalline est conservée à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{\sqrt{a^2 - b^2} \cdot \cos \theta}$$

D : taille moyenne des cristallites

k : facteur de forme qui vaut de 1 à 0,9

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

a : largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction

b : largeur à mi-hauteur (FWHM) du diffractomètre

$\theta$  : angle de diffraction

Plus les cristallites sont petites, plus les raies sont larges. Cet effet devient visible pour les cristallites faisant moins de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ceci s'explique de la manière suivante. Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan  $(hkl)$  (c.-à-d.  $2\theta = 2\theta_{hkl}$ ), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Supposons que nous nous écartons maintenant légèrement des conditions de Bragg ( $2\theta = 2\theta_{hkl} + \epsilon$ ), il n'y a alors qu'un léger déphasage  $\alpha$  entre les rayons diffractés par deux plans successifs, donc les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan  $m = \pi/\alpha$ . S'il y a moins de  $m$  plans dans la cristallite, alors l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction  $2\theta_{hkl} + \epsilon$ . Ce sera le cas si la cristallite est plus petit que  $m \cdot d$  ( $d$  étant la distance interréticulaire des plans  $(hkl)$ ). Donc, par rapport à un pic mesuré sur un échantillon à grosses cristallites, on a un élargissement du pic qui est donné par la formule de Scherrer citée ci-dessus.

Le décalage des pics par rapport à la position théorique peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'informations sur les caractéristiques physiques de l'échantillon. Les contraintes induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires  $d$ , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon.

La Figure III-21 présente un diffractogramme où les trois premières raies de diffraction du diamant (111), (220) et (311) apparaissent très nettement.

Les valeurs des rapports d'intensités sont proches des valeurs étalons (diamant en poudre). Le développement d'une texture proche  $\langle 100 \rangle$  n'a été observé que pour des conditions de synthèse bien définies [14]. Cela confirme bien l'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie, la taille et l'orientation des cristaux reportée par différents auteurs [14,15,16].

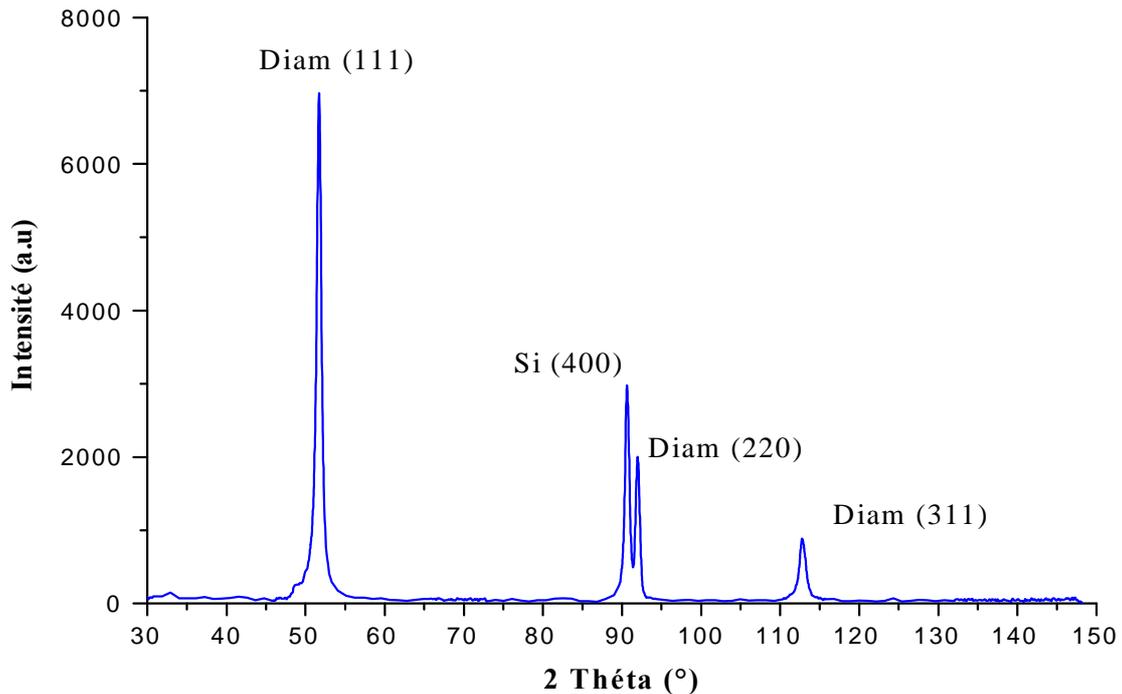


Figure III-21: Diffractogramme des rayons X ( $\lambda = 0,17889$  nm) réalisé en géométrie INEL d'un dépôt de diamant

### III-3-3 Le spectromètre Raman

L'analyse de nos échantillons a été réalisée par microsonde Raman au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université Nancy 1, équipe Chimie et Spectrochimie des Interfaces. Le micro-spectromètre Raman confocal est de marque Jobin-Yvon T64000. Ce dispositif permet l'analyse de zones ponctuelles (1  $\mu\text{m}$ ) par focalisation du faisceau laser et facilite le contrôle visuel de l'impact du laser au niveau de l'échantillon. Cet appareil se caractérise par une grande rapidité d'acquisition des données, une haute résolution et une sensibilité élevée.

### **III-3-3-1 Appareillage**

Le spectromètre Jobin Yvon T64000 est constitué de deux étages: un étage prémonochromateur et un étage spectrographe. L'étage prémonochromateur possède deux monochromateurs à réseau 1800 traits/mm montés en configuration soustractive. Son rôle est celui d'un filtre pour l'excitation incidente. L'étage spectrographe est un simple monochromateur dont le réseau peut être suivant l'usage un 600 traits/mm ou un 1800 traits/mm. La détection du signal est assurée par une caméra CCD.

Son principe de fonctionnement consiste à enregistrer un spectre plage par plage. La lumière qui rentre dans l'étage spectrographe est dispersée par le réseau sur toute l'étendue de la CCD. Pour chaque position du réseau une plage spectrale dont la largeur dépend de l'énergie de la lumière diffusée et du réseau utilisé est enregistrée dans un même temps. Cet instrument est particulièrement bien adapté pour des mesures de signaux faibles. Dans le cas de signaux intenses son grand avantage est le gain de temps dans l'acquisition d'un spectre.

Cet instrument a différentes possibilités: Il peut être utilisée en triple ou simple monochromateurs suivant les conditions d'expériences requises (mesures ou non à basse fréquence, faible ou haute résolution, étendue de la bande spectrale). Toutes les mesures sont effectuées sous microscope. L'appareil est équipé d'une optique confocale qui permet des mesures sur des échantillons de faibles dimensions et d'augmenter la résolution spatiale, latérale et en profondeur. Il est ainsi possible de limiter la profondeur de la zone d'analyse à moins de 1  $\mu\text{m}$  pour des échantillons transparents.

#### **1°-Source laser excitatrice**

Nous avons utilisé un laser à argon ( $\text{Ar}^+$ ) de puissance 5W toutes raies qui permet d'avoir trois raies principales, 514nm, 488nm et 458nm. Le rayon laser incident est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope Bx40 de marque Olympus, permettant ainsi l'analyse d'un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ .

#### **2°-Système dispersif**

Il est constitué de deux blocs : le double étage du prémonochromateur comportant deux réseaux en série séparés par des miroirs et le spectrographe qui permettent de disperser la lumière diffusée pour en faire une analyse spectrale. Le faisceau ainsi obtenu, sans diffusion Rayleigh, arrive dans le spectrographe où il est dispersé par le troisième réseau de 1800 traits/mm puis envoyé sur le détecteur CCD.

Le spectromètre Raman présente également la possibilité de travailler en passage direct (réseau simple) vers l'étage spectrographe. Dans ce cas, le signal traverse un filtre

notch pour éliminer la diffusion Rayleigh et arrive directement dans le spectrographe. Cependant le filtre supprime également les vibrations émises à basses fréquences. L'avantage de ne pas passer par les deux premiers réseaux est un gain de l'intensité d'environ un facteur 10, donc une plus grande détection des faibles signaux. Il est par ailleurs possible d'utiliser différents réseaux dispersifs (600 traits/mm et 1800 traits/mm).

**3°-Détecteur CCD (charge coupled Device) :**

Ce détecteur multicanal, refroidi à la température de 140 K permet d'obtenir un spectre sur un large domaine de fréquences dans le même intervalle de temps en une seule acquisition et de détecter des signaux de très faible intensité. Il se compose d'une matrice de 256µm x 1024 pixels. Chaque pixel génère une charge électrique proportionnelle à l'intensité lumineuse perçue qui est alors digitalisée. Ce système permet un temps d'acquisition long car le bruit électronique est faible et sa sensibilité atteint 4 photons/min. La résolution spectrale est de 3 pixels.

Les caractéristiques des différents modes dispersifs sont présentées dans Tableau III-4:

Mode dispersif	Résolution (cm <sup>-1</sup> )	Plage spectrale
Triple soustractif 1800 (traits/mm)	2,2	770 cm <sup>-1</sup>
Passage direct 1800 traits/mm	2,2	770 cm <sup>-1</sup>
Passage direct 600 traits/mm	8	2700 cm <sup>-1</sup>

Tableau III-4: Les différents modes de fonctionnement du spectromètre T64000 pour une longueur d'onde excitatrice de 514,5 nm.

**III-3-3-2 Conditions d'analyse**

Nous avons utilisé trois longueurs d'onde (514,5 nm, 632 nm et 457 nm) avec une puissance en sortie pour le laser vert (514,5nm) de 5 mW. La puissance arrivant sur l'échantillon vaut environ 10% de la puissance en sortie du laser (les 90% de perte sont dus aux différents éléments optiques situés entre le laser et le film). L'étalonnage du dispositif expérimental est vérifié en utilisant une vibration à 520 cm<sup>-1</sup> d'un étalon de silicium cristallin. Nous avons utilisé pour nos échantillons le réseau triple 1800 traits/mm.

Les spectres Raman sont établis en indiquant le déplacement Raman en nombre d'onde des photons diffusés par rapport aux photons issus de la diffusion Rayleigh, de même fréquence que la longueur d'onde excitatrice:  $\nu = 1/\lambda_{\text{Rayleigh}} - 1/\lambda_{\text{Stokes}}$  (cm<sup>-1</sup>)

Les spectres Raman obtenus pour nos échantillons ont été réalisés entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>, pour une zone d'analyse de quelques micromètres carrés incluant dans la majeure partie

des cas, plusieurs structures émergentes de la surface des cristaux. Systématiquement, différentes surfaces sur chaque cristal et chaque film sont explorées afin de vérifier l'homogénéité des échantillons et que l'analyse micro-Raman procure une information correspondant à la morphologie et la nature de l'échantillon.

### **III-3-4 Le spectromètre XPS**

#### **III-3-4-1 Appareillage**

Au cours de cette étude, les analyses XPS ont été réalisées *ex situ* au laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME) de l'Université Nancy 1 par J. Lambert. Les mesures de spectroscopie XPS ont été réalisées sur deux appareils différents. Les premières expériences ont été effectuées avec un spectromètre classique avec une source aluminium. Les secondes ont été réalisées avec un nouveau spectromètre de type KRATOS AXIS ULTRADLD sous ultra-vide (pression de l'ordre de  $10^{-9}$  Pa) équipé d'une source monochromatique Al  $K_{\alpha}$  à 1486,6 eV (voir Figure III- 22). La surface d'échantillon irradiée est d'environ  $700 \mu\text{m}^2$  avec une ouverture de  $15 \mu\text{m}$  de diamètre. Deux types de mesures ont été réalisés: des spectres à large balayage (survey scan) enregistrés de 0 à 1100 eV par pas de 1 eV, avec une résolution de 1 eV d'une part, puis des spectres du carbone, de l'oxygène, de l'azote et de silicium enregistrés au voisinage de l'énergie correspondante à chaque élément par pas de 0,05 eV, avec une résolution de 0,5 eV d'autre part. Pour les spectres complets, l'énergie de passage égale à 160 eV et de l'ordre de 20 eV pour les spectres de détail. Cette nouvelle installation permet d'avoir :

- une très bonne sensibilité
- une bonne résolution spectrale
- une bonne résolution spatiale (pallié le problème des échantillons hétérogènes)
- une imagerie spectroscopique
- un contrôle de la neutralisation de la charge de surface (les échantillons sont souvent des isolants électroniques)
- une analyse angulaire (augmenter la sensibilité de surface)
- un contrôle de la température de l'échantillon (conserver les espèces sublimables sous vide).

Seuls les résultats obtenus par la nouvelle installation sont présentés dans la suite de ce travail.



Figure III- 22: Photographie de l'appareil XPS (Ultra Axis de KRATOS)

L'analyseur est de type hémisphérique 180° avec multidétection. Il est précédé d'une lentille électrostatique qui présente l'avantage d'éloigner les hémisphères de l'analyseur (ces hémisphères ont un diamètre moyen de 25 cm) et également de contrôler l'énergie des électrons arrivant dans le plan de la fente d'entrée de l'analyseur (mode retardateur). La taille des fentes d'entrée détermine la dimension de la zone analysée sur la surface. Elle peut être modifiée de l'extérieur et permet ainsi l'analyse de zones de quelques mm<sup>2</sup> (en utilisant les sources polychromatiques) ou de 700 μm<sup>2</sup> quand on utilise la source monochromatique. Le jeu des iris permet d'atteindre une résolution ultime de 30 μm<sup>2</sup> environ. Par la conjugaison de l'utilisation d'une lentille magnétique (qui a pour fonction la focalisation des électrons le long de l'axe de l'instrument) et d'une multidétection à 115 canaux avec l'utilisation (pour la première fois) de détecteurs à ligne à retard, la sensibilité atteinte est excellente. Le système de détection à la sortie de l'analyseur est constitué d'un jeu de galettes microcanaux qui permettent de transformer les photoélectrons incidents en "paquets" de 10<sup>5</sup> à 10<sup>6</sup> électrons dont la position est ensuite repérée grâce à une ligne à retard dont la technologie est inspirée des détecteurs à fils de Charpak.

### III-3-4-2 Eléments de traitement du signal

#### **a- Limites de détection, bruit statistique**

La limite de détection correspond à l'intensité du signal minimum détectable. Pour un élément A, cette limite est fonction de l'intensité  $I_A$  du signal spécifique de cet élément, de l'intensité  $I_{BF}$  du fond continu et des fluctuations statistiques de ces signaux. Pour que le signal soit détectable, il faut que son intensité soit supérieure aux fluctuations statistiques du bruit qui suit habituellement une distribution de Poisson avec un écart type  $\sigma$  :

$$\sigma = \sqrt{S_{BF}} = \sqrt{I_{BF} t}, \quad \text{où } t \text{ est le temps de comptage}$$

**b- Lissage du signal et tracé de la ligne de base**

Les techniques de lissage utilisées sont classiques. Les plus courantes sont du type polynomial (le choix de degré de polynôme est parfois sensible) ou utilisation de la transformée de Fourier qui permet l'élimination des fréquences élevées.

**c- Largeur et forme de décomposition de pics**

La décomposition de pics est une des opérations les plus complexes que l'utilisateur aura à mettre en œuvre car il faudra tenir compte de la forme des pics. Les programmes usuels offrent plusieurs possibilités de traitement (gaussiennes, lorentziennes, convolution gaussienne- lorentzienne, Doniach-Sunjic.). L'élargissement des pics dû à la multiplicité d'environnements chimiques ainsi que les complications venant des structures multiplets et des pics satellites devront être pris en compte.

**d- Imagerie XPS**

La combinaison des performances spécifiques d'XPS (analyse élémentaire quantitative et information chimique) avec la possibilité d'une analyse résolue spatialement est extrêmement importante pour l'analyse de surface d'échantillons hétérogènes. Dans cette configuration on peut entreprendre des études similaires à celles réalisées, en volume, par microsonde électronique. Pratiquement, trois voies ont été explorées, à savoir :

**1-la focalisation des rayons X permettant d'accéder à une zone limitée de l'échantillon**

La difficulté de focaliser le rayonnement X a pendant longtemps été un obstacle majeur au développement de cette approche. Il faut faire appel soit à des cristaux courbes soit à des lentilles RX. Cependant, très récemment des faisceaux X de 10  $\mu\text{m}$  ont été obtenus et les images peuvent être obtenues soit en balayant le « spot » X sur la surface soit en déplaçant l'échantillon sous l'impact X. Les difficultés essentielles de cette approche (et d'ailleurs de toutes les approches sur des zones microniques) sont la sensibilité, la détérioration de la surface sous irradiation et la définition précise de la zone analysée.

**2-la sélection d'une aire analysée limitée au travers de l'optique électronique, mise en place de diaphragmes et augmentation de l'angle de collection**

Cette approche consiste à limiter la surface d'où proviennent les photoélectrons grâce à un jeu de lentilles électronique et de diaphragmes. Comme le signal recueilli dépend directement de l'aire de la zone analysée il faudra trouver des compromis entre la résolution spatiale et le temps d'acquisition. En pratique une résolution de 100 $\mu\text{m}$  est accessible et l'imagerie est obtenue soit par le déplacement de l'échantillon grâce à un manipulateur de précision soit en ajoutant des déflections électrostatiques pour explorer les différentes zones de l'échantillon.

### 3- l'utilisation de réseaux de détecteurs associés avec une optique d'imagerie

Une dernière voie consiste à associer des détecteurs multi-segments avec des optiques d'imagerie sophistiquées pour obtenir des images électroniques (résolues en énergie) à des vitesses d'acquisition très rapides. Actuellement une résolution meilleure que 15  $\mu\text{m}$  peut être obtenue. C'est cette dernière option qui a été installée sur l'installation disponible au LCPME (voir figure ci-dessus). On obtient une image spectroscopique en se plaçant au sommet d'un pic d'intérêt en quelques minutes. La Figure III-23 représente une image spectroscopique d'une surface de diamant IIa. Il est alors possible à partir de ces images de sélectionner une zone de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre pour procéder à une analyse XPS détaillée de cette zone.

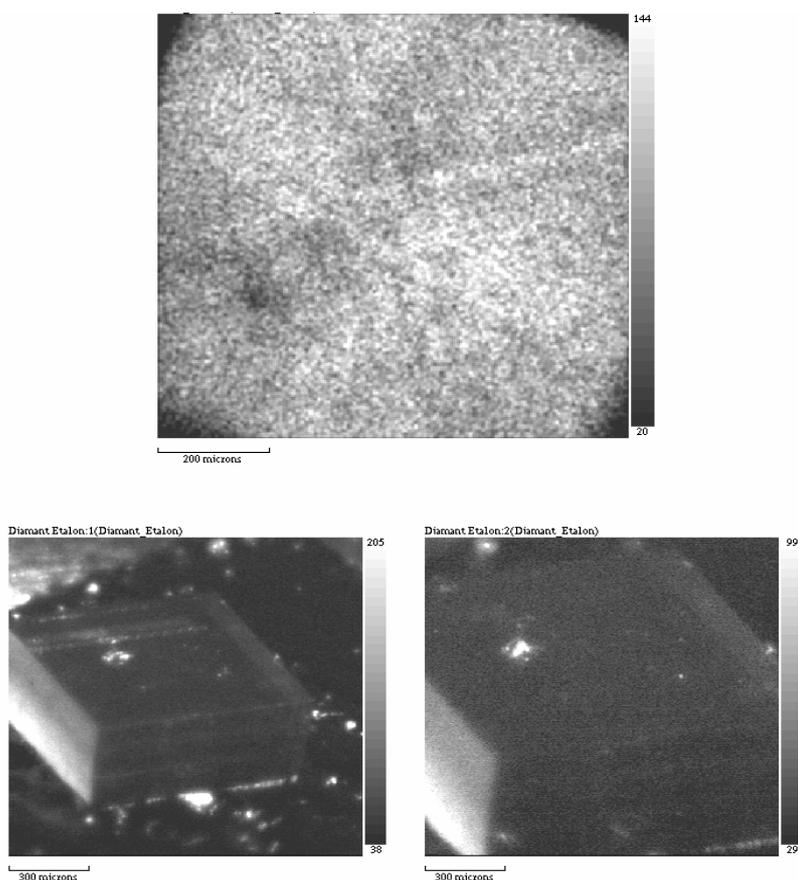


Figure III-23 : Imagerie spectroscopique d'une surface de diamant IIa

### **III-3-5 Le spectromètre de photoluminescence : (appareillage et conditions d'analyses)**

L'analyse de nos échantillons a été réalisée par spectroscopie de photoluminescence (PL) au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de l'Université Nancy 1 par H.Rinnert. Le dispositif de PL comprend :

- une source UV (lampe Hg de 200W de marque Oriel) filtrée à l'aide d'un monochromateur à réseau et d'un filtre passe-bande,
- une cellule échantillon sous vide régulée en température (de 77K à 800K),
- un système de détection composé d'un monochromateur Triax 190 (Jobin Yvon) équipé de trois réseaux (100 , 300 et 1200 tr/mm) blazés à 500 nm et d'un détecteur caméra CCD refroidi à 140 K (Jobin Yvon).

Nous avons utilisé essentiellement le réseau à 300 traits /mm avec une fente d'entrée de 100 $\mu$ m. Le temps d'acquisition des spectres est variable d'une mesure à l'autre. Le spectre de photoluminescence est collecté sur quelques millimètres carrés (mm<sup>2</sup>) de l'échantillon (macro photoluminescence).

### **III-4 Méthodologie employée pour l'étude des dépôts de diamant**

#### **III-4-1 Etude par spectroscopies optiques inélastiques**

Les spectres Raman obtenus sont décomposés en plusieurs raies élémentaires à l'aide du logiciel de traitement Origin. La Figure III-24 illustre la décomposition d'un spectre Raman en plusieurs composantes. Les caractéristiques des pics (fréquences, largeurs à mi-hauteur, intensités et symétrie des pics) et le choix de la ligne de base sont ajustés pour obtenir le meilleur accord avec le signal. L'étude fine de l'évolution des valeurs de ces différentes caractéristiques procure d'une part, des informations qualitatives fondées sur l'évolution de l'allure des signaux de diffusion inélastiques et d'autre part des informations quantitatives fondées sur l'évolution des intensités des raies Raman. On utilise généralement des lorentziennes pour décomposer la raie Raman Diamant, en revanche l'utilisation des gaussiennes est nécessaire pour décomposer les larges bandes du carbone sp<sup>2</sup>.

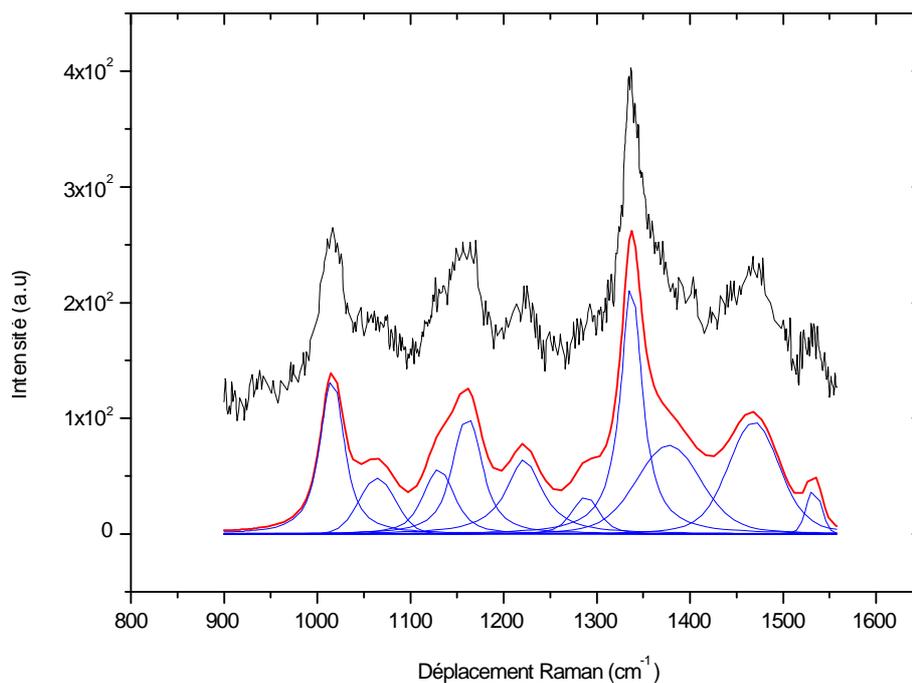


Figure III-24: Décomposition d'un spectre Raman ( $\lambda = 514,5$  nm) d'un film mince de diamant

La Figure III-25 montre un spectre de luminescence obtenu pour la majorité de nos dépôts de diamant. D'après l'allure du spectre, on peut constater que selon qu'on excite dans le bleu ou le vert nous obtenons un profil de « fond de fluorescence » différent. A titre d'exemple, si on excite dans le rouge nous obtenons un profil de fluorescence descendant. En revanche, le spectre obtenu avec l'excitation bleue présente un profil ascendant, comme illustre la Figure III-25.

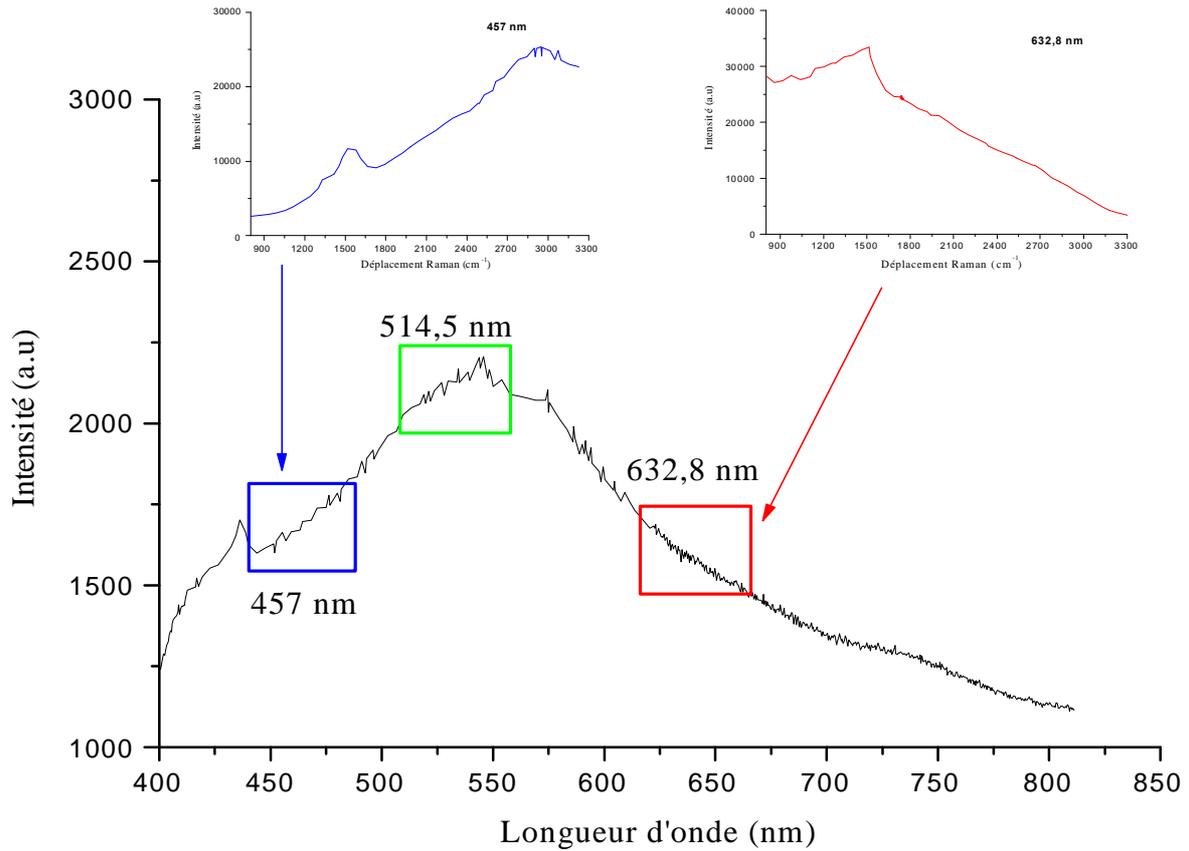


Figure III-25: Spectre de photoluminescence d'un dépôt de diamant et spectres Raman correspondants excités respectivement à 457 nm et 632,8 nm

### III-4-1-1 Inhomogénéité des dépôts de diamant

#### a- Analyse micro-Raman confocale

Les mesures Raman effectuées sur différentes zones des échantillons de diamant polycristallin obtenus après de longues durées de dépôt (30 et 80 h) sont presque identiques, ce qui montre une bonne homogénéité de nos dépôts. Ceci n'est pas le cas pour les dépôts de diamant de durées plus courtes (30 minutes, 1 heure et 10h). Les mesures faites en plusieurs points présentent des spectres Raman très différents (voir Figure III-26).

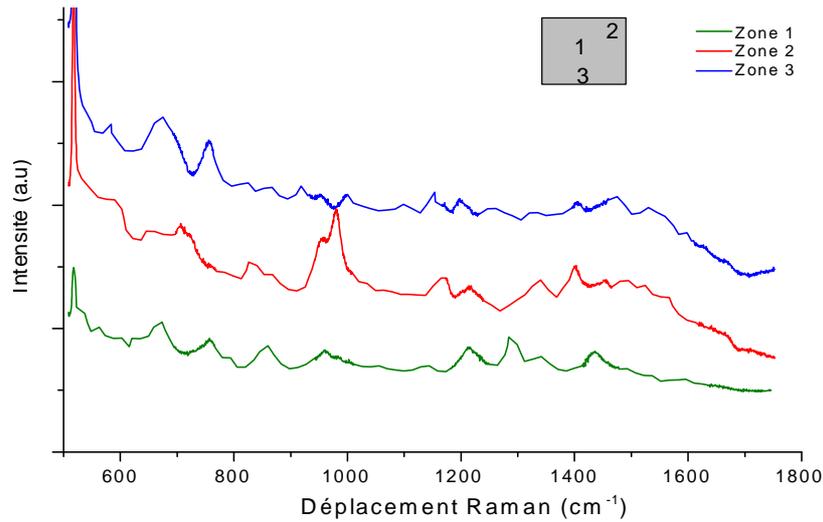


Figure III-26: Spectres Raman ( $\lambda = 514,5$  nm) d'un film polycristallin de 1h 30 de croissance à trois positions différentes

#### b- Analyse macro-Photoluminescence

Des mesures par spectroscopie de photoluminescence ont été réalisées sur différents endroits (à l'échelle du millimètre) d'un même échantillon pour vérifier l'homogénéité et la répartition des défauts dans nos dépôts de diamant. La Figure III-27 montre l'évolution des spectres de luminescence au sein d'un même échantillon. Effectivement, nous remarquons que la luminescence change du centre au bord de l'échantillon et les photos MEB correspondantes confirment l'existence d'une hétérogénéité de morphologie et de densité sur l'ensemble de l'échantillon. La bande de luminescence centrée vers 550 nm (voir Figure III-27) est intense au centre (film continu) et absente sur le spectre pris au bord (présence des cristaux isolés).

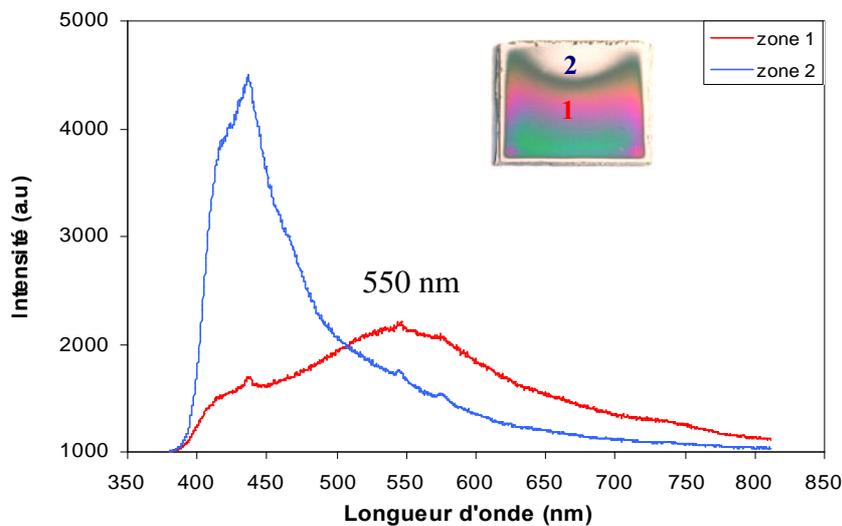


Figure III-27: Evolution des spectres de photoluminescence au sein d'un même échantillon

### III-4-1-2 La luminescence

#### a- Analyse micro confocale inélastique à haute résolution spectrale

Nous avons remarqué la présence d'une bande vers  $2260\text{ cm}^{-1}$  sur certains spectres Raman excités à la longueur d'onde  $632,8\text{ nm}$ . Cette bande correspond à l'énergie absolue  $1,681\text{ eV}$ . Cette bande n'apparaît pas systématiquement dans nos dépôts de diamant. La Figure III- 28 présente la variation de la forme et de l'intensité de cette bande à  $1,681\text{ eV}$  dans un spectre micro-Raman mesuré à différents endroits. Elle est attribuée aux complexes Si (déjà décrite dans le chapitre II).

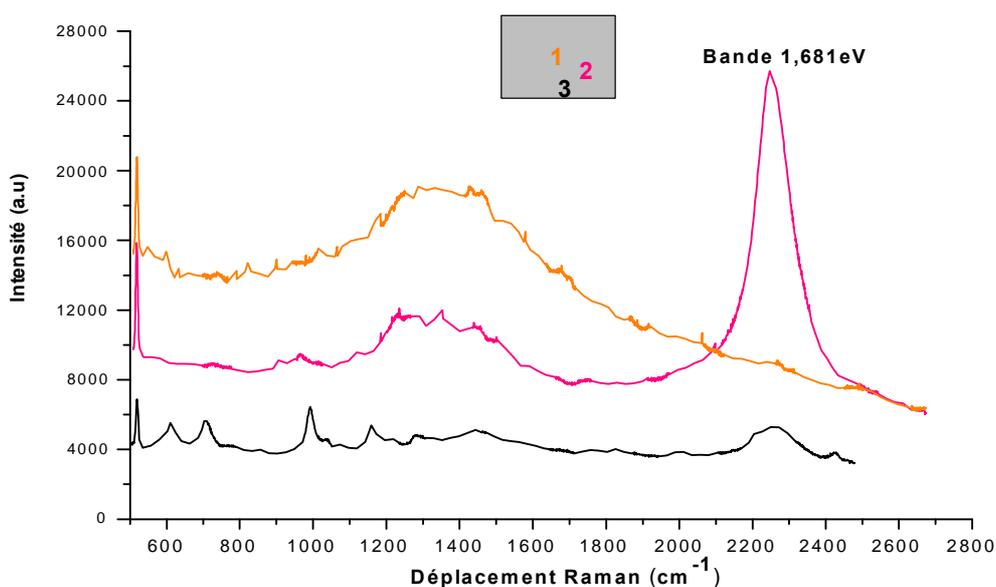


Figure III- 28: Spectres micro-Raman ( $\lambda= 632,8\text{ nm}$ ) d'un film polycristallin collectés sur plusieurs points différents

#### b- Analyse macro-Photoluminescence à basse résolution spectrale

Parallèlement, nous avons réalisé une série de spectres de luminescence à l'échelle macro présentés sur la Figure III-29 montrant un pic vers  $738\text{ nm}$  ( $1,681\text{ eV}$ ). L'intensité de ce pic à  $738\text{ nm}$  est variable dans un même échantillon, indiquant une répartition hétérogène de ces complexes de Si en accord avec nos résultats Raman précédents.

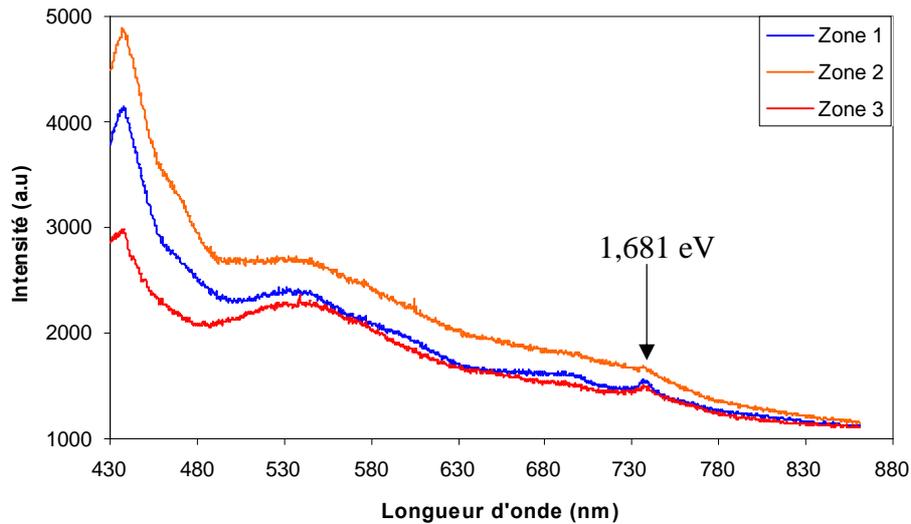


Figure III-29: Evolution des spectres de photoluminescence pour l'échantillon présenté sur la figure III-27

Une mesure de photoluminescence à température de l'azote liquide (77 K) a été réalisée (Figure III- 30).

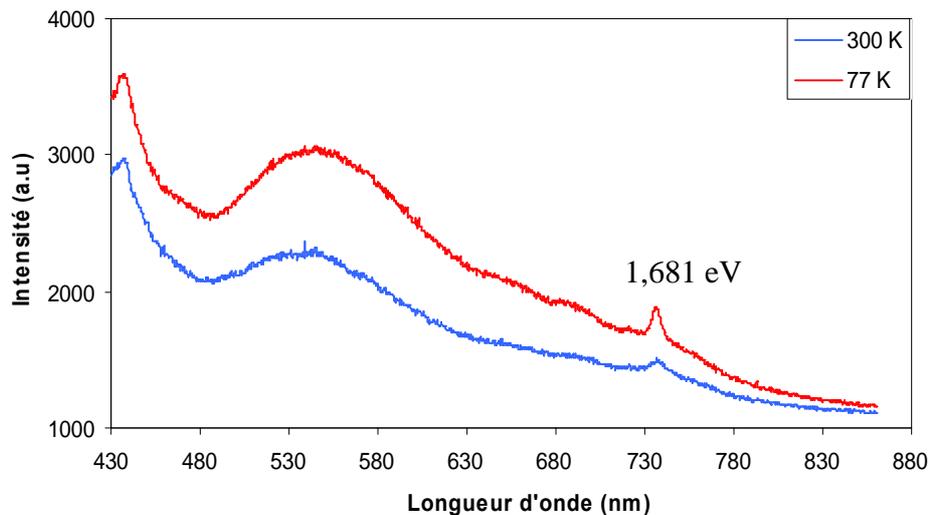


Figure III- 30: Evolution des spectres de photoluminescence en fonction de la température de mesure (77 et 300 K)

L'intensité de la bande 1,681 eV présentée sur la Figure III- 30 augmente avec la diminution de la température. En effet, Zaistev [17] a indiqué que l'intensité de cette bande dans les films de diamant CVD est indépendante de la température dans un intervalle allant de la température de l'hélium liquide jusqu'à 100 K. En revanche, à températures plus élevées, elle diminue considérablement. Cependant dans quelques diamants, l'intensité PL de ces centres de silicium, à température ambiante, peut être légèrement inférieure à celle mesurée à 100 K [18].

En conséquence, nos mesures inélastiques micro et macro présentent une hétérogénéité dans la répartition des défauts et des impuretés observée dans la plupart de nos dépôts (allant du centre au bord) pour des échantillons homogènes en terme de densité et de taille des grains. Pour la suite de ce travail, tous les spectres seront collectés au centre des échantillons.

### **III-4-2 Caractérisation des échantillons références**

Pour exploiter les caractérisations spectrales des dépôts réalisés sur les substrats du silicium nous avons dû procéder à une étude préalable d'un diamant IIa, d'un graphite HOPG et d'un carbure de silicium SiC afin de constituer une bibliothèque de spectres de surface (XPS) et de volume (Raman) à partir des échantillons de références dont la morphologie et la structure chimique sont bien définies. La diversité dans l'interprétation des résultats publiés dans la littérature ne converge pas toujours. Le principal objectif est donc d'extraire la signature spectrale de ces références dans notre configuration en la résolvant le mieux possible. Cela nous a permis d'avoir des références propres à notre cas, car la signature de diamant par la spectroscopie Raman est connue dans la littérature et a permis de confirmer la position exacte ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) dans notre état de référence (diamant IIa). En revanche, les références XPS sur le diamant sont assez difficiles à obtenir (problème de dopage, effets de charge, surface contaminée) et de fait nous trouvons une grande dispersion des résultats publiés. Dans la littérature, nous trouvons une synthèse intéressante et critique (analyse des structures de perte, utilisation des lignes Auger du C, utilisation de la bande de valence) utilisée pour distinguer entre les modes d'hybridation  $sp^2$  et  $sp^3$  du carbone. Cependant, la quasi-superposition des différents pics C1s du carbone rend toute interprétation extrêmement délicate. Les énergies de liaison des carbones hybridés  $sp^2$  et  $sp^3$  sont très proches et il est donc toujours très difficile de les séparer correctement lors du traitement des spectres.

De plus, l'effet de charge observé sur les semi-conducteurs et les isolants complique encore la mesure des énergies de liaison des différents niveaux en XPS. Sur les spectres XPS, cet effet correspond à un déplacement de l'ensemble des pics vers les niveaux d'énergie plus élevés. Dans la littérature et afin que les travaux menés sur différents dépôts soient exploitables et donc comparés, ils considèrent généralement, comme référence, la raie du carbone C1s  $(\text{CH}_2)_x$  (carbone de pollution) qui est par étalonnage voisine de 284,6 eV. Cela rend l'identification du pic de diamant situé à la même valeur plus difficile. En plus le caractère semi-conducteur ou conducteur des dépôts de diamant, donne des valeurs d'énergie du pic C1s différentes. Donc ramener ce pic à une valeur considérée comme fixe pour tout type de dépôt, ne permet pas d'évaluer le déplacement chimique. D'ailleurs, l'influence de la terminaison de surface sur les propriétés électroniques des dépôts de diamant a été mise en évidence par différents groupes [19,20,21].

Les différentes tentatives de nettoyage de la surface de diamant (décapage ionique ou nettoyage chimique) afin d'éliminer la couche de contamination et d'analyser des couches plus profondes dans le matériau ont montré de différences majeures au niveau de la composition chimique: changement dans la forme et la position en énergie du pic C1s avant et après nettoyage. Le bombardement ionique induit une graphitisation ou une amorphisation du diamant, qui se traduit par une forme différente et une largeur de pic supérieure et le nettoyage chimique conduit à la formation d'autres composantes liées à l'oxygène. Le premier traitement chimique consiste à dissoudre certaines pollutions inorganiques dans l'eau à l'ébullition puis les pollutions organiques dans une série de solvants (trichloroéthylène, acétone, méthanol avec ultrasons). Suite à ces traitements, la plupart des pollutions visibles en microscopie optique sont éliminées. Les surfaces présentent également une pollution de type carbone amorphe ou graphite, le carbone amorphe peut être donc attaqué par une solution acide oxydante. Le mélange le plus utilisé est une solution sulfochromique ( $H_2SO_4$  à 96 % en masse, chauffé à  $200^\circ C$  et saturé en  $CrO_3$ ). L'efficacité de cette attaque chimique a été confirmée en dissolvant des morceaux de graphite et de carbone pyrolytique.

### III-4-2-1 Diamant IIa

Ce diamant de type IIa est fourni par la compagnie Drukker International. On classe dans cette catégorie les diamants dont les défauts ne sont pas majoritairement constitués d'azote (voir chapitre I).

#### a- Analyse Raman

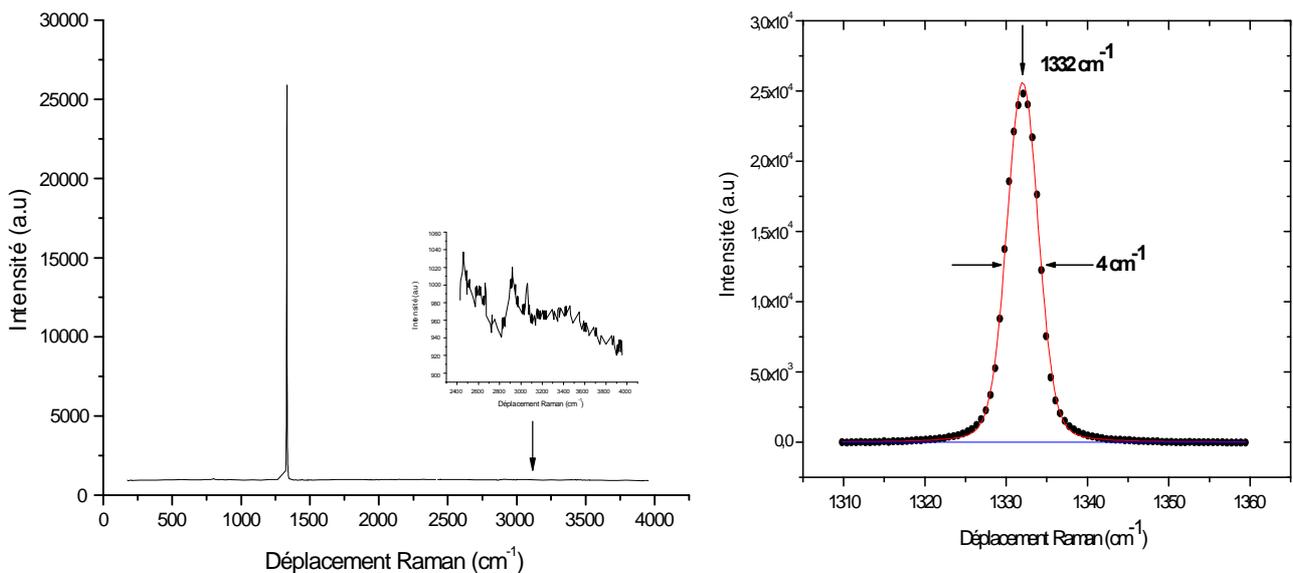


Figure III- 31: Spectres Raman ( $\lambda=514,5$  nm) du diamant IIa

Le spectre Raman collecté à l'interface air/diamant (Figure III- 31) présente un pic fin de diamant situé vers  $1332\text{ cm}^{-1}$  et une largeur à mi-hauteur de  $4\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de l'instrument de  $2,7\text{ cm}^{-1}$ . Dans la littérature, le diamant naturel ou synthétique HPHT présentent une largeur à mi-hauteur voisine de  $1,7$  à  $2,2\text{ cm}^{-1}$ , tandis que pour les dépôts de diamant CVD polycristallin, des valeurs comprises entre  $4$  et  $20\text{ cm}^{-1}$  varient en fonction des conditions d'élaborations. Notre échantillon présente des liaisons C-H vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  et  $3050\text{ cm}^{-1}$ . Ce qui suggère fortement que la surface de ce diamant puisse être hydrogénée.

### b- Analyse XPS

Le spectre complet et le spectre résolu dans la région C1s de ce diamant sont représentés sur la Figure III- 32. N'ayant pas subi de traitement préalable, la surface de cet échantillon est naturellement contaminée. Ce cristal s'étant révélé conducteur électronique, il n'a pas été nécessaire d'utiliser le neutraliseur de charge pour compenser les effets de charge. La décomposition du pic de diamant nécessite d'utiliser des formes asymétriques (contrairement au graphite ce n'est pas un semi métal), du fait que cet échantillon est conducteur (surface de diamant hydrogénée).

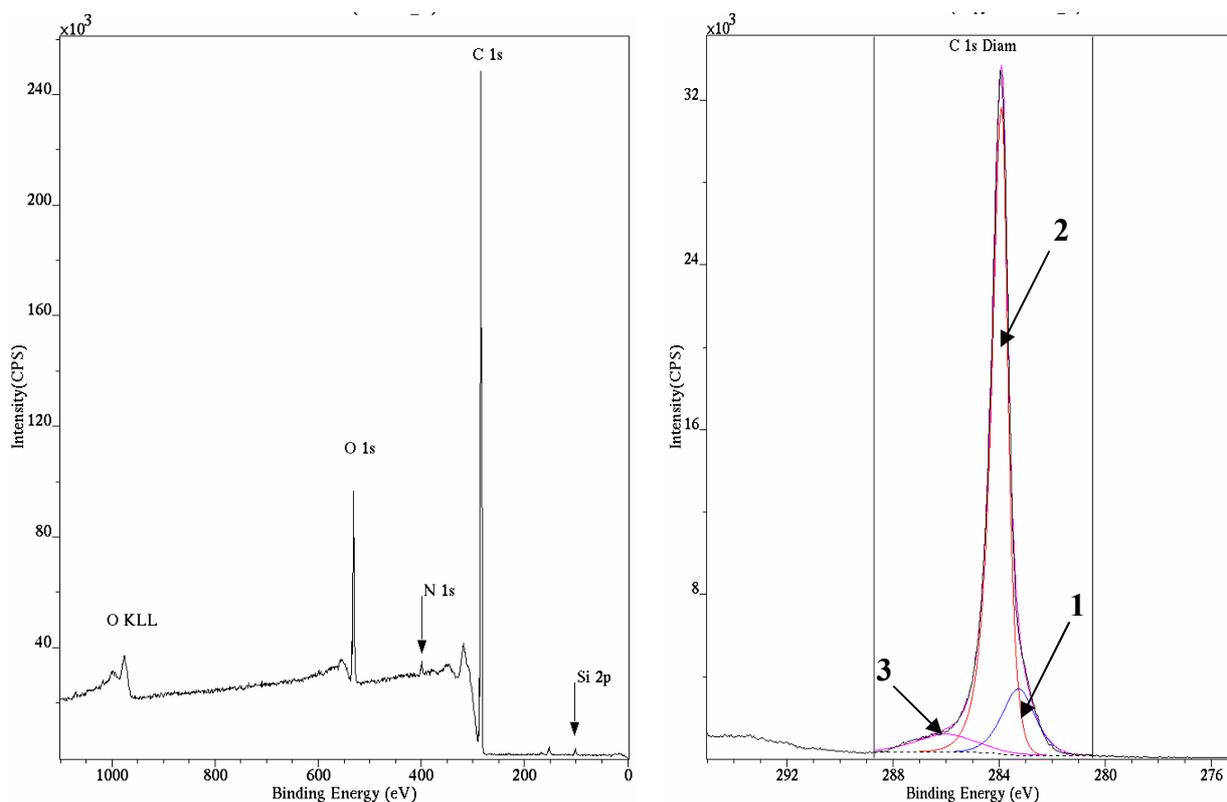


Figure III- 32: Spectres complet et C 1s du diamant IIa

Le spectre complet indique la présence en surface du diamant, essentiellement, de carbone et de l'oxygène (11%) avec des traces du silicium (2%) et d'azote (1,4%). La décomposition du pic du carbone 1s nous révèle la présence de trois composantes. Le pic 2 est situé vers 283,89 eV avec une largeur à mi-hauteur de 0,87 eV correspond sans ambiguïté au carbone diamant ( $sp^3$ ). Cette valeur est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Speranza et Laidani [22] notent des valeurs comprises entre 283,7 eV et 289,2 eV pour le C1s, cette grande dispersion étant attribuée au large gap (5,4 eV) de ces matériaux. Néanmoins pour des films de diamant déposés sur des substrats conducteurs, des valeurs d'énergie de liaison pour le C1s inférieures à 284,0 eV sont observées. A. R. Chourasia *et al* [23] ont montré que l'énergie du niveau 1s du carbone est fonction de la teneur en méthane utilisé dans le mélange plasmagène. Ils trouvent des énergies proches de 284,9 eV, 284,8 eV et 283,8 eV pour des films élaborés avec 0,25%, 0,5% et 1% respectivement. Ils expliquent le déplacement concernant le film élaboré avec 0,25 % en méthane, par un effet de charge.

Les deux autres pics observés sur le spectre C1s de la Figure III- 32 situés à 283,26, et 286,00 eV sont attribués respectivement à un carbone de type carbure (SiC) et à des formes oxydées du carbone.

### **III-4-2-2 Graphite HOPG**

Cette référence est un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté HOPG fraîchement clivé (Laboratoire de chimie du solide minéral de l'université Henri Poincaré). Le procédé de clivage est couramment utilisé car il permet d'analyser une surface peu contaminée.

#### **a- Analyse Raman**

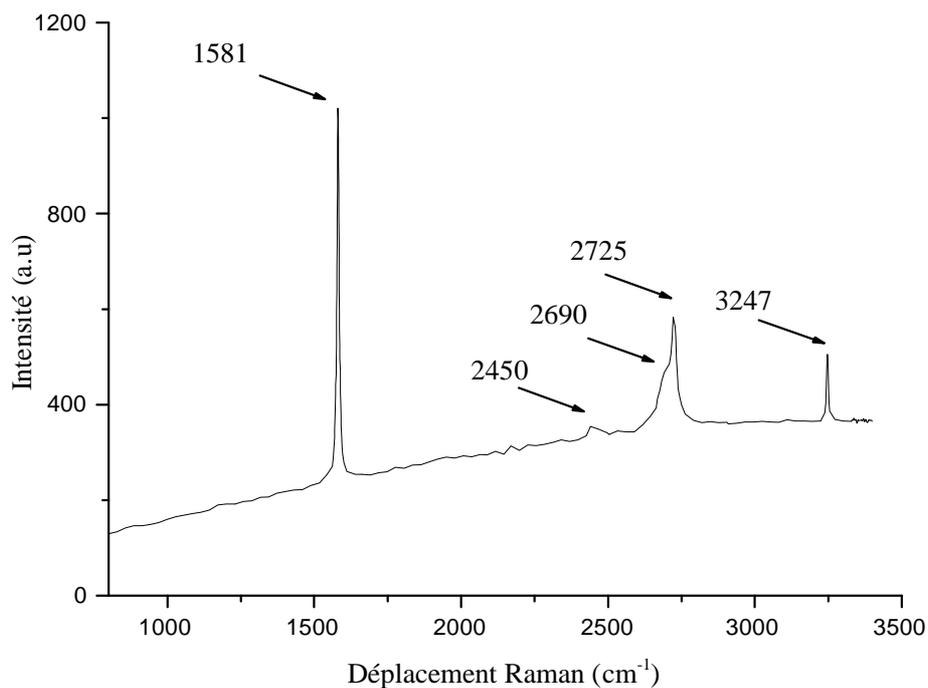


Figure III- 33: Spectres Raman ( $\lambda=514,5$  nm) du graphite HOPG

L'analyse Raman révèle un spectre Raman typique du graphite HOPG présenté sur la Figure III- 33. La bande la plus intense est centrée à  $1581\text{ cm}^{-1}$  et correspond au mode de vibrations des atomes de carbone à l'intérieur des feuillets. De plus, au second ordre, on peut observer deux pics à  $2690$  et  $2725\text{ cm}^{-1}$  et un à  $3247\text{ cm}^{-1}$ , qui représentent les harmoniques des modes en bord de la zone de Brillouin.

#### **b- Analyse XPS**

Nous avons réalisé des mesures XPS afin de nous permettre de bien préciser la position exacte du carbone  $sp^2$ . La littérature indique clairement que le pic C1s du graphite est fortement asymétrique [24,25] ce qui serait lié à la création de paires électrons trous qui interviendraient dans le processus d'écrantage du trou (durée de vie élevée, asymétrie). Nous avons donc utilisé des Gaussiennes-Lorentziennes (GL) asymétriques en optimisant le rapport G/L et le paramètre d'asymétrie. Le meilleur résultat a été obtenu avec une GL (80%L) et un paramètre d'asymétrie (tel que défini dans le logiciel Vision de KRATOS) de 0.5. Il est à noter que des paramètres de décomposition voisins ont été obtenus sur des nanotubes de carbone.

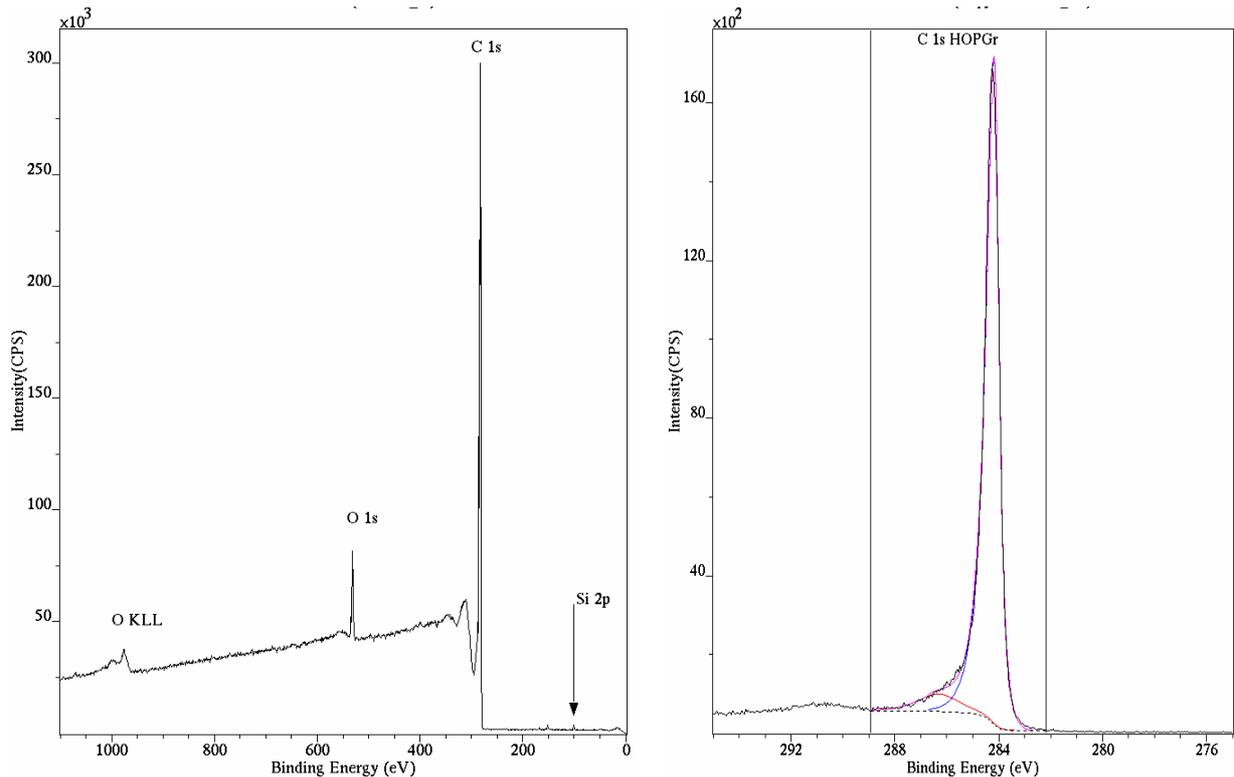


Figure III-34: Spectres complet et C1s du graphite HOPG

Le spectre de photoélectrons X du graphite montré sur la Figure III-34 présente un spectre simple composé de plus de 95 % du carbone et quelques traces d'impuretés. La décomposition du pic du carbone C1s révèle une énergie de liaison de 284,2 eV et une largeur à mi-hauteur voisine de 0,77 eV. Pour rendre compte de la totalité du spectre il est nécessaire d'ajouter une deuxième composante à plus haute énergie de liaison. Son énergie de liaison à 286,3 eV suggère fortement une forme oxydée du carbone (l'oxygène est la seule impureté détectable sur le spectre complet) qui pourrait provenir de l'adsorption de polluants atmosphériques. La valeur trouvée dans notre cas de 284,2 eV, pour l'énergie de liaison des niveaux C1s dans le graphite, est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature.

### III-4-2-3 Carbure de silicium

Cet échantillon référence est un carbure de silicium 3C massif provenant du Groupe Surfaces et Interfaces à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg).

#### a- Analyse Raman

Le spectre Raman du carbure de silicium présenté sur la Figure III-35 montre clairement deux modes d'élongation de la liaison Si-C qui se situent à 791 et 968  $\text{cm}^{-1}$  pour la phase cubique 3C du SiC.

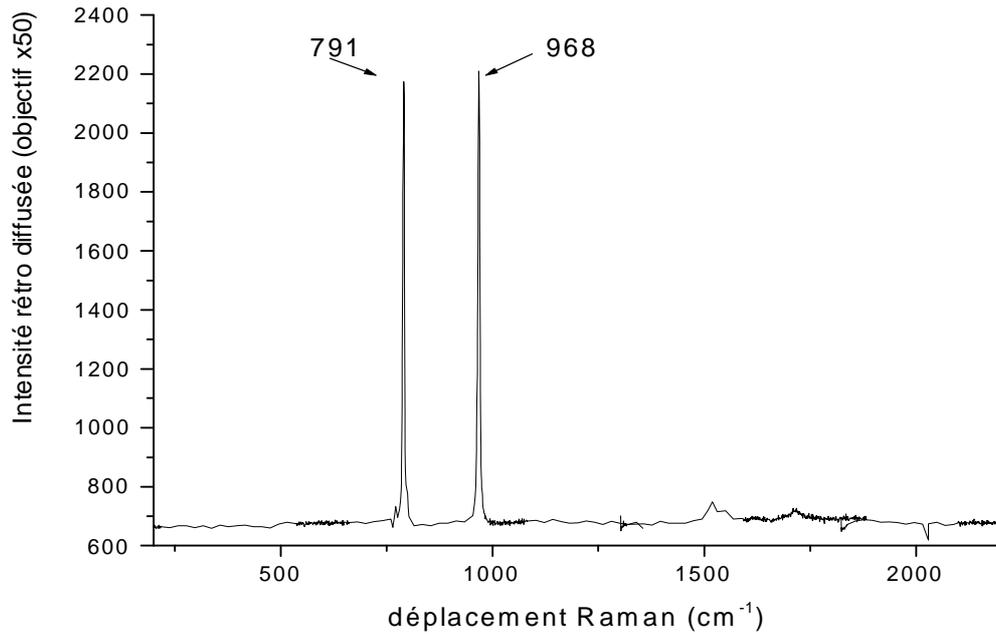


Figure III-35: Spectre Raman ( $\lambda=514,5$  nm) en mode rétrodiffusé collecté avec l'objectif (X50) du carbure de silicium SiC

#### **b- Analyse XPS**

Une mesure XPS sur l'échantillon en carbure de silicium a été effectuée. L'intérêt de cette mesure est de bien positionner l'énergie de liaison Si-C car plusieurs études évoquent le fait qu'une couche de SiC se forme lors de dépôt de diamant, cette couche intermédiaire se situant à l'interface entre le diamant et le silicium (voir chapitre I). Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure III- 36.

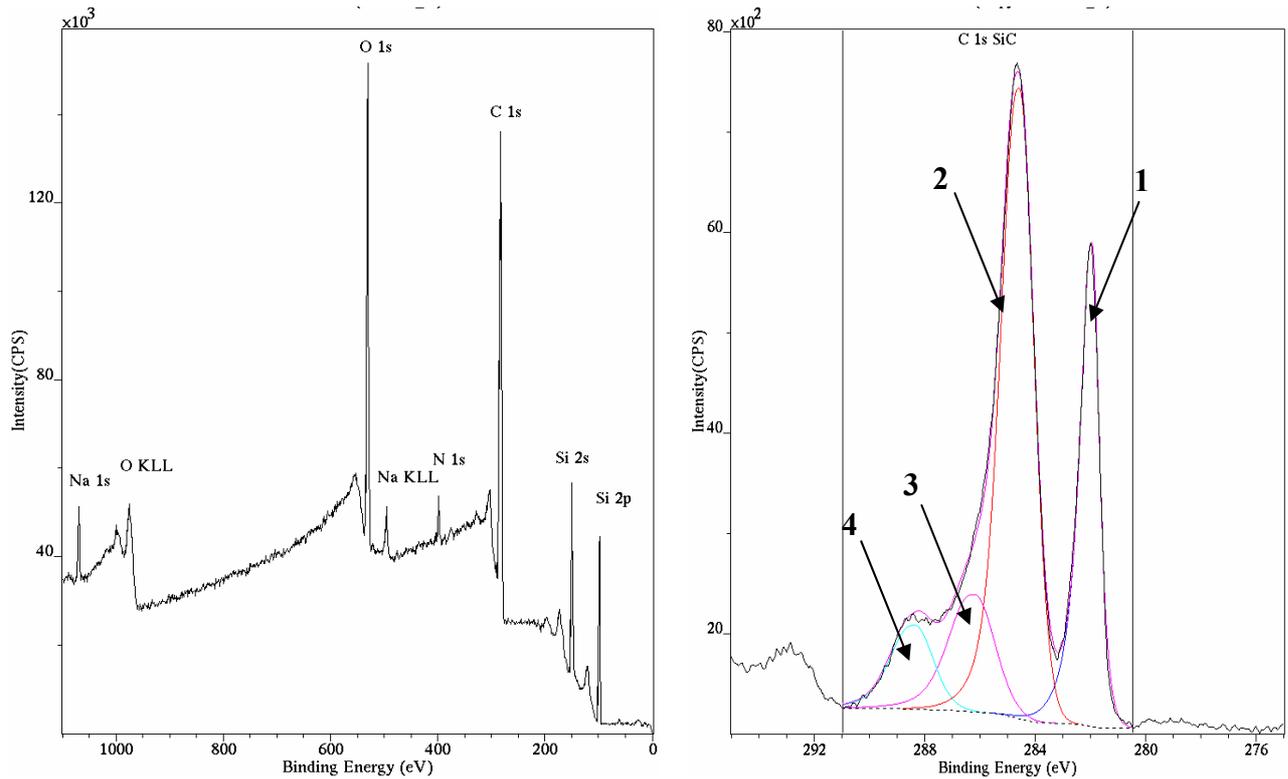


Figure III- 36: Spectres complet et C1s du carbure de silicium

D'après le spectre C1s de SiC, la surface est largement contaminée révélant la présence des éléments suivants: l'oxygène (18 %), l'azote (~ 4%) et le sodium (1%)

Le pic 1 du spectre C1s situé à une énergie de liaison de 281,9 eV (FWHM=1,04 eV) correspond au carbone lié au silicium. Le pic 2 situé à 284,5 eV peut être attribué sans ambiguïté à l'environnement C-H. Les pics 3 et 4 correspondent aux formes oxydées du carbone (Figure III- 36).

Les niveaux Si 2p ont été également analysés. Nous avons procédé à une décomposition élémentaire pour le pic de silicium situé vers 99,80 eV (Figure III-37). Nous avons trouvé une énergie de liaison pour Si 2p<sub>3/2</sub> égale à 99,7 eV ce qui conduit à un écart entre l'énergie de liaison du Si dans un environnement carbone (Si-C) et celle du carbone dans un environnement Si (C-Si) de 182,2 eV. Cette valeur est en accord avec l'écart mesuré dans la littérature (182,15 eV). En effet, Cerefolini *et al.* [26] indiquent une valeur de 99,6 eV pour Si 2p mesurée pour un carbure de silicium (SiC) avec un déplacement de 0,6 eV par rapport au Si(0). Dans une étude *in situ* de la germination et la croissance de films de diamant sur Si(100), Belton *et al.* [29] trouvent une valeur de 100,3 eV pour Si2p et 282,7 eV pour C1s dans SiC, Demuyneck *et al.* [27] quant à eux trouvent une valeur de 101,9 eV pour Si 2p

dans SiC avec un déplacement de 2,3 eV par rapport au Si(0), ils donnent également C1s à 283,15 eV ; l'écart Si2p C1s est estimé à  $182,25 \pm 0,1$  eV. Parril et Chung [28] donnent des valeurs variant entre 100,29 et 100,69 eV pour Si2p et entre 282,5 et 282,88 eV pour C1s ; ces auteurs estiment quant à eux l'écart Si2p C1s à  $182,17 \pm 0,03$  eV.

Dans ces études, on trouve des valeurs différentes pour l'énergie de liaison de Si 2p, en revanche on note le même écart mesuré entre l'énergie de liaison Si2p et C1s dans SiC dans la plupart de ces études ( $182,25 \pm 0,3$  eV). Pour la suite de notre étude, on utilisera cette valeur pour décomposer les spectres XPS.

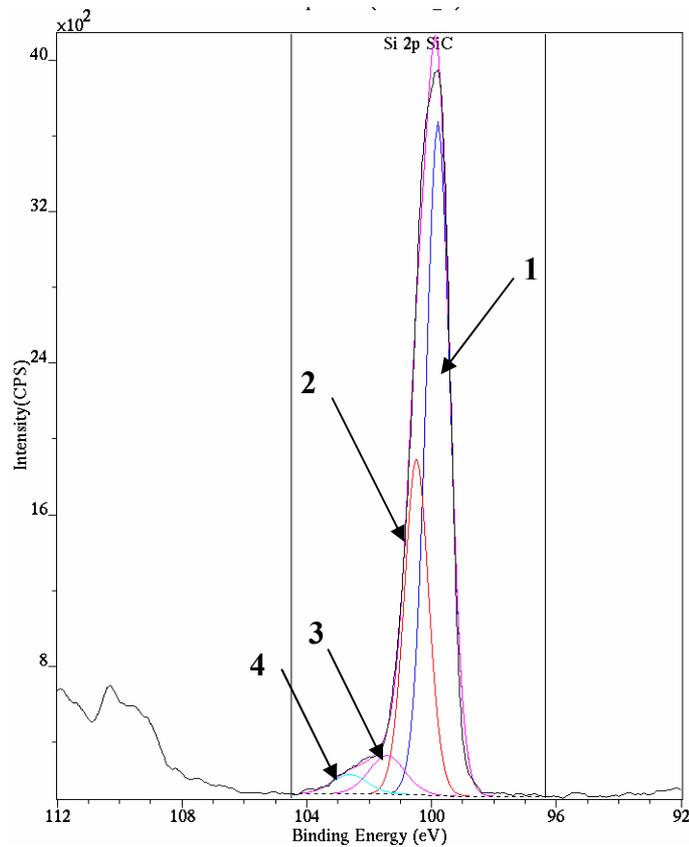


Figure III-37: Spectre XPS du silicium 2p pour le SiC

#### III-4-2-4 Nettoyage de la surface par pulvérisation Ar<sup>+</sup>

Nous avons procédé à un nettoyage *in situ*, à l'intérieur de la chambre d'analyse XPS, qui consiste à un bombardement ionique en utilisant des ions d'argon. Cela nous permet d'éliminer la couche de contamination. Nous présentons à titre d'exemple les spectres du diamant IIa. Les résultats sont résumés sur la Figure III-38 et la Figure III-39.

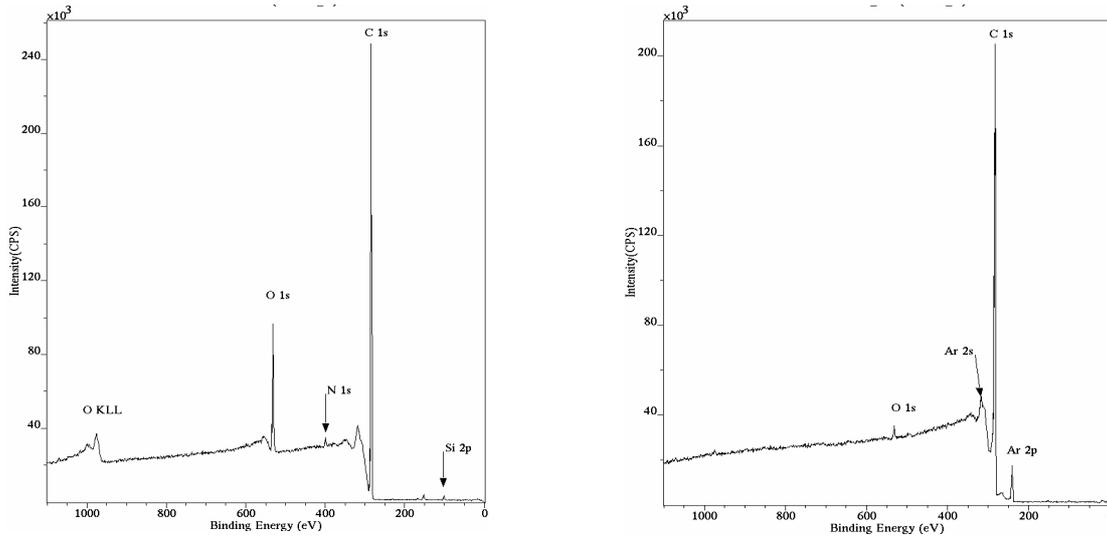


Figure III-38: Spectres XPS du diamant IIa avant et après bombardement ionique d'argon

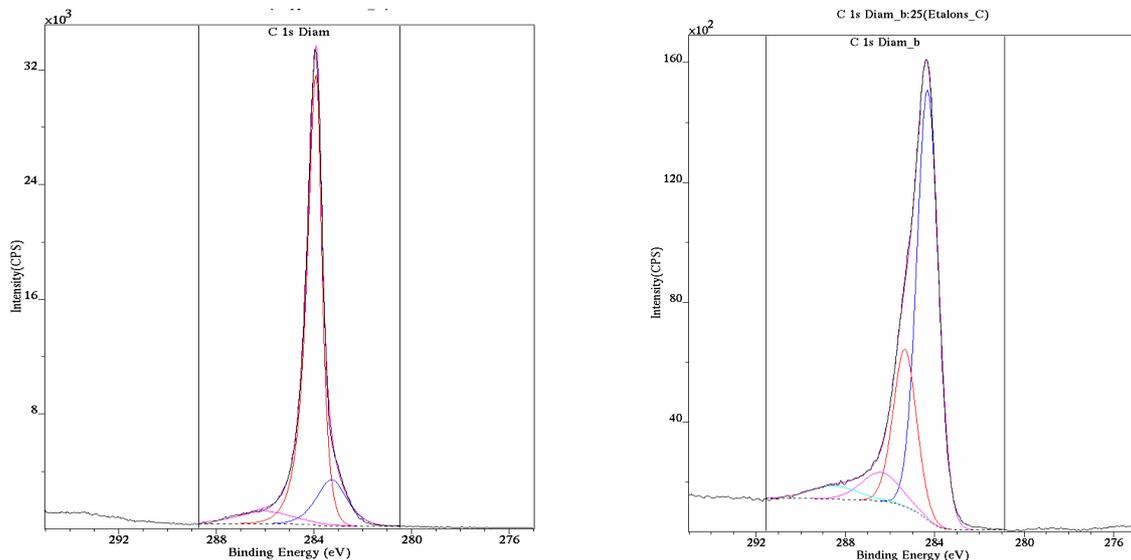


Figure III-39: Spectres XPS C1s du diamant IIa avant et après bombardement ionique d'argon

Comme on pouvait s'y attendre, la plupart des impuretés ont disparu attestant ainsi leur présence en surface et non dans le volume, on observe un fort signal d'argon implanté et une modification profonde de l'énergie de liaison et de la forme du pic C1s. Le bombardement par les ions d'argon a provoqué un élargissement des pics du carbone dû à un phénomène d'amorphisation de la surface par le bombardement. Cet effet est évoqué dans plusieurs études où il est remarqué une modification de la surface par le bombardement ionique. W. M. Lau *et al* [30] ont montré que le bombardement d'un échantillon diamant provoque un réarrangement des liaisons, et donc le rapport  $sp^3/sp^2$  diminue avec le bombardement ce qui explique qu'on casse les liaisons  $sp^3$  pour former les liaisons  $sp^2$ . Les ions d'argon induisent en effet soit une amorphisation soit une graphitisation (transformations  $sp^3 \rightarrow sp^2$  irréversibles qui ne sont pas restaurées par recuit). De plus, le bombardement

modifie la surface du diamant d'un comportement semi-conducteur en un comportement métallique. Ce qui est en accord avec nos observations.

En effet, Fan *et al* [31] ont montré que le nettoyage de la surface du diamant par les ions d'argon endommage la surface et induit l'incorporation des atomes d'argon dans le diamant. Ils expliquent qu'il est absolument impossible de distinguer les spectres XPS de diamant, de graphite ou de carbone amorphe. Pour avoir des résultats XPS significatifs et fiables pour les différentes hybridations du carbone il faut avoir une surface propre et intacte.

Nos essais de nettoyage par pulvérisation ionique se sont révélés désastreux et il nous a semblé préférable d'utiliser des références dont la surface était recouverte d'une couche de contamination (les essais de pulvérisation ont démontré qu'elle ne concernait que les premières couches atomiques au moins pour le diamant) mais dont les propriétés structurales de sous surface étaient préservées.

D'autres études [32,33,34] évoquent un nettoyage chimique par un mélange sulfochromique qui conduit à une surface propre et oxydée. Ainsi, le taux d'oxygène augmente légèrement après le traitement, ce qui est confirmé par l'apparition de deux composantes liées à l'oxygène de surface observées sur les raies O 1s et C1s, correspondant aux groupes carbonyles (C=O) et alcool ou éther (C-OH ou C-O-C).

En conclusion, le nettoyage de la surface soit par un bombardement ionique ou soit par un nettoyage chimique, modifie la surface des échantillons, provoque un élargissement et un déplacement des pics et conduit à la formation d'autres composantes liées à l'oxygène ce qui complique l'étude et la comparaison avec d'autres échantillons.

### **III-4-2-5 Conclusion**

Les spectres Raman obtenus sur le graphite HOPG, le diamant IIa et le carbure de silicium sont en parfait accord avec les résultats de la littérature. Ces résultats sont résumés dans le Tableau III-5.

<b>Graphite HOPG (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diamant IIa (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Carbure de silicium (SiC) (cm<sup>-1</sup>)</b>
1581	1332	791
2450	2670	968
2690		
2725		
3247		

Tableau III-5: Caractéristiques Raman pour les échantillon références:  
graphite HOPG, le diamant IIa et le carbure de silicium

L'exploitation des données XPS consiste à déterminer la position et l'intensité des différentes contributions qui forment le spectre de photoémission pris avec notre appareil et de le comparer avec les positions trouvées par l'ensemble de la communauté scientifique.

La quantification des carbones hybridés sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup> se révèle très difficile. Néanmoins nous avons observé, dans nos conditions, un déplacement chimique de 0,4 à 0,5 eV entre le carbone sp<sup>3</sup> du diamant et le carbone sp<sup>2</sup> du graphite et nous pourrions sans doute utiliser cette propriété pour analyser pour la suite de cette thèse, au moins semi-qualitativement, la qualité des films de diamant formés. L'écart mesuré entre l'énergie de liaison Si2p et C1s dans le carbure de silicium sera utilisé pour interpréter nos spectres.

La contamination de la surface des échantillons (oxydation, pollution) se traduit par l'apparition de pics et différentes évolutions spectrales en particulier pour les niveaux C1s. Il s'est avéré que le bombardement ionique à l'argon, modifie la surface et provoque un élargissement et un déplacement des pics, faussant ainsi l'interprétation de ces pics. Pour cela, dans la suite de notre étude, les analyses XPS sur des échantillons de diamant sont réalisées sans traitement préalable.

Le Tableau III-6 illustre les différents résultats XPS obtenus sur les énergies de liaison pour les échantillons références. Ces valeurs seront utilisées par la suite pour décomposer nos spectres.

<b>Echantillon</b>	<b>Pics (eV)</b>	<b>C 1s</b>	<b>Si 2p3/2</b>
Graphite HOPG		284,2	
Diamant IIa		283,9	
Carbure de silicium (SiC)		281,9	99,7
Silicium			99

Tableau III-6: Caractéristiques XPS pour les échantillons références:  
graphite HOPG, le diamant IIa et le carbure de silicium

## Références Bibliographiques

- 1 : J. C. Angus, F. A. Buck, M. Sunkara, T. F. Groth, C.C. Hayman, R. Gat, "Diamond growth at low pressures", Materials Research Society Bulletin, (1989) 38
- 2 : P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, in R. Clausing, P. Koidl, L. Horton, P. Bachmann (eds), Proc. NATO-ASI, conf. non Diamond and diamond like coating and films, Plenum, New York, (1992) 677
- 3 : S. Saada, « Synthèse de films de diamant hautement orientés sur silicium {100} par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde », Thèse de l'INPL, Nancy 2000
- 4 : X. Jiang, R. Six, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H. J. Füßer, "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, (1992) 407
- 5 : J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, J. Robertson, "Experimental characterisation of bias-enhanced nucleation of diamond on Si", Diamond and Related Materials, vol 4, (1995) 559
- 6 : B. V. Spitsyn, L. L. Builov, B. V. Deryagin, « Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces », Journal of Crystal Growth, vol 52, (1981) 219
- 7 : Y. A. Yarbrough and R. Messier, « Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond », Science, vol 247, (1990) 688
- 8 : F. Silva, "Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde", Thèse de l'Université Paris-Nord, 1998
- 9 : B. V. Deryagin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Klochkov, A. E. Gorodetskii, « Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates », Soviet Physics Doklady, vol 21, (1976) 676
- 10 : S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, « Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas », Journal of Materials Science, vol 17, (1982) 3106
- 11 : C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films", Diamond and Related Materials, vol2, (1993) 158
- 12 : S. Barrat, I. Dieguez, H. Michel, E. Bauer-Grosse, « Morphometric analysis of diamond crystals elaborated by microwave plasma assisted chemical vapour deposition: application to textured films », Diamond and Related Materials, vol 3, (1994) 520
- 13 : W. Kulisch, L. Ackermann, B. Sobisch, « On the mechanisms of bias enhanced nucleation of diamond », Physica Statu Solidi A, vol 154, (1996) 155
- 14 : C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, « Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology », Diamond and Related Materials, vol 3, (1994) 373

- 15 : 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 (6), (1988) 4067
- 16 : 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, (1990) 2351
- 17 : A. M. Zaitsev, « Optical Properties of Diamond », *A Data Handbook* (2000)
- 18 : J. W. Steeds, T. J. Davis, S. J. Charles, J. M. Hayes, J. E. Butler, « 3H luminescence in electron-irradiated diamond samples and its relationship to self-interstitials », *Diamond and Related Materials*, vol 8 (10), (1999) 1847
- 19 : C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutiérrez-Sosa, R. G. Compton, J. S. Foord, "Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study", *Diamond and Related Materials*, vol 9, (2000) 390
- 20 : Ichizo Yagi, Hideo Notsu, Takeshi Kondo, Donald A. Tryk, Akira Fujishima, Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol 473, (1999) 173
- 21 : J. Shirafuji, T. Sugino, "Electrical properties of diamond surfaces", *Diamond and Related Materials*, vol 5, (1996) 706
- 22 : G. Speranza, N. Laidani, "Measurement of the relative abundance of  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach. Part I et Part II », *Diamond and Related Materials*, vol 13 (3), (2004) 445 et 451
- 23 : A. R. Chourasia, D. R. Chopra, S. C. Sharma, M. Green, C. A. Dark and R. C. Hyer, "Characterization of low pressure deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy", *Thin Solid Films*, vol 193-194 (2), (1990) 1079
- 24 : P.M. Th. M. van Attekum and G.K. Wertheim, «Excitonic effects in core-hole screening », *Physical Review Letters*, vol 43, (1979) 1896
- 25 : F. Sette, G.K. Wertheim, Y. Ma, G. Meigs, S. Modesti, C.T. Chen, «Lifetime and screening of the C 1s photoemission in graphite », *Physical Review B*, vol 41, (1990) 9766
- 26 : G. F. Cerefolini, L. Meda, N. Re, « A method for the experimental determination of the net atomic charge via X-ray photoemission spectroscopy », *Applied Physics A*, vol 72, (2001) 603
- 27 : L. Demuyneck, J.C. Arnault, R. Polini, F. Le Normand, « CVD diamond nucleation and growth on scratched and virgin Si(100) surfaces investigated by in-situ electron spectroscopy », *Surface Science*, vol 377-379, (1997) 871
- 28 : T. M. Parril, Y. W. Chung, « Surface analysis of cubic silicon carbide (001) », *Surface Science*, vol 243, (1991) 96

- 29 : D. N. Belton, S.J. Harris, S. J. Schmieg, A. M. Weiner, T. A. Terry, «In situ characterization of diamond nucleation and growth », Applied Physics Letters, vol 54, (1989) 416
- 30 : W. M. Lau, L. J. Huang, I. Bello, Y. M. Yiu, S. T. Lee, « Modification of surface band bending of diamond by low energy argon and carbon ion bombardment », Journal of Applied Physics, vol 75, (1994) 3385
- 31 : Y. Fan, A.G. Fitzgerald, P. John, C.E. Troupe, J.I.B. Wilson, «X-ray photoelectron spectroscopy studies of CVD diamond films », Surface interface Analysis, vol 34, (2002) 703
- 32 : Y. Mori, H. Kawarada, and A. Hiraki, «Properties of metal/diamond interfaces and effects of oxygen absorbed onto diamond surface », Applied Physics Letters, vol 58 (9), (1991) 940
- 33 : P. K. Baumann, R. J. Nemanich, «Surface cleaning, electronic states and electron affinity of diamond (100), (111) and (110) surfaces », Surface Science, vol 409, (1998) 320
- 34 : T. Tsubota, S. Tanii, S. Ida, M. Nagata, Y. Matsumoto, «Chemical modification of diamond surface with various carboxylic acids by radical reaction in liquid phase », Diamond and Related Materials, vol 13 (4-8), (2004) 1093

## **Chapitre IV: Mise en œuvre d'une analyse pluritechnique approfondie sur des films de diamant CVD**

### **IV-1 Analyse pluritechnique conventionnelle sur les films a, b et c**

Après avoir, dans les chapitres précédents, présenté les outils physico-chimiques utiles à la description des dépôts de diamant CVD et contrôlé la qualité de leur analyse sur quelques échantillons de références, ce chapitre présente les résultats obtenus sur trois dépôts de diamant correspondant à des films minces continus. Le but est d'aboutir non seulement à une meilleure connaissance de la nature et la proportion des phases non diamant incorporées dans nos dépôts, mais aussi à une description physico-chimique la plus approfondie possible de la phase diamant.

Pour cela, une approche multitechnique a été réalisée pour caractériser ces films de diamant CVD, essentiellement fondée sur les techniques spectroscopiques (spectroscopie XPS et spectroscopie Raman) complétées par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. La complémentarité de ces techniques d'analyse de surface et de volume sera utilisée pour assurer une description la plus pertinente et fiable à la morphologie et la structure de l'échantillon. Sans omettre les limitations propres à chacune des techniques de caractérisation utilisées, nous verrons qu'elles donnent bien souvent des informations complémentaires, soit en terme d'environnement chimique du carbone, soit en terme d'arrangement cristallin soit encore en terme de propriétés de surface chimiques ou électroniques ou encore mécaniques.

Les trois échantillons de diamant CVD choisis pour cette partie sont des films continus déposés sur substrat de silicium (100) avec des conditions d'élaboration proches évitant des variations importantes des conditions d'élaboration. Les dépôts dont les conditions d'élaboration sont résumées dans le Tableau IV-1, sont tous de faible épaisseur ( $< 2 \mu\text{m}$ ). Ainsi, les micrographies MEB sur la Figure IV-1 présentent une évolution de l'épaisseur des trois films du moins au plus épais respectivement 200nm, 300nm et 2 $\mu\text{m}$ .

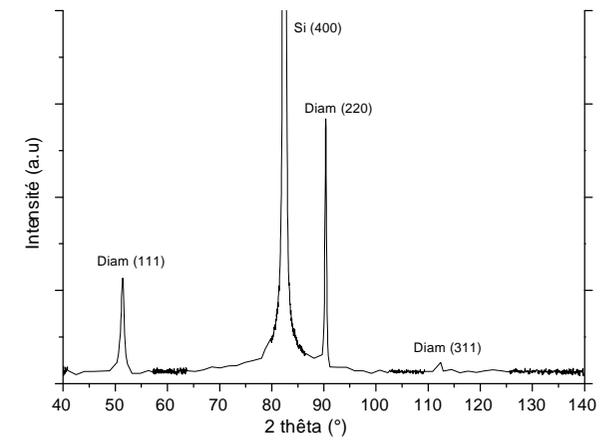
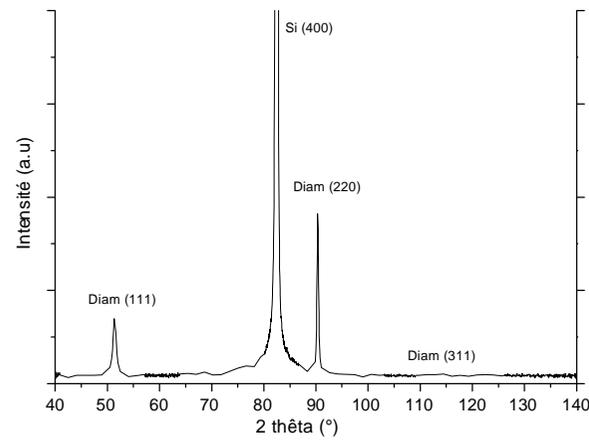
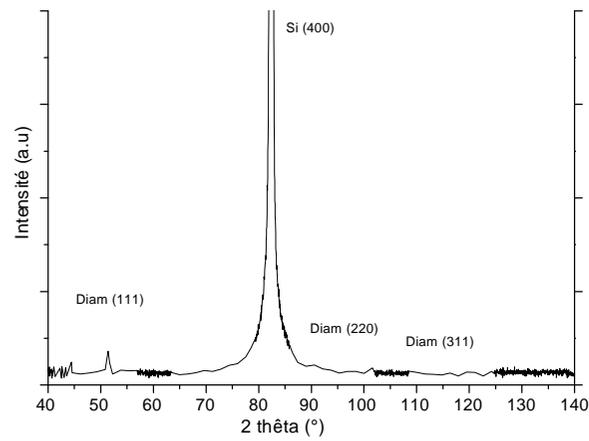
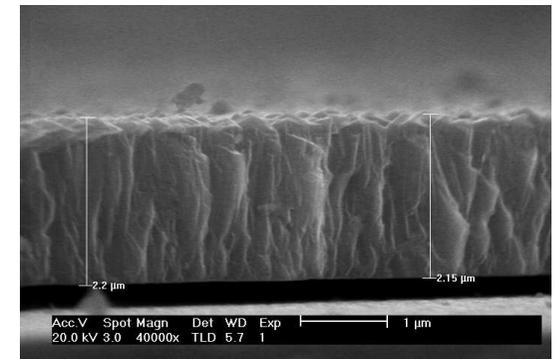
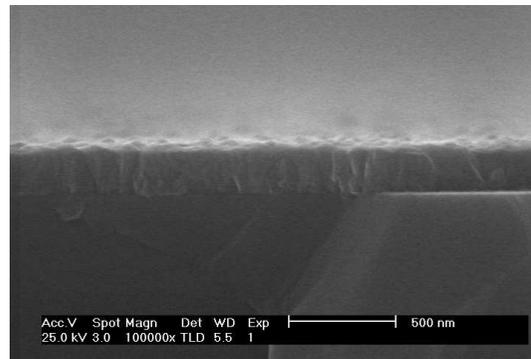
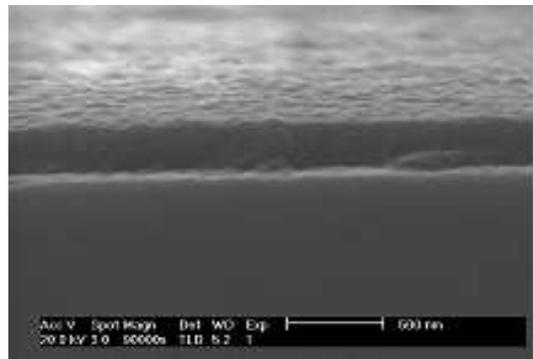
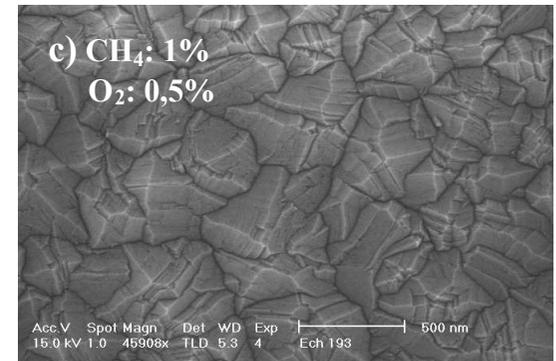
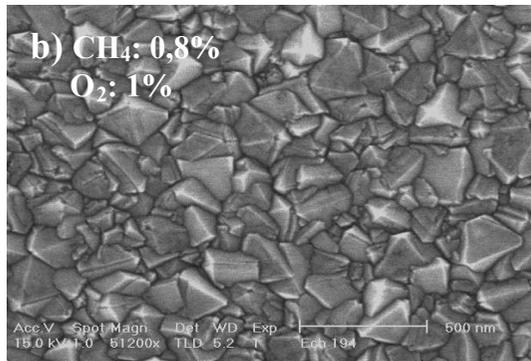
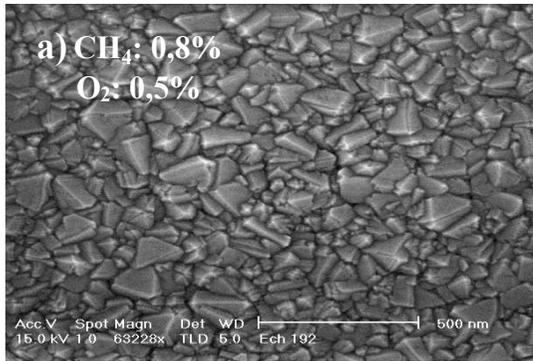
Echantillon	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
Epaisseur (nm)	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>2200</b>
Pression (hPa)	<b>40</b>		
Puissance $\mu$ -ondes (W)	<b>300</b>		
Débit gazeux (Ncm <sup>3</sup> /min)	<b>300</b>		
Tension de polarisation (V)	<b>250</b>		
Teneur en H <sub>2</sub> (vol%)	<b>98,7</b>	<b>98,2</b>	<b>98,5</b>
Teneur en CH <sub>4</sub> (vol%)	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>1</b>
Teneur en oxygène (vol%)	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>

Tableau IV-1: Conditions d'élaboration utilisées pour l'étude de trois films a, b et c de diamant CVD

Le choix spécifique de ces trois échantillons se justifie par:

- des conditions d'élaboration proches (BEN, débit, pression,...)
- la surface de ces dépôts a été caractérisée comme étant des surfaces propres et hydrogénées conduisant à des propriétés de conductivité de surface proches de celle du diamant référence,
- ces dépôts présentent une morphologie cristalline standard constituée de cuboctaèdres caractéristiques des dépôts de diamant polycristallins,
- l'homogénéité en épaisseur évite aux analyses XPS d'obtenir des signaux provenant du substrat (résolution spatiale de 30  $\mu$ m) et de comparer les résultats obtenus par XPS, RX et Raman sans avoir à tenir compte de changement d'échelle latérale dans les discussions,
- les variations d'épaisseur induisant la formation plus ou moins aboutie d'une texture (évolution d'une texture souvent obtenue) aidera à mettre en évidence l'influence des joints de grains et la formation d'un axe de fibre sur les caractérisations XPS, Raman et diffraction des rayons X.

La Figure IV-1 rassemble les principales caractérisations obtenues sur les trois dépôts. De la gauche vers la droite, l'épaisseur du dépôt obtenu augmente de 200-300 nm à 2 $\mu$ m, accompagnée d'une texture de plus en plus marquée. Les échantillons **a**, **b** et **c** respectivement présentés de gauche à droite sont caractérisés par MEB (vue normale et transversale), par diffraction des rayons X, et par spectroscopies XPS et Raman.



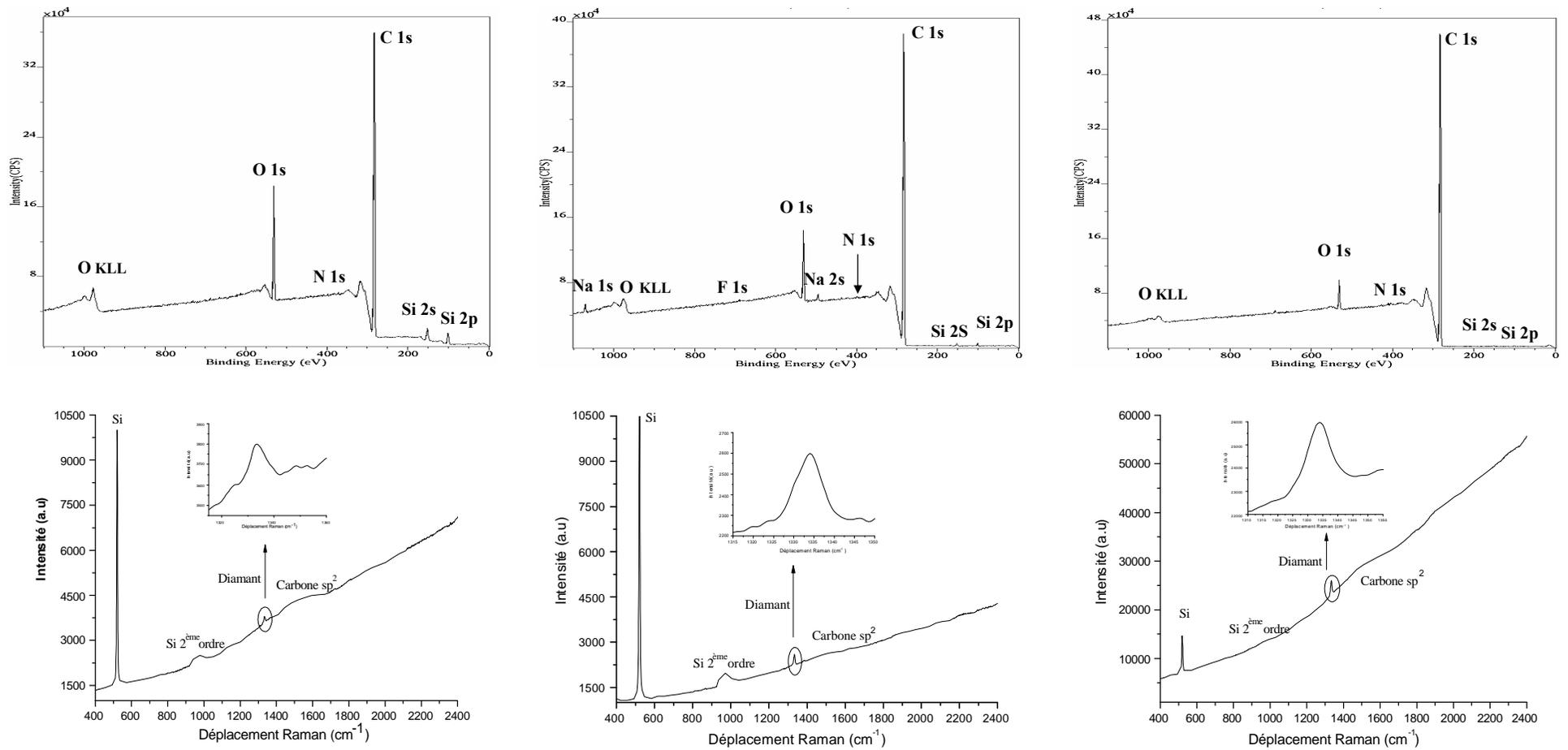


Figure IV-1: Micrographies MEB, diffractogrammes des rayons X, spectres XPS et spectres Raman ( $\lambda = 514,5$  nm) de trois films de diamant: a): 0,8% CH<sub>4</sub>, 1% O<sub>2</sub>; b): 0,8% CH<sub>4</sub>, 0,5% O<sub>2</sub>; et c): 1% CH<sub>4</sub>, 0,5% O<sub>2</sub>.

Les morphologies des trois échantillons, visualisées sur les micrographies MEB sont caractéristiques de films de diamant présentant des faces {100} et {111} sans germination secondaire, en particulier sur les faces {111} qui sont habituellement sujettes à ce phénomène. Les échantillons **a** et **b** présentent une texture peu développée, contrairement au film **c** constitué en surface de cuboctaédres orientés  $\langle 110 \rangle$ . Cette morphologie est caractéristique d'une texture avec un axe de fibre proche  $\langle 110 \rangle$  illustrée sur la Figure IV-2.

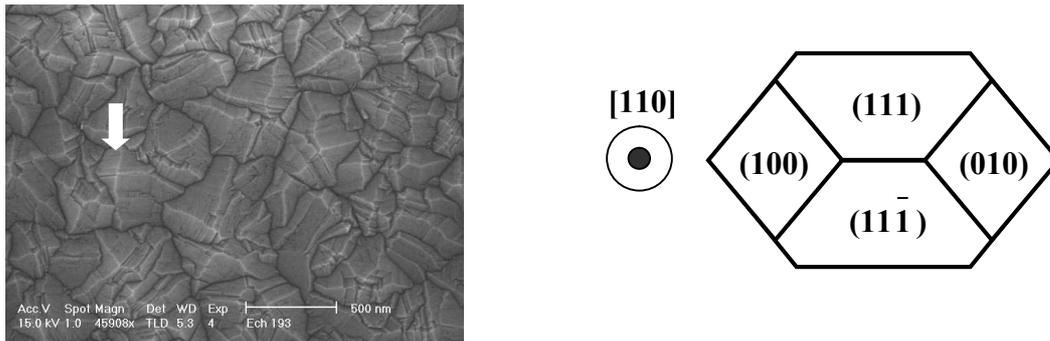


Figure IV-2: Micrographie MEB du film **c** présentant une texture proche  $\langle 110 \rangle$

Les diffractogrammes X montrent très nettement les trois premières raies de diffraction du diamant {111}, {220} et {311}, ainsi que la raie {400} du silicium  $\langle 100 \rangle$  utilisé comme substrat. Les intensités relatives des raies de diffraction X révèlent une orientation préférentielle suivant la direction  $\langle 220 \rangle$  pour les échantillons **b** et **c** tandis que l'échantillon **a** présente un diffractogramme proche d'un diffractogramme de poudre. Ces résultats confirment l'évolution texturale envisagée lors de l'interprétation des images MEB de (**a**) à (**c**).

Les spectres XPS à large balayage de 0 eV à 1100 eV (Figure IV-1) permettent d'identifier cinq éléments: le carbone, l'oxygène, le silicium, l'azote et le fluor. Les analyses élémentaires en surface obtenue à partir de ces spectres sont:

**Film a:** 84 % C, 10,4% O, 5,5% Si et quelques traces d'azote N.

**Film b:** 92 % C, 6,8% O, Si (0,82%), traces d'azote N (0,31%) et de Fluor (0,06%). Il y a aussi du sodium Na qui n'a pas été pris en compte dans la quantification.

**Film c:** 96 % C, 3% O, traces de Si (0,3%), d'azote N (0,5%) et de Fluor (0,15%).

Les pics de haute énergie (EL > 700 eV) dus à l'excitation des électrons de valence et à l'émission provoquée par les électrons des couches supérieures lors de la relaxation des

atomes après photo-ionisation (émission Auger), ne sont pas exploités dans notre étude (l'oxygène (KLL) vers 980 eV).

La présence du fluor à la surface de nos échantillons pourrait provenir d'une pollution probablement liée au procédé du nettoyage *ex situ* du substrat avec l'acide fluorhydrique.

Les intensités des pics attribués à l'oxygène (532 eV) et au silicium (99 eV) diminuent significativement et parallèlement de (a) vers (c). Ainsi, l'oxygène présent à la surface de l'échantillon pourrait être essentiellement lié au silicium (Si). La spectroscopie XPS étant une technique d'analyse de surface, la présence du silicium dans le spectre XPS ne provient certainement pas dans le cas de ces films continus et plus épais que 200 nm du substrat lui-même mais plus probablement d'une pollution de la phase gazeuse induite par le décapage plasma du substrat avant coalescence (rétropulvérisation). L'état de ce silicium oxydé ou carburé sera discuté par la suite dans l'analyse détaillée des signaux XPS à haute résolution.

Plusieurs questions subsistent par rapport aux résultats XPS obtenus:

- Le spectre C1s (pour le film **c**) révèle la présence de plus de 96 % du carbone, mais on ne peut pas en déduire l'état d'hybridation de ce carbone : est-il riche en diamant ou en carbone en hybridation  $sp^2$  ?
- L'origine des signaux relatifs à l'oxygène qui diminuent de (**a**) à (**c**), au silicium qui diminuent également de (**a**) à (**c**) et l'azote présent uniformément : s'agit-il d'une surface oxydée ou de la pollution ?

Une analyse plus fine des signaux XPS du carbone et du silicium permettra de répondre à ces deux points.

Les spectres de diffusion inélastique excités à 514,5 nm entre 150 et 2500  $cm^{-1}$  des trois films, sont dominés à bas nombre d'onde par un signal fin et intense à 520  $cm^{-1}$ , relatif au substrat de silicium cristallin (de structure 3C) et sur toute la plage spectrale par un signal très large de luminescence, provoquant un profil de « ligne de base » très pentue. Le signal Raman du silicium (Si) à 520  $cm^{-1}$  accompagné de celui de 2<sup>ème</sup> ordre entre 950 et 1000  $cm^{-1}$ , diminue relativement de (**a**) à (**c**) corroborant le fait que le film de diamant est d'épaisseur croissante de (**a**) et (**b**) vers (**c**). La luminescence semble en première observation proportionnelle à l'épaisseur du dépôt.

Contrairement au diamant naturel, les spectres Raman des couches minces de diamant présentent généralement un « fond » de fluorescence. La nature cristallographique, la taille des cristaux, les défauts structuraux et la présence d'impuretés, entraînent généralement une déformation de la ligne de base des spectres Raman. Dans notre cas, ce fond de luminescence est très important sur le spectre Raman du film **c** et moins prononcé pour les deux autres films. Les observations MEB présentant un film **c** texturé exempt de germination secondaire et avec moins de joints de grains que les deux autres et les analyses XPS pour ce film présentant un spectre contenant moins d'impuretés par rapport aux deux autres films avec un taux important du carbone (l'analyse XPS en reporte plus de 96 %), l'origine de cette luminescence n'est a priori pas évidente. Pour y répondre dans la suite, des excitations à différentes longueurs d'onde ont été envisagées.

Les signaux Raman relatifs au carbone déposé sont situés à  $1333\text{ cm}^{-1}$  sous la forme d'un pic fin, bien marqué et entre  $1450$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  sous la forme de bandes larges et mal définies. Le premier à  $1333\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la structure diamant est agrandi en Figure IV-1 pour chaque échantillon montrant de prime abord une certaine similitude entre les échantillons. Les profils sont légèrement asymétriques et nettement plus larges que ceux obtenus pour nos échantillons de référence.

La large bande au voisinage de  $1500\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au carbone amorphe et non pas au carbone graphitique puisqu'aucun deuxième ordre n'est observé entre  $2400$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  (hors échelle). De plus, cette bande est plus large que celle observée dans le cas de notre graphite de référence et même dans le cas d'un graphite polycristallin. Ce massif est clairement identifié pour le film **a**, est absent pour le film **b** et reste relativement faible pour le film **c**.

Nous n'observons pas des signaux de luminescence caractéristiques de l'azote ( $2,156\text{ eV}$ ,  $1,945\text{ eV}$ ), confirmant ainsi la faible teneur de l'azote en volume ou encore la présence de l'azote que sur la surface de nos films (pollution). À noter qu'aucun signal des polytypes du carbure de silicium (SiC) n'est détecté sur les spectres Raman pour les trois films de diamant.

De façon générale, les mesures Raman présentent des spectres assez simples qui révèlent ainsi la présence de la phase diamant. Cependant, la simple présence du signal diamant dans nos spectres ne permet pas de renseigner sur la « qualité » de nos films. En effet, la largeur à mi-hauteur de la raie Raman du diamant constitue le critère le plus utilisé dans la littérature pour rendre compte du degré d'organisation et de perfection structurale de cette phase. Cette largeur est souvent comparée à celle du diamant naturel. Le deuxième critère est la position de la raie du diamant qui nous renseigne sur l'état de contrainte du

matériau qui dépend de la température de dépôt, du module d'Young biaxial du substrat et de la microstructure du film. Ainsi, la largeur à mi-hauteur et la position d'une raie peuvent être une mesure de la qualité cristalline et des défauts présents dans les dépôts de diamant. Cela nous a amené à vérifier que ces signaux étaient obtenus sur tout l'échantillon quelles que soient les longueurs d'onde d'excitation choisies et à effectuer des décompositions de raies Raman permettant ainsi d'appréhender la qualité des dépôts du diamant.

Afin de répondre aux nombreuses questions que nous avons exprimées ci-dessus et mieux caractériser les trois films, nous avons procédé à des décompositions plus fines permettant ainsi de mieux interpréter les résultats obtenus. L'exploitation des données XPS et Raman consiste à déterminer la position et l'intensité des différentes contributions (le carbone et le silicium) qui forment les spectres XPS et Raman. Nous avons réalisé également des mesures Raman en utilisant deux longueurs d'ondes différentes permettant ainsi de caractériser les films de façon complémentaire.

## **IV-2 Analyse pluritechnique approfondie**

### **IV-2-1 Analyse XPS**

Nous détaillons dans ce paragraphe les analyses fines des signaux provenant de l'environnement du carbone et du silicium. Comme nous l'avons déjà précisé et justifié au chapitre III, des profils asymétriques sont utilisés pour le signal (1s) du carbone dans ces décompositions.

Les décompositions pour le pic de silicium situé vers 99,80 eV, nous ont permis de confirmer la position du pic C-Si. L'écart mesuré (~182,15 eV) dans le chapitre III, entre l'énergie de liaison Si-C et celle du C-Si est utilisé pour justifier les décompositions du pic du carbone C1s et celles du silicium.

#### **a - Le carbone**

Les différents spectres présentés sur la Figure IV-3 montrent que la décomposition du pic du carbone C1s a permis d'identifier cinq environnements chimiques du carbone pour les trois échantillons. Nous noterons ces environnements pour simplifier, par des symboles de liaisons chimiques, C-Si, C-O, C=O, C-C et C-H:

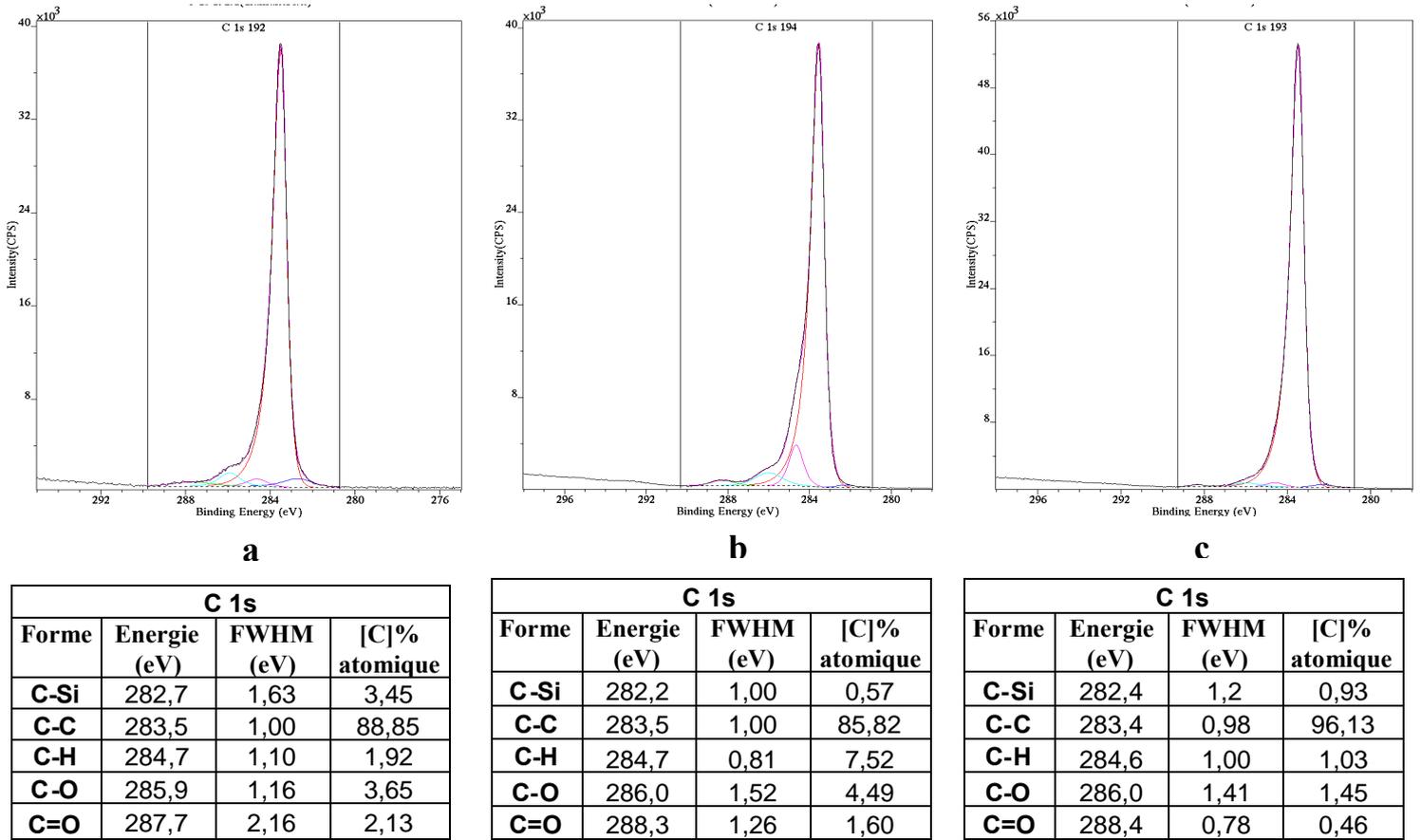


Figure IV-3: Spectres XPS du carbone C 1s pour les trois films

### ***Environnement 1: (C-Si)***

Cet environnement chimique est associé à des atomes de carbone lié à des atomes de silicium (C-Si). Il présente l'énergie de liaison la plus faible  $E_{\text{liaison}} = 282,2 \pm 0,5$  eV et une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 1,63 eV pour le film **a**, FWHM = 1 eV pour le film **b** et FWHM = 1,2 eV pour le film **c** (proche à la valeur FWHM = 1 eV, trouvée pour la référence SiC).

### ***Environnement 2: (C-C)***

Cette forme correspond au carbone diamant est caractérisée par une énergie de liaison qui varie entre 283,4 et 283,5 eV et une faible largeur à mi-hauteur voisine de 1eV. L'analyse quantitative montre qu'elle est la forme prépondérante par rapport aux autres formes carbonées pour les trois films (jusqu'à 96% du C1s diamant pour le film **c**).

### ***Environnement 3: (C-H)***

Le pic situé entre 284,6 et 284,7 eV est attribué à des C-H souvent associé à des espèces aliphatiques, correspondant à une hydrogénation en surface du diamant. C'est le film **b** qui présente l'environnement le plus riche en hydrogène (7,52 %) par rapport aux deux films **a** et **c** qui présentent respectivement 1,92 et 1,03 %.

### ***Environnement 4: (C-O)***

La forme chimique située à une énergie voisine de 285,9 eV est attribuée soit à :

1°- un atome de carbone lié une seule fois à un atome d'oxygène -C-O- et / ou -C-O-C- de surface (carbone oxydé),

2°- une transition électronique liée à un gap direct de la surface hydrogénée du diamant (2,7 eV). Les tableaux de quantification ci-dessus montre une augmentation du pourcentage de cette forme avec la teneur en hydrogène.

### ***Environnement 5: (C=O)***

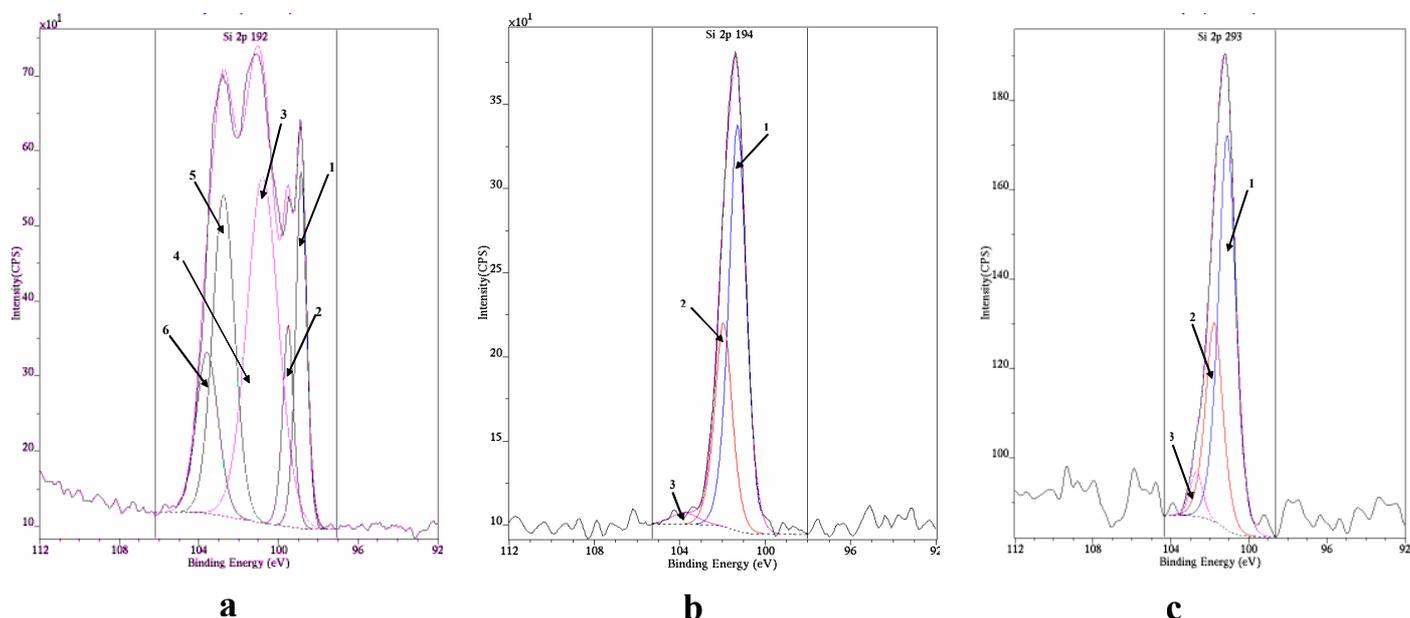
Et enfin un cinquième pic qui apparaît à plus haute énergie de liaison située entre 287,7 eV et 288,4 eV. L'interprétation est là encore difficile, il peut être interprété :

1°-soit en terme de carbone oxydé lié doublement à des atomes d'oxygène -C=O sur la surface (fonctions cétone, carbonyle ou carboxylique),

2°-soit en terme de pic de perte électronique 288 eV ( $\Delta = 4,5$  eV du pic de diamant).

**b - Le silicium**

La Figure IV-4 illustre les décompositions du pic de silicium Si 2p pour les trois films de diamant.



Echantillon Pics	Film a			Film b			Film c		
	Position (eV)	FWHM (eV)	[C] % atomique	Position (eV)	FWHM (eV)	[C] % atomique	Position (eV)	FWHM (eV)	[C] % atomique
Si 2p 3/2 métal	98,86	0,61	12,01	-	-	-	-	-	-
Si 2p 1/2 métal	99,52	0,61	6,79	-	-	-	-	-	-
Si 2p 3/2 Si-C	100,80	1,83	32,85	101,31	0,94	64,82	101,12	1,02	63,22
Si 2p 1/2 Si-C	101,52	1,83	16,41	101,97	0,94	32,39	101,78	1,02	31,78
Si 2p 3/2 oxyde	102,78	1,28	21,30	103,82	1,48	2,78	102,70	0,74	5,00
Si 2p 1/2 oxyde	103,61	1,28	10,64						

Figure IV-4: Spectres XPS du silicium Si 2p pour les trois films et tableau de quantification correspondant

Le signal de silicium Si 2p pour le film **a** a été décomposé en trois environnements, où chacun est caractérisé par un doublet (compte tenu du couplage spin-orbite) respectivement attribués aux:

- Si-Si situé à une énergie voisine de Si 2p 3/2 = 98,86 eV, avec une largeur à mi-hauteur de 0,61 eV
- Si-C majoritaire environ 50% à une énergie de liaison Si2p 3/2 égale à 100,8 eV,
- Si-Ox (Si 2p3/2 = 102,8 eV, largeur à mi-hauteur égale à 1,28 eV).

Contrairement au film précédent, nous remarquons pour les films **b** et **c** un signal de silicium Si 2p simple décomposé en 2 environnements seulement. Il est complètement dominé par un doublet attribué au silicium dans un environnement carbone Si-C (énergie de liaison

égale à  $101,1 \pm 0,2$  eV avec une largeur à mi-hauteur voisine de 1 eV) et un faible pic attribué aux Si-Ox.

### **c - Synthèse de l'analyse XPS**

Pas de différences majeures au niveau de la composition chimique entre les trois films analysés. Cependant, le film **c**, du point de vue spectroscopique, semble présenter le meilleur spectre XPS que nous ayons obtenu sur le diamant (mieux que sur le diamant de référence), il ne présente pratiquement pas d'impuretés. La décomposition du pic C1s avec une composante asymétrique pour le diamant est confirmée. On parvient sans difficulté à faire apparaître des petites structures au pied du pic principal, interprétables en termes d'impuretés. Les espèces oxygénées (très minoritaires) proviennent probablement quant à elles des impuretés adsorbées à la surface à l'arrêt du réacteur et après la mise à l'air.

La comparaison des pieds de pic C1s des trois films étudiés, augmente notre vision des différences entre les trois échantillons. Les spectres sont représentés sur la Figure IV-5. Si nos décompositions sont correctes, en tout cas elles sont auto cohérentes, on note que le film **b** présente la plus grande proportion de C  $sp^2$  (284,6 eV) qui est la plus riche en hydrogène atomique (voir tableau sur la Figure IV-3). Les signaux correspondant aux formes oxydées du carbone sont sensiblement identiques sur les films **a** et **b**. En revanche, l'environnement chimique associé à des atomes de silicium lié à des atomes de carbone (Si-C) a l'air d'être nettement plus présent sur le film **a** (ce qui ne semble pas lié avec la concentration de méthane dans la phase gazeuse).

Une structure en pied de pic C1s (Figure IV-6) a été réalisée par Wilson *et al.*[1] Ils observent des pieds de pics qui ne sont pas très différents de ceux reportés dans le cas de nos films mais dont l'interprétation ne converge pas (ils attribuent l'énergie de liaison située à 283,2 eV au C1s  $sp^2$  et celle à 285 eV au carbone diamant  $sp^3$ ).

Dans la littérature, on constate une bonne convergence pour l'énergie de liaison pour le graphite (carbone  $sp^2$ ). La valeur qui semble admise serait de  $284,3 \pm 0,2$  eV. Notre étude XPS sur une référence en graphite HOPG confirme bien cette valeur. Dans les travaux de Wilson *et al.* [1], on trouve que l'énergie de liaison de la fraction  $sp^3$  serait supérieure à celle de  $sp^2$  en contradiction avec la littérature. L'échantillon étudié par Wilson *et al.* [1] et présenté dans l'exemple de décomposition (figure IV-6) a subi une oxydation pendant 30 secondes en air sec à 700°C dans un four (tube) en quartz. Il faut aussi préciser que l'effet de charge a été compensé pendant les analyses XPS, et la valeur de 284,8 eV fait immédiatement penser à la référence utilisée habituellement quand on calibre en énergie les spectres.

Au pic du diamant symétrique, s'ajoute dans le pied de pic une composante supplémentaire à 283,3 eV interprété selon Wilson *et al* [1] en terme d'un carbone C  $sp^2$  alors que ce pourrait être sans ambiguïté un carbure de silicium (SiC). En effet, la formation d'un carbure de silicium à la surface du diamant n'est pas exclue, elle peut provenir d'une pollution due à l'interaction avec le tube en quartz. En absence d'informations dans le travail de Wilson *et al.* [1] concernant le pic du silicium, on ne peut pas en déduire plus.

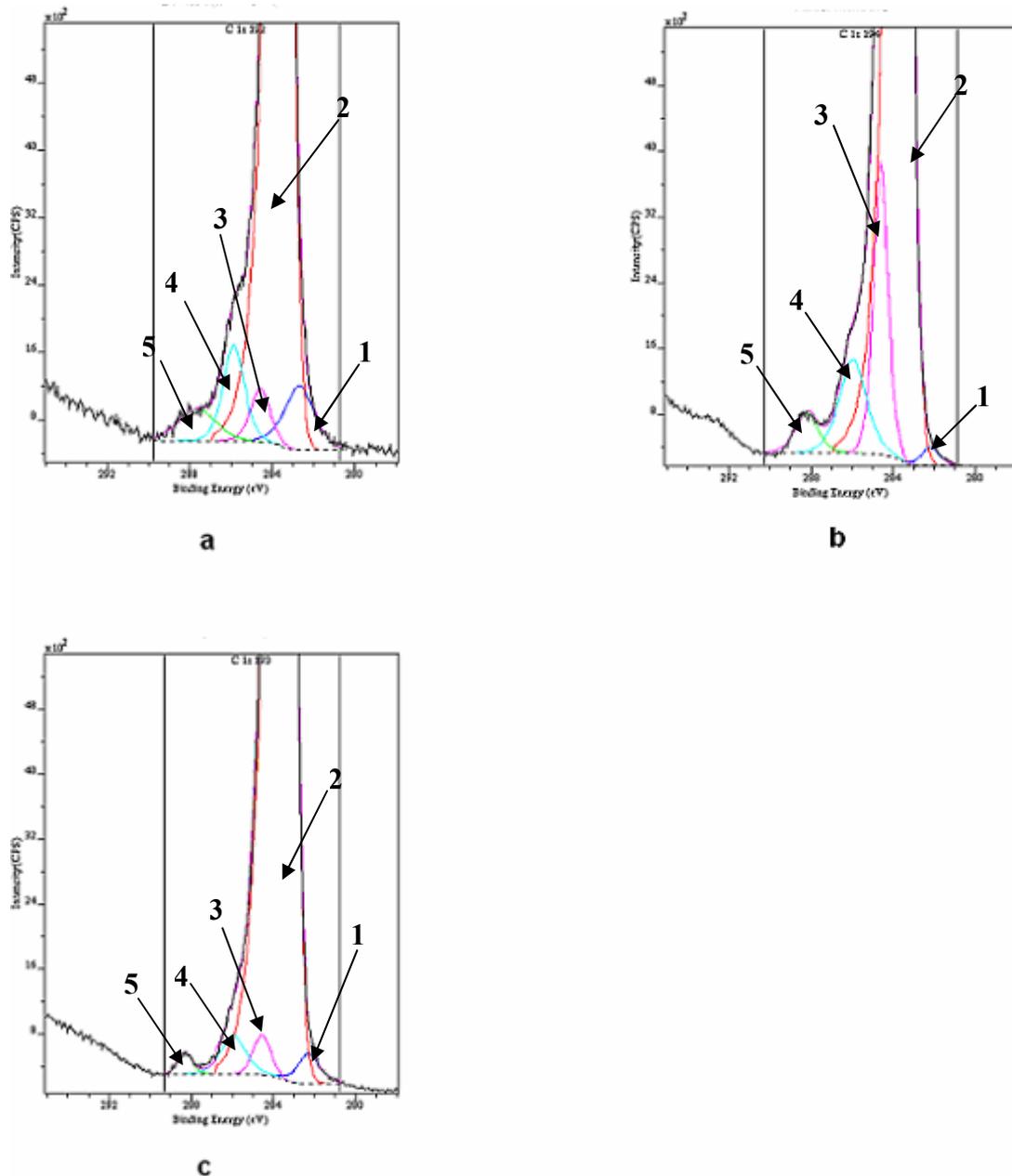


Figure IV-5: Comparaison des structures en pied de pic C1s pour les trois films de diamant:  
 (1) C-Si; (2)  $sp^3$  C-C; (3) C-H; (4) C-O et/ou C-O-C et (5) C=O.

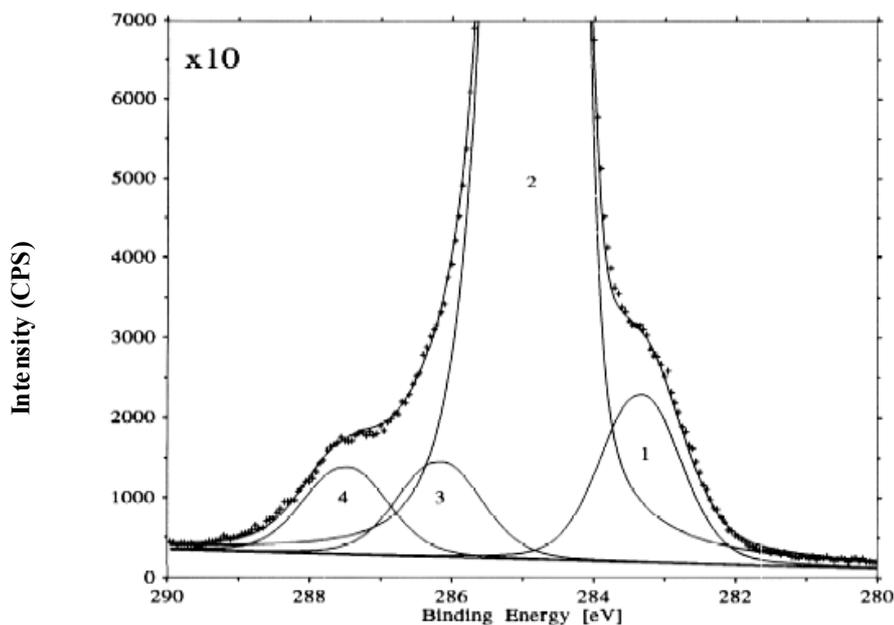


Figure IV-6: Structure en pied de pic C1s d'après Wilson *et al.* [1]

(1)  $sp^2$  C-C; (2)  $sp^3$  C-C; (3) C-O and C-O-C; (4) C=O.

Dans l'hypothèse d'une modélisation de la forme du C1s du diamant par une GL asymétrique (mêmes paramètres utilisés dans la décomposition du diamant IIa) on fait apparaître de petites différences entre les trois échantillons, bien que les conditions de synthèse des trois films soient extrêmement proches. Il semble que les conditions adoptées pour l'échantillon **c** conduisent à la surface de diamant la plus pure: pureté **96% de carbone** (sur le spectre complet) ce qui est remarquable et une composante C1s diamant pratiquement pure.

Sur les trois échantillons on observe du Si et en particulier dans un environnement carbone SiC. La présence d'une couche ou d'agrégats de SiC à la surface, peut être expliquée par la formation d'une couche de contamination à l'arrêt du réacteur, des particules du silicium (provenant d'une pollution de la phase gazeuse) se déposent à la surface.

Il faut garder à l'esprit que l'analyse XPS ne porte que sur une très faible épaisseur en surface (entre 2 et 10 nm). Or, il n'est pas certain que les propriétés des couches de diamant soient les mêmes en surface et dans le « volume ». Afin de déterminer plus précisément la structure en volume du film **c**, une caractérisation par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman (avec deux longueurs d'onde excitatrices différentes: 514,5 nm et 457 nm) a été réalisée.

#### IV-2-2 Diffraction des rayons X sur le film C

Une caractérisation complémentaire par les rayons X a été réalisée permettant ainsi de préciser l'existence d'une corrélation entre la qualité cristalline, la morphologie et l'orientation préférentielle dans les dépôts synthétisés.

La Figure IV-7 présente le diffractogramme de rayons X pour le film **C**. Il révèle la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ . Le rapport d'intensité des raies de diffraction est radicalement différent des rapports attendus pour un diffractogramme de poudre. On note ainsi une valeur du rapport de l'intensité de diffraction des raies 220 et 111 noté  $\frac{I_{220}}{I_{111}}$  égale à 3 alors que cette valeur est égale à 0,26 dans un diffractogramme de poudre. La présence d'une croissance préférentielle  $\langle 110 \rangle$  est visible sur la micrographie MEB (figure IV-1) caractéristique d'une morphologie cristalline proche d'un cuboctaèdre parfait.

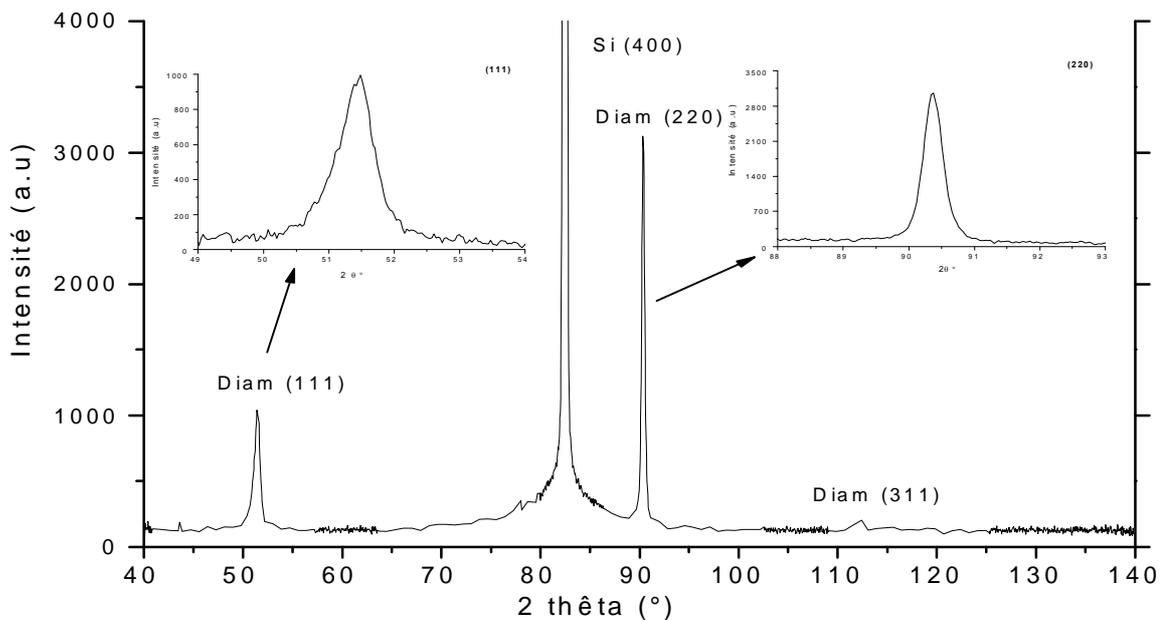


Figure IV-7: Diffractogramme des rayons X pour le film **C**

La raie  $\{220\}$  présente un profil symétrique (Figure IV-8). Elle est située à  $90,37^\circ$  ( $d=0,126$  nm) correspondant à un paramètre de maille qui vaut  $0,356$  nm identique à celui trouvé dans les fiches JCPDS (pour Joint Committee for Powder Diffraction Studies) pour un diffractogramme de poudre de diamant. En revanche, nous remarquons que la raie  $\{111\}$  (voir l'agrandissement) présente un profil asymétrique et un déplacement par rapport à la position donnée dans les fiches JCPDS. Nous n'avons pas pu vérifier cet élargissement pour la raie  $\{311\}$  à cause de la faible intensité du signal.

Nous notons que la raie de diffraction {111} est trop large, comparée aux réflexions {220}. On note des largeurs à mi-hauteur de  $0,65^\circ$  et  $0,35^\circ$  respectivement pour les directions {111} et {220}. La raie {111} a donc pu être ajustée avec un profil lorentzien faisant apparaître deux autres contributions centrées à deux valeurs très légèrement inférieures à celle de la raie principale du diamant correspondant à une distance interréticulaire respectivement de 0,2075 nm et 0,2063 nm (Figure IV-8). Cet élargissement est attribué soit :

- aux fautes d'empilement et macles qui se trouvent essentiellement selon les plans {111}, ce qui induit un élargissement supplémentaire indépendamment de l'effet de taille des cristallites,
- aux polytypes de diamant: le calcul des distances interréticulaires et les fiches JCPDS des polytypes de diamant de structure hexagonale (4H, 6H, 8H, 16H) révèlent des intensités non négligeables dans le domaine angulaire de diffraction considéré (les polytypes donnent des raies de diffraction dans la région où se produit la réflexion {111} du diamant) [2,3,4],
- Aux contraintes selon les directions  $\langle 111 \rangle$ .

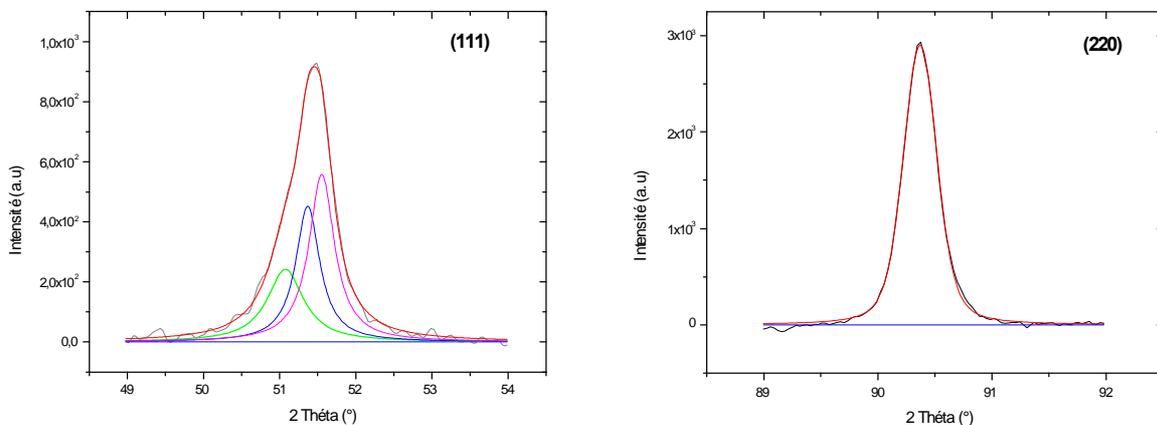
Ainsi, il est possible de déterminer les contraintes internes dans les différentes phases d'un matériau déformé à partir des diffractogrammes des rayons X. Ces contraintes sont liées à des déformations élastiques du réseau cristallin. Au travers de la loi de Bragg, les variations de la distance interréticulaire dues aux déformations macroscopiques se manifestent par un déplacement des pics de diffraction, tandis que les microdéformations se manifestent par un élargissement des raies. Les effets sont d'autant plus importants que l'angle de diffraction  $2\theta$  est proche de  $180^\circ$ . On observe généralement une superposition des macro- et des microdéformations qui complique le dépouillement. Nous ne pouvons dans un premier temps confirmer la présence de contraintes suivant la direction {111}.

Toutefois, nous n'observons pas sur le diffractogramme X, d'autres pics caractéristiques des polytypes et qui présentent des intensités non négligeables selon les fiches JCPDS. L'hypothèse de la présence des polytypes est écartée dans notre cas. Nous confirmerons, par la suite, ce constat à l'aide des analyses Raman.

Le tracé de diagramme Williamson et Hall [5] permet la séparation des effets de taille et des contraintes, à partir des profils purs des raies de diffraction puisque les élargissements dus aux tailles des domaines de diffraction cohérente et aux contraintes présentent des dépendances angulaires différentes. Ce diagramme de Williamson et Hall, dans le cas d'effets de taille et de contraintes isotropes, présente pour chaque famille d'harmoniques une droite dont l'ordonnée à l'origine est inversement proportionnelle à la dimension moyenne des cristallites, et dont la pente est proportionnelle aux contraintes. Dans le cas d'effets

anisotropes (les effets de taille et de contraintes dépendent des directions cristallographiques), l'effet de la taille de cristallites et l'effet de distribution des contraintes peuvent être analysés suivant les différents axes cristallographiques, ce qui nécessite l'enregistrement de plusieurs raies d'une même famille d'harmoniques.

Dans notre cas, les travaux de Williamson et Hall [5] permettent d'émettre deux hypothèses pour expliquer l'élargissement spécifique selon certaines directions qui peut être relié soit à une diminution du volume diffracté des cristallites indiquant alors que la taille de ces cristallites est plus importante dans les directions  $\langle 110 \rangle$  que dans les directions  $\langle 111 \rangle$ , soit à une distribution anisotrope des contraintes, indiquant ainsi qu'elles sont plus importantes suivant les directions  $\{111\}$ . Nous ne disposons qu'une seule raie  $\{220\}$  non perturbée par des épaulements. En absence des raies qui appartiennent à une même famille d'harmoniques, il est impossible de tracer le diagramme Williamson et Hall et donc de trancher entre ces deux hypothèses; le diagramme n'étant alors définie que par un seul point. Si toutefois, on suppose qu'il n'existe pas de contraintes, des valeurs de taille des domaines cohérents selon les directions cristallographiques seraient proches de 20 nm et 50 nm respectivement selon les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$ . Cette discussion s'éclaircira aux vues des résultats obtenus par spectroscopie Raman en particulier les élargissements des raies diamant et les levées de dégénérescence (cf chapitre II).



	Composante	2 théta (°)	d (Å)	a (Å)	FWHM (°)	Intensité
Raie {111}	1	51,08	2,075	3,594	0,58	241,36
	2	51,37	2,063	3,573	0,38	452,55
	3	51,54	2,058	<b>3,565</b>	0,40	558,55
Raie {220}	1	90,37	1,26	<b>3,566</b>	0,35	2901,60

Figure IV-8: Exemples de décomposition de la raie  $\{111\}$  et de la raie  $\{220\}$  et tableau de quantification correspondant

### IV-2-3 Analyse Raman sur le film C

L'interprétation fine des structures spectrales Raman est délicate du fait de plusieurs points:

- les sections efficaces de diffusion Raman des phases riches en carbone  $sp^2$  sont supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des phases diamant. De plus, ces sections sont dépendantes de la longueur d'onde utilisée. Ainsi, les sensibilités de détection sont très différentes entre les différentes phases de carbone et varient avec les longueurs d'ondes excitatrices.
- le Raman de résonance dépend essentiellement de la longueur d'onde utilisée. Il entraîne un accroissement considérable (jusqu'à  $10^6$  fois) de l'intensité des raies, ce qui permet de sonder préférentiellement une phase ou l'autre en fonction de la longueur d'onde.
- optiquement l'épaisseur sondée en diffusion Raman dépend de la longueur d'onde si l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à  $2\mu\text{m}$ . Ce qui n'est donc pas notre cas pour les trois films présentés.

Pour éviter le dernier point, il était donc intéressant de ne regarder dans un premier temps que les trois films continus d'épaisseur plus faible que  $2\mu\text{m}$  (Figure IV-1, MEB). Pour essayer d'amoindrir les artefacts dus au deuxième point, notre démarche a consisté à collecter les spectres Raman d'un même échantillon à plusieurs longueurs d'onde, 457, 514 et 632,8 nm. Pour chaque spectre présenté, les signatures Raman des phases diamant ont été soumises à des procédures de décomposition pour pouvoir discuter plus quantitativement les évolutions spectrales observées d'une longueur d'onde à une autre. De plus, les comparaisons entre les spectres excités à différentes longueurs d'onde, devraient permettre de séparer les conséquences des signaux de luminescence, de celles de diffusion Raman.

La bande triplement dégénérée caractéristique des phonons dans la structure diamant correspondant à la symétrie  $T_{2g}$  est centrée à  $1332\text{cm}^{-1}$  à température et pression normales. De nombreux paramètres, comme la taille du domaine cristallin, la température, la pression (et donc la présence de contraintes internes) et la composition chimique (impuretés), provoquent soit des levées de dégénérescence qui peuvent se traduire soit par des élargissements des raies, soit par des glissements en nombre d'onde. En première approximation, la largeur de la raie est reliée à l'état de cristallisation et l'écart par rapport à sa position théorique donne des informations qualitatives sur l'état des contraintes internes. Un déplacement vers des nombres d'onde plus grands indique un état de contraintes en compression et inversement, un

déplacement vers les nombres d'ondes plus faibles, un état de contraintes en tension. Les travaux de Wagner *et al* [6,7] et Ramsteiner *et al.*[8] ont montré comment évoluent les spectres Raman d'une couche mince de carbone hydrogéné contenant des phases carbonées hybridées  $sp^2$  et  $sp^3$  lorsque la longueur d'onde excitatrice passe du rouge à l'ultraviolet (voir chapitre II). L'augmentation de l'énergie des photons de l'excitation (de 2,18 eV à 4,82 eV) réduit le fond de la luminescence et induit un déplacement de la raie située à  $1500\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'ondes plus hauts. Ce déplacement est attribué à un effet de résonance de la liaison  $\pi$  dans les clusters du carbone en utilisant des énergies proche de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Aucun déplacement de la raie Raman de diamant avec la longueur d'onde n'est observé par Wagner *et al.* [6,7].

Les deux spectres Raman collectés à 514,5 nm et 457 nm pour l'échantillon (c) présentés sur la Figure IV-9 montrent que le maximum d'intensité de la composante (carbone amorphe) est déplacée de  $1500\text{ cm}^{-1}$  à 2,41 eV (514,5 nm) à  $1540\text{ cm}^{-1}$  à 2,7 eV (457 nm), et un fond de luminescence très prononcé pour le spectre excité dans le vert (514,5 nm).

Nous n'observons pas des pics caractéristiques des polytypes du diamant sur les spectres Raman, ce qui confirme notre discussion suite aux résultats des rayons X.

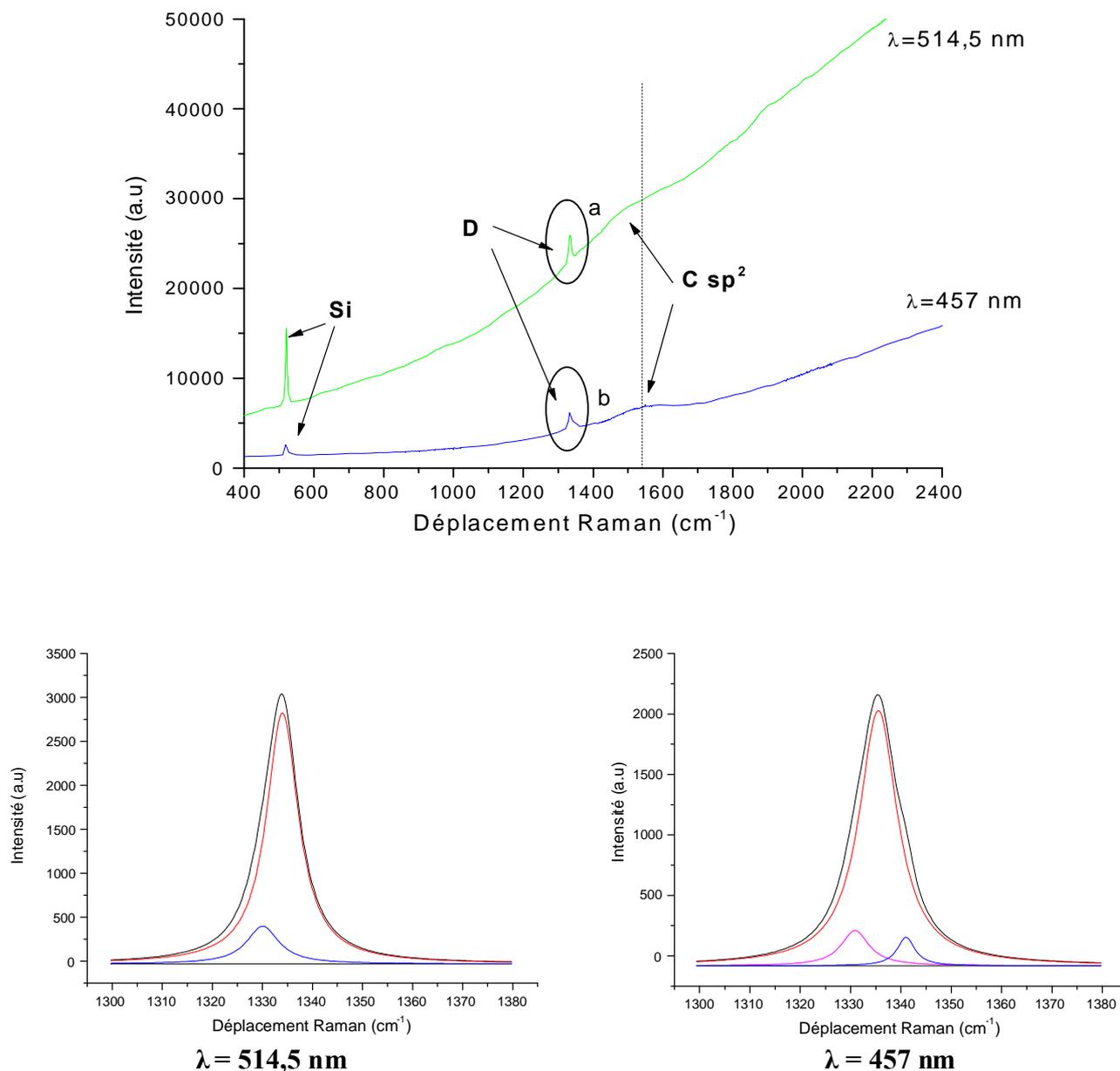


Figure IV-9: Evolution de la réponse Raman en fonction de la longueur d'onde excitatrice et exemples de décomposition de la raie diamant correspondants pour le film (c)

Les résultats de décomposition de la raie diamant pour le film (c) sont portés dans le Tableau IV-2. Le profil de la raie Raman de diamant présente un élargissement et un déplacement (une dissymétrie) comme le montre la figure IV-9. La décomposition du pic de diamant pour les spectres Raman excités dans le vert et dans le bleu présente deux et trois composantes respectivement provoquées par une levée de dégénérescence attestant la présence des contraintes dans le film de diamant. Selon Chen *et al.* [10] les contraintes isostatiques conduisent uniquement à un déplacement du pic puisque la symétrie cubique est conservée. En revanche, les contraintes anisotropes (uniaxiale ou biaxiale) peuvent conduire à

une levée de dégénérescence totale ou partielle selon les directions cristallographiques des contraintes. Une compression selon l'axe  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 111 \rangle$  entraîne la création d'un doublet et d'un singulet. Le singulet qui correspond à l'axe de l'application de la charge se déplace de façon plus importante. La compression selon l'axe  $\langle 110 \rangle$  provoque la formation de trois singulets. Ces études ont nécessité l'utilisation de techniques de polarisation pour mieux distinguer les différentes raies [11]. Pour des cristaux isolés, le pic asymétrique Raman peut souvent être décomposé avec deux lorentziennes pour les faces  $\{100\}$  tandis que trois sont nécessaires pour des faces  $\{111\}$ [12]. Une étude [13] a pu montrer que l'état de contraintes près du substrat était essentiellement biaxial et que l'intensité des contraintes décroissait rapidement avec la distance de l'interface. Près de la surface de croissance, l'état de contraintes s'est avéré tridimensionnel. Ces changements ont été reliés à l'évolution structurale des couches. Les joints de grains semblent responsables de l'état de contraintes près de l'interface, où leur densité est élevée, alors que l'état de contraintes tridimensionnel près de la surface semble dû à la fusion de grains d'orientation voisine [13].

$\lambda = 514,5 \text{ nm}$			$\lambda = 457 \text{ nm}$		
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pourcentage (%)	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pourcentage (%)
1330	8	10	1331	7	9
1334	8	90	1335	9	87
-	-	-	1340	4	4

Tableau IV-2: Fréquences et largeurs à mi-hauteur des différentes composantes constitutives de la raie diamant pour les deux longueurs d'onde excitatrices pour le film (c)

Les résultats de décomposition montrent le passage d'une énergie excitatrice à l'autre en faisant apparaître une nouvelle composante dans le bleu. Nous remarquons que la position de ces composantes est différente. Un déplacement vers le nombre d'onde plus haut pour la composante à gauche ( $1340 \text{ cm}^{-1}$ ) est constaté. D'après la littérature [14,15,16,17], des transitions optiques entre les états de surface des faces (001)-(2x1)H de diamant provoquent une grande réflectivité au voisinage de 2,7 eV qui indique une forte anisotropie de polarisation [14]. Davidson *et al* [18] ont montré l'existence de deux états de surfaces du diamant (2 x 1); un est rempli, l'autre est vide. Le gap indirect entre ces deux états est de l'ordre de 1,71 eV, et le gap direct de surface le plus bas se situe vers 2,7 eV. L'excitation bleue 457 nm (2,7 eV) fait apparaître donc une composante à haute fréquence liée probablement à un état de surface hydrogénée. Cette composante est due à un effet de Raman de résonance avec l'excitation bleue (2,7 eV). L'interprétation de cette composante en terme

d'une levée de dégénérescence totale est exclue puisqu'elle n'apparaît pas avec l'excitation verte.

#### IV-2-4 Bilan sur le film C

- Il ressort de l'ensemble des résultats des analyses XPS pour le film **C** qu'il présente un dépôt de diamant d'une qualité satisfaisante. Pour le film (**C**), les analyses de photoémission X de ce dernier montrent qu'il présente une surface propre (traces d'impuretés) et les décompositions du pic C1s ont révélé une composante diamant majoritaire avec une largeur à mi-hauteur comparable avec celle observée pour le diamant IIa (considéré comme référence).
- La diffraction des rayons X a permis de confirmer que le diffractogramme ne montre que la seule phase cristalline du diamant (présence des trois premières raies de diffraction du diamant {111}, {220} et {311}). L'analyse des profils de raies de diffraction X a permis de constater que l'origine des élargissements observés essentiellement sur la raie {111} peut être attribuée à la diminution du volume diffracté des cristallites qui peut être associé aux empilements des polytypes du diamant ou à la présence des contraintes internes.
- L'analyse Raman montre bien la présence de la phase diamant (le pic à 1332 cm<sup>-1</sup>) avec l'apparition d'une bande large attribuée au carbone amorphe (carbone sp<sup>2</sup>). L'analyse des profils de spectres Raman et les décompositions de la raie de diamant nous a permis de corréler nos observations par diffraction X. La levée de dégénérescence totale observée pour notre film a permis de favoriser l'hypothèse que l'origine des élargissements, observés aux rayons X, est due à une anisotropie des contraintes associée aux défauts d'empilement essentiellement selon les directions <111>.
- Une quantification de ces contraintes biaxiales  $\sigma_s$  et  $\sigma_d$  est possible selon la formule reportée par Ager et Drory [19]:

$$\sigma_s = -1.08(\omega_s - \omega_0) \quad \sigma_d = -0.384(\omega_d - \omega_0) \quad [19]$$

où  $\omega_s$  et  $\omega_d$  sont respectivement le singulet et le doublet de la raie diamant et  $\omega_0$  est la position de la raie diamant à pression et température normales. En utilisant les valeurs correspondantes:  $\omega_s = 1330 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_d = 1334 \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_0 = 1332 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient:

$$\sigma_s = 2,16 \text{ GPa}$$

$$\sigma_d = -0,768 \text{ GPa}$$

Dans le cas où le dédoublement de la raie Raman n'est pas fortement visible, la contrainte biaxiale est évaluée selon la relation de Ralchenko *et al* [20]:

$$\sigma = -0,567 (\omega_m - \omega_0) \text{ et } \omega_m = 0,5 (\omega_s + \omega_d) \text{ [20]}$$

- L'excitation bleue fait apparaître une nouvelle composante ( $\sim 2,7$  eV), par rapport à l'excitation verte, et qui est liée à un phénomène de résonance de l'état de surface hydrogénée de nos films.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour les deux autres films. Les différents résultats sont présentés ci-dessous.

### IV-3 Analyse pluritechnique approfondie sur les films (a) et (b) comparés au film (c)

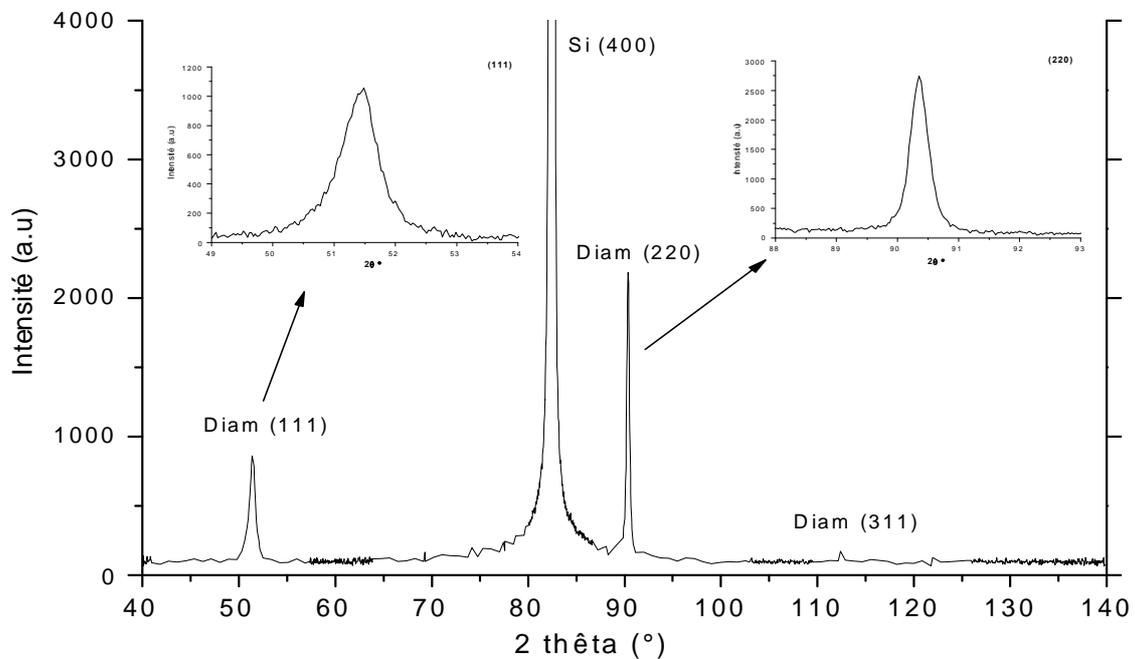


Figure IV-10: Diffractogramme des rayons X pour le film **b**

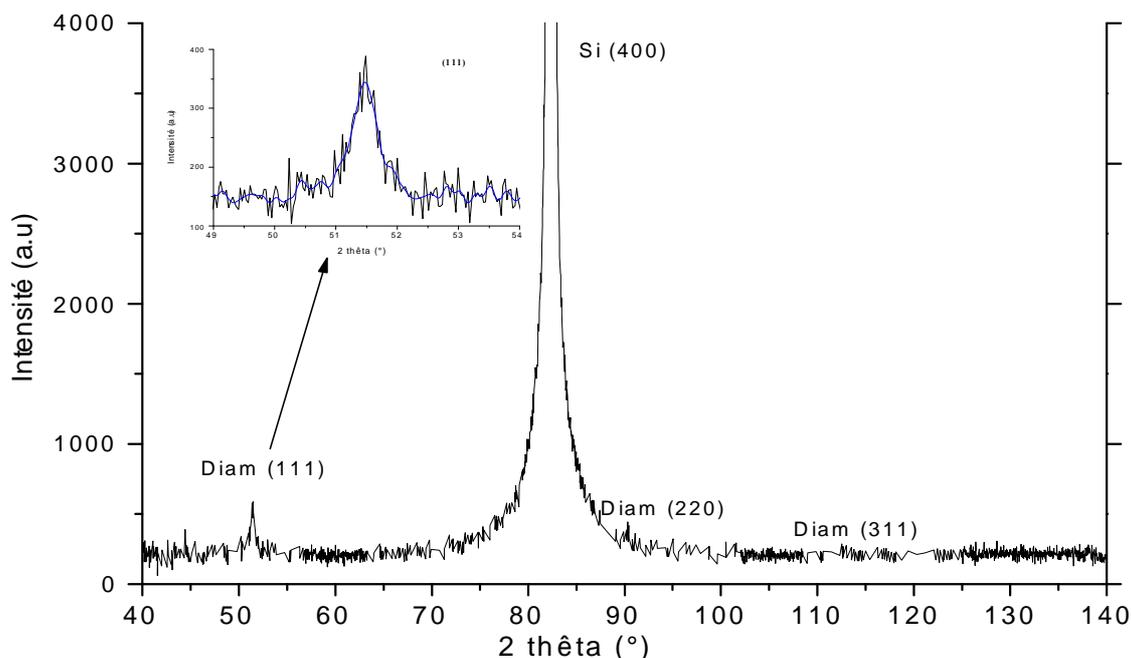
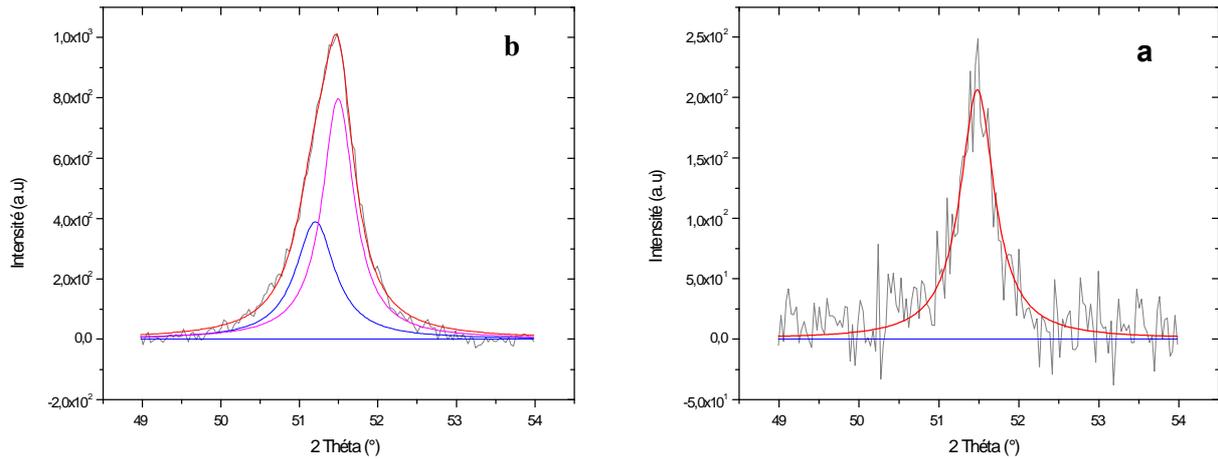


Figure IV-11: Diffractogramme des rayons X pour le film **a**

Les diffractogrammes des rayons X pour les films **a** et **b** sont présentés sur les figures Figure IV-10 et Figure IV-11. Le film **b** présente un diffractogramme proche de celui observé pour le film **c** mettant en évidence la présence d'une orientation préférentielle selon la direction  $\langle 110 \rangle$ . En revanche, le développement de cette texture n'a pas été observé pour le film **a** (0,8 %  $\text{CH}_4$  et 0,5 %  $\text{O}_2$ ). Ce dernier présente un diffractogramme proche d'un diffractogramme de poudre où les valeurs des rapports d'intensité demeurent très proches des valeurs reportées pour une poudre, attestant l'absence d'orientation préférentielle.

La raie de diffraction  $\{111\}$  pour le film **b** présente une asymétrie et un élargissement ne sont pas observés pour la raie  $\{220\}$ . Elle a pu être ajustée à l'aide d'un profil lorentzien en introduisant une deuxième raie centrée vers  $51,20^\circ$  ( $d = 0,207$  nm) très légèrement inférieure à celle de la raie de diamant ( $d = 0,2059$  nm). La raie  $\{111\}$  pour le film **a** présente un profil symétrique et la décomposition ne révèle qu'une seule composante située à  $51,48^\circ$  ( $d = 0,2059$  nm). Les résultats de décomposition sont portés sur la Figure IV-12.



Echantillon	2 théta (°)	d (Å)	a (Å)	FWHM (°)	Intensité
Film <b>b</b>	51,20	2,070	3,585	0,61	389,80
	51,49	2,059	3,566	0,50	797,32
Film <b>a</b>	51,48	2,059	3,566	0,52	206,50

Figure IV-12: Exemples de décomposition de la raie {111} pour le film **a** et **b** et tableau de quantification correspondant

On trouve des tailles de domaines cohérents pour le film **b** proches de 18 nm et 55 nm respectivement selon les directions  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  et une taille de 27 nm selon la direction  $\langle 111 \rangle$  pour le film **a**.

D'après ces résultats, nous constatons que la présence d'une orientation préférentielle suivant la direction  $\langle 110 \rangle$  provoque un élargissement de la raie {111} de diffraction des rayons X. Cet élargissement caractérise la présence des contraintes internes selon les axes cristallographiques.

En revanche, nous n'avons pas observé un élargissement ou une dissymétrie de la raie {111} pour le film **a** qui ne présente pas une orientation préférentielle. Des modèles de croissance compétitive suivant les différents axes cristallographiques ont été développés pour expliquer la formation de textures spécifiques. Des fautes d'empilement sont généralement évoquées pour expliquer la morphologie et la formation des textures. Ces défauts peuvent perturber l'ordre cristallographique et créer des contraintes dans le matériau.

La corrélation de ces résultats avec les analyses Raman peut nous donner des réponses concernant l'origine de l'élargissement de la raie de diffraction {111} et trancher entre l'effet du volume diffracté des cristallites ou l'anisotropie des contraintes.

Les spectres Raman (allant de 500 à 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les films **a** et **b** obtenus avec la longueur d'onde 457 nm présentent un profil proche de celui obtenu pour le film **c**. Pour cela, nous nous limiterons à présenter les résultats de décomposition de la raie diamant obtenus pour les deux longueurs d'onde. Les exemples de décomposition sont présentés sur les figures Figure IV-13 et Figure IV-14.

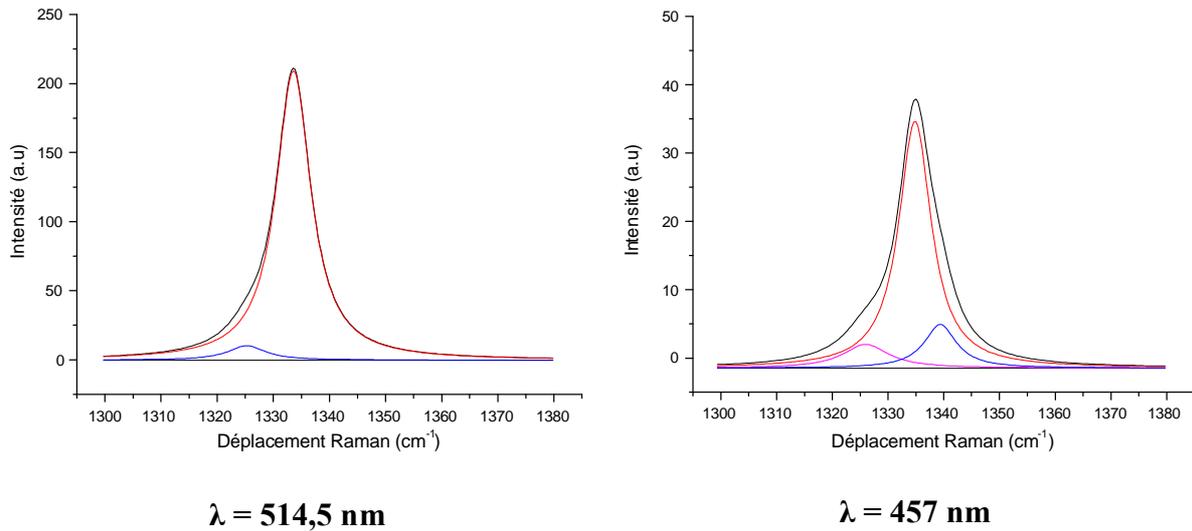


Figure IV-13: Evolution de la réponse Raman pour le film (**a**) en fonction de la longueur d'onde excitatrice

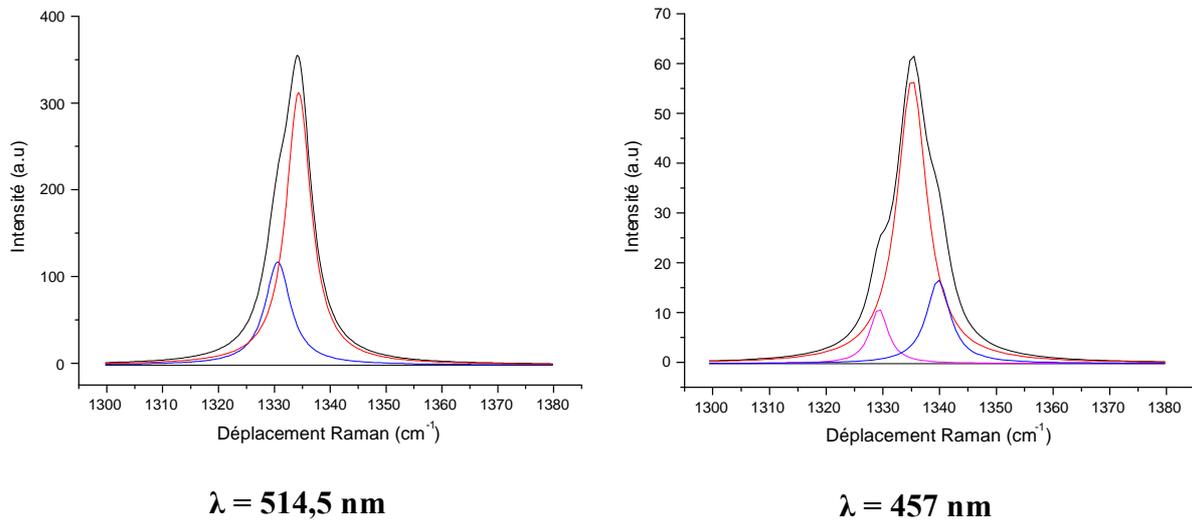


Figure IV-14: Evolution de la réponse Raman pour le film (**b**) en fonction de la longueur d'onde excitatrice

Les résultats de la décomposition sont résumés dans le Tableau IV-3:

Echantillon	$\lambda = 514,5 \text{ nm}$			$\lambda = 457 \text{ nm}$		
	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHH ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pourcentage (%)	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHH ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pourcentage (%)
<b>Film a</b>	1325	12	10%	1326	10	10%
	1333,5	7	90%	1335	7	77%
	-	-	-	1339,5	7	13%
<b>Film b</b>	1330	5,5	30%	1329	4	8%
	1334,5	5,5	70%	1335	7	74%
	-	-	-	1340	6	18%

Tableau IV-3: Fréquences et largeurs à mi-hauteur des différentes composantes constitutives de la raie diamant pour les deux films de diamant **a** et **b** avec différentes longueurs d'onde

Les ajustements de la raie Raman pour le film **a** nous ont permis d'identifier deux composantes situées à 1325 et 1333,5  $\text{cm}^{-1}$  pour la longueur d'onde 514,5 nm. En revanche, trois composantes situées respectivement à 1326, 1335 et 1339,5  $\text{cm}^{-1}$  pour l'excitation 457 nm étaient nécessaire pour décomposer la raie Raman. De même, deux et trois composantes respectivement à 514,5 nm et 457nm sont nécessaires pour ajuster la raie du diamant pour le film **b**. Cependant, le spectre du film **a** possède une bande symétrique (centrée à 1333,5  $\text{cm}^{-1}$ ) avec une largeur à mi-hauteur voisine de 7  $\text{cm}^{-1}$  et une faible composante à 1326  $\text{cm}^{-1}$  noyée dans un bruit de fond, alors que la bande pour le film **b**, est plutôt asymétrique et constituée par deux composantes (30 et 70 %) avec un FWHH égale à 5,5  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous remarquons qu'avec l'excitation bleue, on fait apparaître une composante située vers le nombre d'onde plus haut ( $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ ). Donc pour les trois films, nous avons constaté l'apparition d'une composante correspondant à un phénomène de résonance Raman (puisque on le voit seulement avec le laser bleu 457 nm (2,7 eV)), lié à un gap direct de surface le plus bas qui se situe vers 2,7 eV.

Les variations d'intensité et des largeurs à mi-hauteur pour les deux excitations sont dues aux variations de l'épaisseur sondée et de la résolution spectrale en fonction de la longueur d'onde.

Les analyses Raman confirment nos décompositions par diffraction X. La présence d'un axe de fibre a provoqué une levée de dégénérescence totale ou partielle (film **b** et film **c**

et rien pour le film **a**) de la raie diamant. Nous constatons donc une relation entre la texture et la levée de dégénérescence.

Une quantification des contraintes biaxiales selon la relation de Ager et Drory [19] est possible dans le cas du film **b** puisque le dédoublement de la raie Raman est plus marqué par rapport à celui constaté pour le film **c**. Pour ce dernier, le dédoublement est moins fortement visible et on constate un élargissement de bande et un déplacement. Tandis que pour le film **a** on constate un déplacement seulement (sans élargissement) et donc les contraintes sont plutôt isostatiques et peuvent être évaluées selon la formule de Ralchenko *et al* [20]. Le Tableau IV-4 résume les valeurs de contraintes mesurées pour les trois films de diamant

Echantillon	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (GPa)	$\omega_m$ (cm <sup>-1</sup> )
Film <b>a</b>	1325 (s) 1333,5 (d)	+ 1,56	1329,25
Film <b>b</b>	1330 (s) 1334,5 (d)	+ 2,16 - 0,96	1332,25
Film <b>c</b>	1330 (s) 1334 (d)	+ 2,16 - 0,768	1332

Tableau IV- 4: Contraintes mesurées selon la formule d'Ager et Drory et Ralchenko pour les trois films de diamant

La présence de deux composantes pour les contraintes (en tension pour  $\sigma_s$  et en compression pour  $\sigma_d$ ) dans le cas d'un film orienté <110> a été déjà rapportée par Vlasov *et al* [21]. Ils montrent que les dépôts orientés <110> révèlent une anisotropie de contrainte atteignant 9 GPa en tension ou en compression que l'on peut attribuer à une anisotropie de répartition spatiale des défauts structuraux telle qu'elle a été mise en évidence par la microscopie électronique à transmission (TEM). La spécificité des textures <110> est également notée par Steeds *et al* [22].

Selon H. Windischmann *et al.* [23], l'isotropie de contrainte est plutôt observée dans les films minces qui peuvent être assimilés à une structure fine de grains équiaxes alors qu'une anisotropie se développe dès qu'une structure colonnaire se forme. Ils attribuent la levée de dégénérescence à une hétérogénéité de contraintes à l'échelle du micron probablement associée aux défauts les plus courant dans le diamant CVD : les macles et les fautes d'empilement. Ils indiquent que les contraintes sont compressives dans les secteurs de croissance {111} et en tension dans les secteurs {100}. D'autres auteurs (Nugent *et al* [24] et Mossbrucker *et al* [25]) reportent l'importance de l'hétérogénéité des contraintes en fonction

des secteurs de croissances mais précisent une relation inverse à savoir des contraintes en tension dans les secteurs {111} et en compression dans les secteurs {100}. Shafer *et al* [26], Schwarzbach [27] et Windischman *et al* [28] trouvent un accroissement des contraintes en tension qu'ils associent à une diminution de la taille des grains.

Même si l'origine du développement des contraintes en tension n'est toujours pas expliquée, l'hypothèse d'un rôle essentiel des joints de grains dans leur formation peut être proposée. Ces contraintes ont parfois été interprétées suivant une relation basée sur le modèle de relaxation aux joints de grains [29]. Selon ce modèle, la formation des contraintes en tension dépend principalement de la densité de joints de grains et de sous grains qui augmente avec l'épaisseur de la couche.

Kim et Yu [30,31] ont étudié la variation des contraintes en fonction de l'épaisseur des films de diamant (Figure IV-15). Ils observent deux tendances générales:

- au début de la croissance, les contraintes sont compressives puis chutent quand l'épaisseur des films augmentent pour être remplacées par des contraintes en tension,
- La contrainte en tension augmente avec l'augmentation de la teneur en méthane.

Nous remarquons que pour le film **b**, la contrainte compressive est plus importante que celle mesurée pour le film **c** puisque l'épaisseur de diamant augmente de **(b)** à **(c)**.

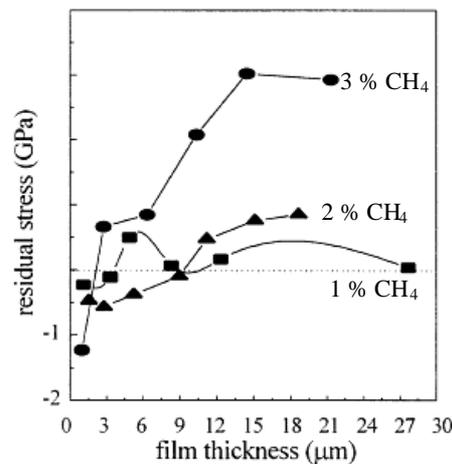


Figure IV-15: Variation des contraintes en fonction de l'épaisseur des films de diamant et la teneur en méthane [30]

En conclusion, pour le film **a** où des cristaux de diamant sont aléatoirement orientés, aucune orientation cristallographique n'est privilégiée. Alors la répartition des contraintes internes est isotrope. Ainsi les modes vibratoires sont identiques et aucun dédoublement de la raie Raman n'est observé. Pour les films **b** et **c**, la formation d'un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  induit la formation des contraintes non isotropes selon les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  par la levée de dégénérescence de la raie Raman [32].

A noter, que la contrainte mesurée par le Raman est la contrainte résiduelle totale (c'est une contrainte moyenne locale) dans la couche de diamant qui se compose d'une part de la contrainte thermique dite aussi thermo-élastique et de la contrainte intrinsèque d'autre part. La contrainte thermique est liée à la différence entre les coefficients de dilatation de la couche diamant et du substrat à la température de réalisation du dépôt. Tandis que les contraintes intrinsèques sont essentiellement liées à la microstructure, la morphologie et sont prépondérantes à faible épaisseur alors que les contraintes thermiques deviennent dominantes à forte épaisseur [33]. Le maximum de contraintes compressives est atteint lors de la coalescence. Lorsqu'on analyse la couche de diamant après refroidissement, on analyse donc la somme des deux contributions. De plus, les contraintes mesurées par les travaux cités ci-dessus étaient essentiellement sur des films de diamant très épais ( $> 30 \mu\text{m}$ ), alors que l'épaisseur de nos films ne dépasse pas les  $2 \mu\text{m}$  (voir Figure IV-16). Dans notre cas, on mesure plutôt les contraintes essentiellement à l'interface diamant/silicium et à la surface, tandis que pour la plupart des travaux publiés, ce sont des contraintes de volume (comme le montre le schéma ci-dessous).

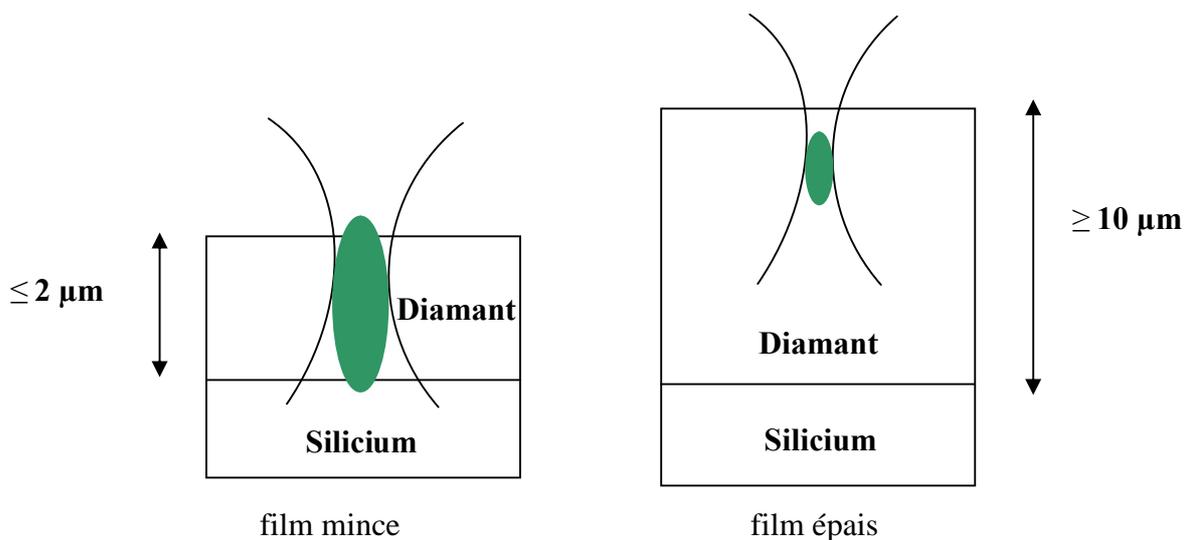


Figure IV-16: Analyse Raman en fonction de l'épaisseur des films de diamant

## IV-4 Conclusion

L'utilisation des diverses méthodes de caractérisation nous a permis d'étudier de façon complémentaire et globale la nature des phases non diamant incorporées dans les dépôts et de procurer des informations sur la morphologie, la cristallinité et l'état de contrainte dans le diamant.

Au cours de l'étude de caractérisation des trois films minces de diamant CVD, les micrographies MEB nous ont montré la présence d'une texture proche de l'axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  pour le film **c** (épaisseur  $2\mu\text{m}$ ) et une texture peu développée pour le film **a** (épaisseur égale à  $200\text{nm}$ ) et le film **b** (épaisseur voisine de  $300\text{nm}$ ). En effet, la texture évolue avec l'épaisseur des dépôts. Cette texture n'est donc observée que pour des dépôts suffisamment épais. La diffraction des rayons X a permis de confirmer la présence de cette orientation par la mesure des rapports intensités des raies de diffraction. L'élargissement de la raie  $\{111\}$  dans le diffractogramme X et la levée de dégénérescence totale ou partielle de la raie Raman de diamant sont attribués à une anisotropie des contraintes associée aux défauts d'empilement essentiellement selon les directions  $\langle 111 \rangle$  et à la texture.

La spectroscopie XPS a permis l'analyse d'extrême surface de nos films et a démontré que ces films présentent une surface propre (traces d'impuretés) et les décompositions du pic C1s ont révélé une composante diamant majoritaire avec une largeur à mi-hauteur comparable avec celle observée pour le diamant IIa. Ainsi sur les trois échantillons, on observe du silicium (Si) et en particulier sous la forme SiC. La présence d'une couche ou d'agrégats de SiC à la surface, est expliquée par la formation d'une couche de contamination provenant de la gravure du substrat en silicium ou de la pollution. L'idée d'interpréter la présence du SiC en terme d'inclusions dans le réseau de diamant est exclue puisque les analyses Raman ont révélé des spectres assez simples.

L'analyse Raman montre bien la présence de la phase diamant (le pic à  $1332\text{ cm}^{-1}$ ) avec l'apparition une bande large attribuée au carbone amorphe (carbone  $\text{sp}^2$ ) et l'absence des polytypes du diamant. L'excitation bleue  $457\text{ nm}$  ( $2,7\text{ eV}$ ) a permis l'apparition d'une composante vers un nombre d'onde plus haut ( $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à un effet Raman de résonance lié au gap direct de la surface hydrogénée ( $2,7\text{ eV}$ ) de nos trois films. La décomposition de la raie Raman obtenue avec l'excitation bleue pour les trois films de diamant a permis d'obtenir une composante à  $1340\text{ cm}^{-1}$  attribuée à un effet Raman de résonance de la surface hydrogénée et non pas à une levée de dégénérescence totale. Ce constat est confirmé par les analyses XPS qui ont révélé la présence de l'hydrogène à la surface de nos films, en particulier pour le film **b** qui présente un taux important ( $\sim 8\%$ ) par

rapport aux films **a** et **c**. Parallèlement, le film **b** présente également la plus grande proportion de la composante Raman à  $1340\text{ cm}^{-1}$  (18 %) et un pic à 286 eV, sur les spectres XPS, bien visible. Ce dernier peut être interprété en terme d'un pic de perte d'énergie à 2,7 eV relié à un gap direct de surface hydrogénée et non pas à un oxyde du carbone (C-O). Cela permet de lier la levée de dégénérescence et l'apparition d'une composante à  $1340\text{ cm}^{-1}$  (sur les spectres Raman) à l'hydrogène présent à la surface de nos films et plus particulièrement le film **b** où on observe une levée de dégénérescence bien visible par rapport aux deux autres.

Il faut souligner, que pour le film **a** nous n'avons mesuré qu'une contrainte isostatique. En revanche, pour les deux films texturés, nous avons pu mesurer une composante en tension et une autre en compression, surtout pour le film **b**. L'augmentation de la contrainte en compression de (**c**) à (**b**) est constatée en accord avec les résultats de Windischmann *et al* [28] où ils reportent l'augmentation de la contribution en compression à l'augmentation du taux d'impuretés en hydrogène et en phase carbonée  $sp^2$ , mis en évidence par analyse nucléaire et spectroscopie Raman. Effectivement, c'est le film **b** qui présente le plus grand taux d'impuretés en hydrogène et en carbone  $sp^2$ .

Enfin, il faut noter que dans un premier temps, nous n'avons pas pris en considération l'influence des paramètres de dépôt sur la qualité de nos films, notamment l'effet de la teneur en l'oxygène et en méthane dans le mélange plasmagène. Ces effets seront détaillés dans le chapitre suivant.

## Références Bibliographiques

- 1 : J. I. B. Wilson, J. S. Watson, G. Beamson, Journal of Electron Spectroscopies and related Phenomena, vol 121, (2001) 183
- 2 : P. D. Ownby, X. Yang and J. Liu, "Calculated X-ray diffraction data for diamond polytypes", Journal of The American Ceramic Society, vol 75 (7), (1992) 1876
- 3 : S. Bhargava, H. D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, H. B.Tripathi, "Diamond polytypes in the chemical vapour deposited diamond films", Applied Physics Letters, vol 67 (12), (1995) 1706
- 4 : L. Fayette, M. Mermoux, B. Marcus, F. Brunet, P. Germe, M. Pernet, L. Albello, G. Lucazeau, J. Garden, « Analysis of the fine structure of the Raman line and of X-ray reflection profiles for textured CVD diamond films », diamond and Related Materials, vol 4, (1995) 1243
- 5 : G. K.Williamson et W. H. Hall, Acta Metallurgica, vol 1, (1953) 22
- 6 : J. Wagner, M. Ramsteiner, C. Wild, P. Koidl,« Resonant Raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films », Physical Review B, vol 40 (3), (1989) 1817
- 7 : J. Wagner, C. Wild, P. Koidl, « Resonance effects in Raman scattering from polycrystalline diamond films », Applied Physics Letters, vol 59 (7), (1991) 779
- 8 : M. Ramsteiner et J. Wagner, « Resonant Raman scattering of hydrogenated amorphous carbon: evidence for  $\pi$ -bonded carbon clusters », vol 51 (17), (1987) 1355
- 9 : K. E. Spear, A. W. Phelps, W.B. White, « Diamond polytypes and their vibrational spectra », Journal of Materials research , vol 5 (11), (1990) 2277
- 10 : K. H. Chen, Y. L. Lai, J. C. Lin, K. J. Song, L. C. Chen and C. Y. Huang, «Micro-Raman for diamond film stress analysis», Diamond and Related Materials, vol 4 (4), (1995) 460
- 11 : S. Venugopalan, A. K. Ramdas, « Effect of uniaxial stress on the Raman spectra of cubic crystals :  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  », Physical Review B, vol 8 (2), (1973) 717
- 12 : S. A. Stuart, S. Praver, P. S. Weiser, "Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapor-deposited diamond crystals", Diamond and Related Materials, vol 2, (1993) 753
- 13 : Y. V. Kaenel, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne 1997
- 14 : V.I. Gavrilenko, A.I. Shkrebtii, «Anisotropy of optical reflectance of the (001) surface of diamond», Surface Science, vol 324, (1995) 226
- 15 : E. K. souw, R.J. Meilunas, C. Szeles, N. M. Ravindra, F. M. Tong, « Photoconductivity of CVD diamond under bandgap and subbandgap irradiations », Diamond and Related Materials, vol 6, (1997) 1157
- 16 : E.-K. Souw, R.J. Meilunas, « Response of CVD diamond detectors to alpha radiation », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, vol 400, (1997) 69

- 17 : K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin and L. Hellner, « Electronic structure of the hydrogenated diamond C(1 0 0)-(2×1):H surface », *Surface Science*, vol 482-485, (2001) 437
- 18 : B. N. Davidson and W. E. Pickett, « Tight-binding study of hydrogen on the C (111), C (100), and C (110) diamond surfaces », *Physical Review B*, vol 49 (16), (1994) 11253
- 19 : J. W. Ager ; M.D. Drory, “Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on Ti alloy by chemical vapour deposition”, *Physical Review B*, vol 48 (4), (1993) 2601
- 20 : V. G. Ralchenko, A. A. Smolin, V. G. Pereverzev, E. D. Obraztsova, K. G. Korotoushenko, V. I. Konov, Yu. V. Lakhotkin and E. N. Loubnin, «Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer », *Diamond and Related Materials*, vol 4 (5-6), (1995) 754
- 21 : I.I. Vlasov, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, A.A. Smolin, V.I. Konov, Analysis of intrinsic stress distribution in grains of high quality CVD diamond film by micro-Raman spectroscopy, *Thin Solid Films*, vol 308–309, (1997) 168
- 22 : J.W. Steeds, A.E. Mora, S.J. Charles, D.J.F. Evans, J.E. Butler, « Grain clusters and the geometrical origin of stress in CVD polycrystalline diamond », *Materials Chemistry and Physics*, vol 81, (2003) 281
- 23 : H. Windischmann, K.J. Gray, « Stress measurement of CVD diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 837
- 24 : K.W. Nugent, S. Prawer, « Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals », *Diamond and Related Materials*, vol 7, (1998) 215
- 25 : J. Mossbrucker, J. Asmussen, “3-D determination of the location and absolute amount of sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> bound carbon and stress components in CVD diamond films using multi-color polarized Raman spectroscopy”, *Diamond and Related Materials*, vol 8, (1999) 663
- 26 : L. Schäfer, A. Bluhm, C. P. Klages, B. Lockel, L. M. Buchmann, H. L. Hubert; *Diamond and related Materials*, vol 2, (1993) 1191
- 27 : D. Schwarzbach, R. Haubner, B. Lux, «Internal stresses in CVD diamond layers », *Diamond and related Materials*, vol 3, (1994) 757
- 28 : H. Windischmann, G. F. Epps, « Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD », *Journal of Applied. Physics*, vol 69 (4), (1991) 2231
- 29 : F. A. Doljack, R. W. Hoffman, « The origins of stress in thin nickel films », *Thin Solid films*, vol 12, (1972) 71
- 30 : J.G. Kim and J. Yu, « Comparative study of residual stresses measurement methods on CVD diamond films», *Scripta Materialia*, vol 39 (6), (1998) 807
- 31 : J.G. Kim and J. Yu, « Behavior of residual stress on CVD diamond films», *Materials Science and Engineering B*, vol 57, (1998) 24

32 : M.G. Donato, G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone, G. Verona Rinati, "A joint macro-micro- Raman investigation of the diamond lineshape in CVD films: the influence of texturing and stress", *Diamond and Related Materials*, vol 10, (2001) 1535

33 : J. Michler, M. Mermoux, Y. von Kaenel, A. Haouni, G. Lucazeau and E. Blank, "Residual stress in diamond films: origins and modelling", *Thin Solid Films*, vol 357, (1999) 189

## Chapitre V : Etude de cristaux et films de diamant CVD

### V-1 Introduction

T.R. Anthony [1] a énuméré 18 paramètres importants régissant la croissance du diamant dans un réacteur CVD assisté par filament chaud (composition, température, germination sous polarisation,...). Le couplage complexe entre plusieurs paramètres étant inévitable, l'optimisation des synthèses à partir des variations de ces paramètres requiert un nombre extrêmement élevé d'expériences et donc d'échantillons à élaborer. Il était donc peu pertinent dans le cadre de ce travail de ne considérer qu'un paramètre isolé à la fois. Nous avons alors tenté de comprendre et de caractériser des dépôts de diamant élaborés avec différentes conditions et qui nous semblent le mieux refléter ces différents couplages. En effet, l'influence des paramètres de dépôt est étudiée dans la littérature en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois (cela nécessite en principe la réalisation d'une centaine de dépôts), à l'exception de la pression et la puissance micro-onde qui contrôlent la densité de puissance. Nous avons constaté dans certains cas, que le recours à une étude linéaire en fonction d'un paramètre n'aboutit pas toujours à des résultats interprétables. Notre démarche consiste donc à réaliser une étude non linéaire de différents paramètres de dépôts avec un nombre limité d'échantillons possible et avec des variations morphologiques assez importantes. La diversité dans le choix de nos dépôts (temps de synthèse, configuration du réacteur, chimie de plasma, température, géométrie du porte-substrat, divers morphologies,...), nous a permis de mieux appréhender la qualité des dépôts. Cela n'exclut pas bien sûr, la possibilité d'affiner les tendances en réalisant des échantillons complémentaires.

Dans ce chapitre, nous reportons une étude morphologique et chimique plus précise de cristaux isolés et de films continus de diamant. Ces études ont été réalisées en fonction de deux paramètres essentiels: composition du mélange plasmagène et température. Le rôle des gaz (méthane, oxygène, argon, azote), ainsi que le couplage entre ces différents gaz et la température de substrat seront abordés en termes de variation morphologique et de qualité des dépôts de diamant. L'étape de la germination a été réalisée par le traitement de polarisation BEN (Bias Enhanced Nucleation) introduit au chapitre III. Cependant, certains échantillons ont été réalisés à l'aide de traitements de surface *ex situ* plus traditionnels: rayage à la pâte diamantée ou rayage ultrasonique avec des particules de diamant qui conduisent à des densités de cristaux plus faibles et sont moins reproductibles. Les échantillons présentés dans cette étude ont été élaborés en majorité en conservant la configuration expérimentale décrite au chapitre III et pour une minorité, avec un réacteur modifié (chauffage par effet Joule, anode en graphite, prétraitement du substrat,...). Pour assurer une description approfondie des échantillons en fonction des paramètres de dépôt, les caractéristiques spectrales obtenues (Raman, XPS) sont discutées en

fonction des évolutions morphologiques (décrites à partir des images MEB) et structurales (obtenues à partir des DRX).

## **V-2 Croissance sous plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>**

Cette partie vise à mieux appréhender l'influence de la teneur en méthane en fonction de la morphologie et de certaines conditions d'élaboration (sablage, densité de germination,...), en analysant cinq dépôts. Dans un premier temps, deux échantillons présentant des cristaux isolés sont comparés à un film continu, (tableau V-1 et figure V-1), obtenus avec substrat prétraité par un rayage à la poudre de diamant. Ensuite, nous reprenons l'étude des deux films a et c introduits dans le chapitre IV, dont les conditions d'élaboration présentent une étape de polarisation BEN. Les cinq échantillons étant élaborés à deux teneurs d'oxygène différentes (0,5 % et 1%), l'influence couplée de l'oxygène et du méthane sera également discutée.

### **V-2-1 Influence du méthane pour une teneur de 1 % en oxygène**

La Figure V-1 représente l'évolution de la morphologie de surface des dépôts de diamant obtenus avec différentes teneurs en méthane et 1% en oxygène dans la phase gazeuse lors de l'étape de croissance. Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau V-1.

	Décapage	Croissance
Durée (s)	720	10860
Pression (hPa)	40	40
Puissance $\mu$ -ondes (w)	600	600
Débit gazeux (Ncm <sup>3</sup> /min)	150	300
Composition gazeuse		
Teneur en H <sub>2</sub> (vol%)	100	variable
Teneur en CH <sub>4</sub> (vol%)		variable
Teneur en oxygène (vol%)		1
Température ( $\pm$ 25 K)	973	973
Substrat : Si (100) 10*10 mm <sup>2</sup>		
Préparation : rayage diamant 3 $\mu$ m		

Tableau V-1: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la teneur en méthane sous oxygène (échantillons n° 1 à 3)

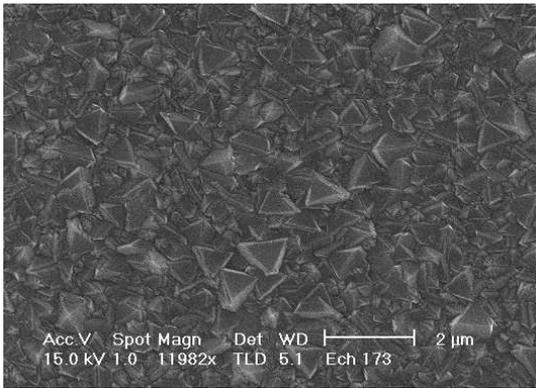
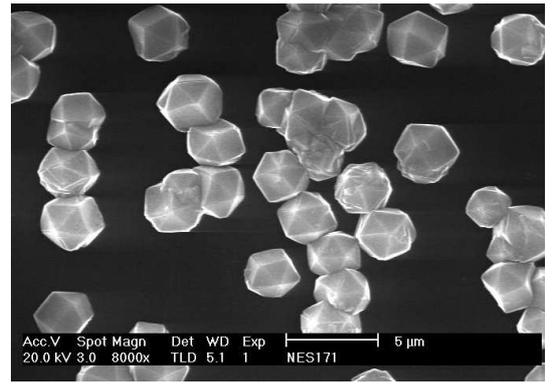
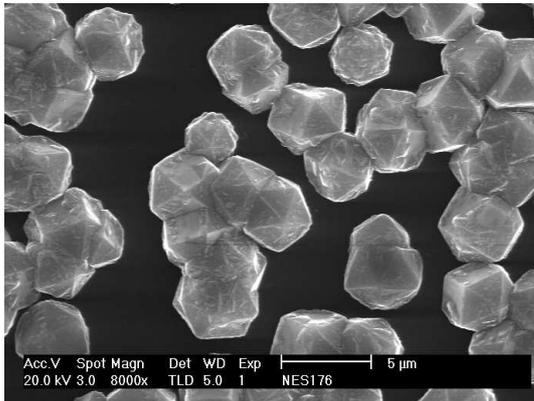
Echantillon n° 1 : 0,4 % CH<sub>4</sub>Echantillon n° 2: 0,6 % CH<sub>4</sub>Echantillon n° 3: 1 % CH<sub>4</sub>

Figure V-1: Images MEB des trois dépôts de diamant en fonction de la teneur en méthane

### **a- Morphologie et vitesse de croissance**

La variation de la densité de germination est liée à l'étape de préparation du substrat par le rayage qui est peu reproductible (Figure V-1).

La surface du film de l'échantillon n°1 (% 0,4 CH<sub>4</sub>), présente des faces triangulaires associées aux faces {111} du diamant, bordées par des faces {100} émergeant très peu du film. Les faces {111} adoptent une orientation parallèle au plan du film qui présente donc une texture proche d'un axe de fibre <111>.

La microscopie électronique à balayage, pour les échantillons n° 2 et n°3, met en évidence la présence des cristaux facettés multimaclés (MTP pour *Multiply-Twinned Particles*). Ces particules sont constituées essentiellement d'icosaèdres. Ces derniers peuvent être décrits selon un empilement de vingt tétraèdres monocristallins en position de macle et partageant un sommet, et présentant extérieurement vingt faces {111}. Des considérations géométriques

montrent qu'il existe un défaut de fermeture, qui vaut  $2,86^\circ$  s'il est uniformément réparti sur les trente joints de macles. La particule possède par conséquent six pseudo axes de symétrie quinaire. L'icosaèdre peut être défini à partir des modèles d'Ino *et al.* [2,3,4]. L'augmentation de la concentration du méthane (de 0,6 à 1 %), dans le cas des cristaux isolés, induit l'apparition d'une faible germination secondaire pour l'échantillon n°3. En effet, l'augmentation de la teneur en méthane provoque une augmentation de la teneur en espèces carbonées dans le plasma et donc un accroissement de la sursaturation de la surface en radicaux précurseurs de diamant.

De nombreuses études ont montré qu'une augmentation de la concentration en  $\text{CH}_4$  provoque une variation du paramètre de croissance  $\alpha$ , d'une valeur proche de 1 pour les faibles pourcentages, à une valeur proche de 3 pour des concentrations plus élevées [5]. En effet, Matsumoto *et al.* [6] et Spitsyn [7] ont observé qu'avec l'augmentation de la teneur en méthane, la morphologie des cristaux se rapproche de l'octaèdre. Cette évolution est significative d'une modification des vitesses de croissance relatives des faces {100} et {111}, passant de la forme cubique à la forme octaédrique, et donc un changement de la texture des films, allant d'une texture proche de l'axe de fibre  $\langle 111 \rangle$  à une texture proche de la direction  $\langle 100 \rangle$ . Ce changement peut s'accompagner d'une baisse de la qualité chimique des dépôts en raison de la présence de la germination secondaire. Cette texture est caractéristique d'une température élevée et d'une faible concentration en méthane.

Une augmentation significative de la vitesse de croissance avec la concentration en  $\text{CH}_4$  dans le mélange gazeux est constatée. Il convient d'être prudent quant à l'interprétation des effets du taux d'espèces carbonées introduit dans le mélange réactif, sur la morphologie globale des dépôts et cela d'autant plus qu'il y a 1 % d'oxygène. La vitesse de croissance moyenne du film est obtenue en divisant l'épaisseur du film (mesurée par microscopie électronique à balayage sur un faciès de rupture) par la durée de la synthèse. Pour les cristaux isolés, la vitesse de croissance est estimée à partir du diamètre de la particule (qui présente la plus grande vitesse) divisé par le temps de synthèse. On note une vitesse voisine de  $0,2 \mu\text{m/h}$  pour l'échantillon n°1 et de  $0,3 \mu\text{m/h}$  pour l'échantillon n°2 contre  $0,6 \mu\text{m/h}$  pour l'échantillon n°3. Plusieurs études ont évoqué ce comportement [10,11]. Lorsque le taux de  $\text{CH}_4$  devient très élevé, la croissance des phases non diamant augmente et la vitesse de décapage des composés carbonés non diamant diminue. Ceci est probablement dû à une teneur de plus en plus faible en hydrogène atomique lorsque la teneur en hydrocarbure s'élève. La teneur en hydrogène atomique devient trop faible pour décapager les phases graphitiques et les phases de carbone amorphes qui se forment préférentiellement sur les faces {111} du diamant et qui sont à l'origine d'une germination secondaire. D'autres auteurs comme Kuo *et al.* [12], Silva [13] ont trouvé que pour des teneurs très élevées en méthane, la vitesse de croissance se stabilise puis diminue progressivement. Or il est connu que l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse améliore la gravure sélective des phases non diamant mais

s'accompagne d'un ralentissement cinétique marqué confirmant que l'introduction d'oxygène favorise le développement de processus d'oxydation compétitif à la croissance [14,15]. Les vitesses obtenues dans notre cas sont comparables à celles mesurées dans des réacteurs similaires avec des conditions d'élaboration proches mais en absence d'oxygène [8,9]. Les travaux de Weimer et al. [16] confirment nos observations. Ils ont remarqué, lors de l'étude d'une décharge  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-O}_2$ , que l'ajout d'une très faible teneur en oxygène ( $< 0,5\%$ ) en présence de 2% en méthane modifie complètement la chimie du plasma et élève la vitesse de croissance du diamant par l'augmentation de la teneur en  $\text{C}_2\text{H}_2$  et CO et la diminution de la teneur en  $\text{CH}_4$ . Les auteurs [16] notent alors un maximum dans la gamme de 0,1-0,4 %  $\text{O}_2$ . Ce maximum est fonction de la teneur en méthane. Pour des teneurs en oxygène plus importantes dans le mélange gazeux, la vitesse de croissance diminue.

### b- Qualité chimique

L'évolution de la qualité chimique en fonction de la concentration en méthane a été étudiée par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure V-2.

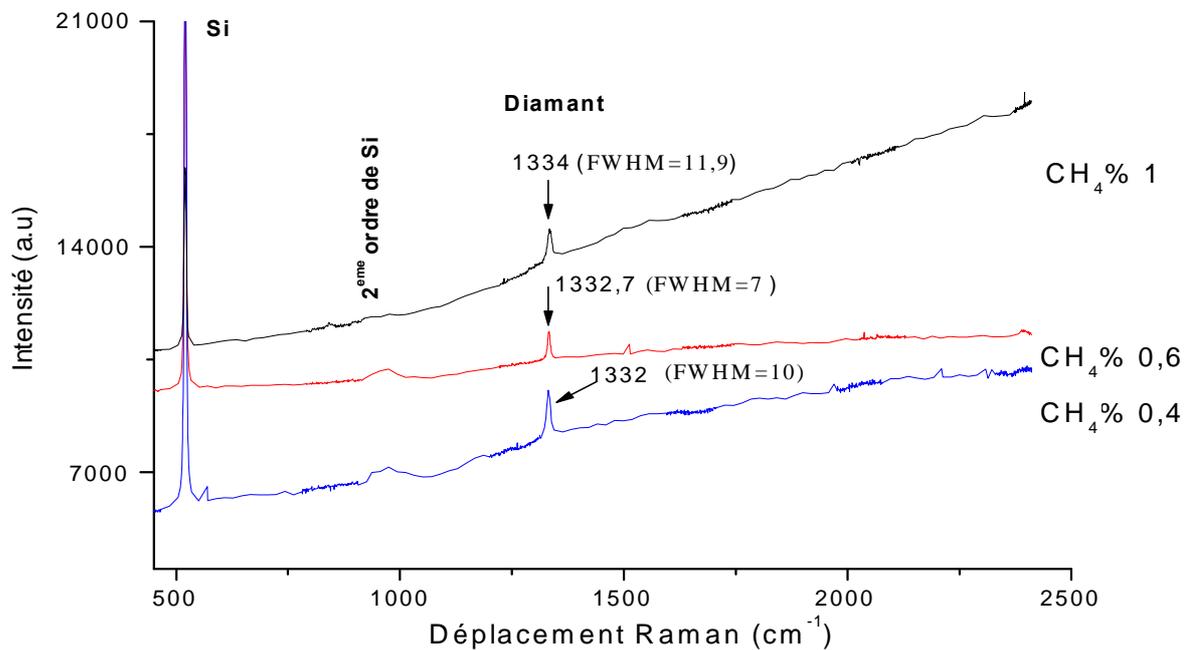
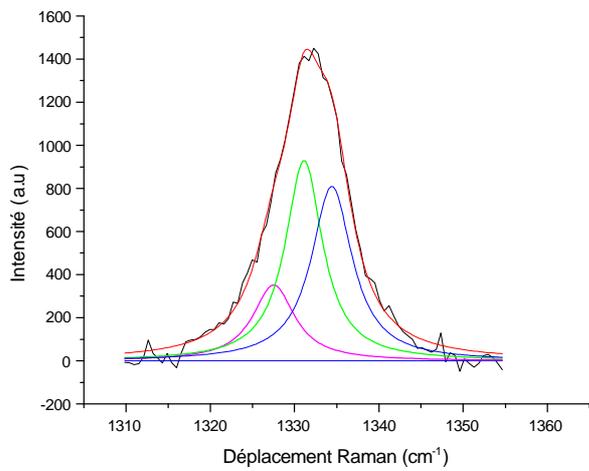
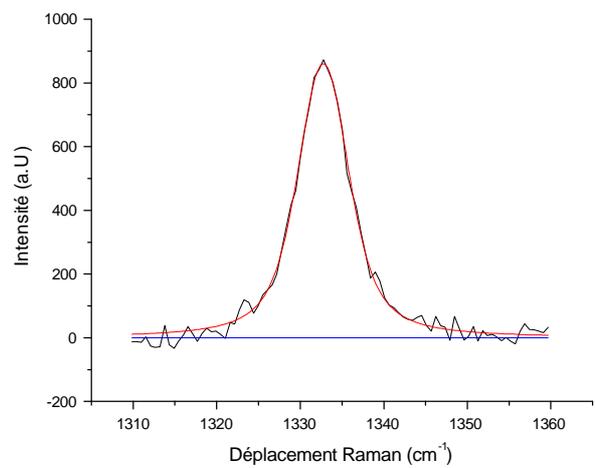


Figure V-2: Evolution de la réponse Raman ( $\lambda=514,5$  nm) en fonction de la teneur en méthane

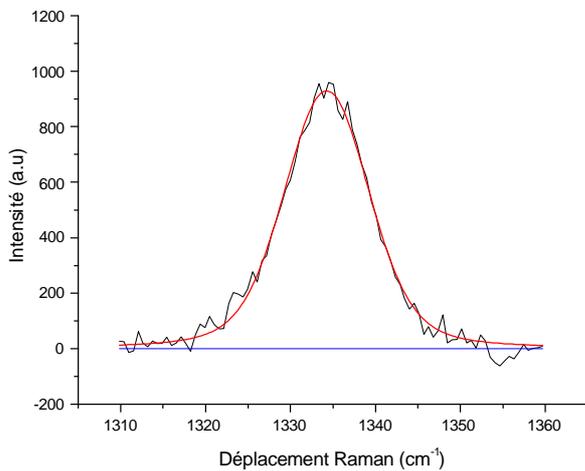
Un faible déplacement Raman du pic diamant vers des nombres d'onde élevés, parallèlement avec l'augmentation de la teneur en méthane est constaté. Nous notons également un élargissement du pic du diamant avec l'élévation de la concentration en méthane. Ce résultat recoupe ceux de nombreux travaux [17,18] montrant une diminution de la qualité chimique du diamant quand la concentration en CH<sub>4</sub> augmente. Cette diminution de la qualité chimique est toujours accompagnée de l'apparition de la germination secondaire. Cela peut induire des contraintes locales dans la structure diamant conduisant au déplacement du pic du diamant vers les nombres d'onde plus grands.



**Echantillon n°1: 0,4 % CH<sub>4</sub>**



**Echantillon n°2: 0,6 % CH<sub>4</sub>**



**Echantillon n°3: 1 % CH<sub>4</sub>**

**Figure V-3: Décomposition de la raie Raman ( $\lambda=514,5$  nm) en fonction de la teneur en méthane**

Echantillon n°	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	$\sigma$ (GPa)
1	1327,51	6	0,38	+ 1,08 - 0,93
	1331	5,35	1	
	1334,42	5,89	0,87	
2	1332,76	7,34	1	- 0,43
3	1334,26	<b>11,90</b>	1	- 1,28

Tableau V-2: Fréquences et largeurs à mi-hauteur des différentes composantes constitutives de la raie diamant en fonction de la teneur en méthane

La raie Raman pour l'échantillon n°1 présente un profil asymétrique (présence d'un dédoublement), tandis que pour les deux autres échantillons (n°2 et n°3), la raie Raman présente plutôt un profil symétrique avec un élargissement pour l'échantillon n°3. Les décompositions de la raie Raman pour ces trois échantillons ainsi que le tableau récapitulatif sont présentés sur la Figure V-3 et le Tableau V-2 respectivement. Nous remarquons que pour les fortes concentrations en méthane (échantillons n°2 et n°3), la raie Raman est décomposée en une seule composante, tandis que pour le film (échantillon n°1) trois composantes sont nécessaires pour ajuster la raie Raman.

Il faut être prudent quant à l'interprétation de la présence des contraintes dans le film diamant (levée de dégénérescence), d'autant plus que les échantillons 2 et 3 sont des cristaux isolés. Clausing et al. [19] ont reporté que la qualité chimique 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 [20]. Effectivement, si on compare les échantillons n°1 et 2 présentant respectivement un film et des cristaux isolés (conditions assez proches 0,4 et 0,6% de CH<sub>4</sub>), on trouve que l'échantillon n°2 présente un fond de luminescence moins visible et pas de bandes larges entre 1500 - 1600 cm<sup>-1</sup>. Sa raie Raman diamant présente une largeur et une fréquence proche de celle observée pour le diamant de référence. En revanche, la raie diamant de l'échantillon n°1 présente un déplacement vers les hauts nombres d'onde et un élargissement marqués par une levée de dégénérescence, attestant de la présence des contraintes biaxiales dans le film.

Le spectre de l'échantillon n°1 possède une composante à faible nombre d'ondes ( $1327 \text{ cm}^{-1}$ ), généralement attribuée à la signature de diamant hexagonal (polytype de diamant) et non pas à une levée de dégénérescence totale. Ainsi l'échantillon n°1 présenterait une raie diamant à deux composantes dues à une anisotropie de contrainte, en compression et une autre en tension. En revanche, l'échantillon n°2 présente une seule composante diamant située vers  $1332,76 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur voisine de  $7,9 \text{ cm}^{-1}$ . L'échantillon n° 3 présente également une seule composante mais avec déplacement vers un nombre d'ondes plus haut ( $1334,26 \text{ cm}^{-1}$ ) et une largeur à mi-hauteur importantes ( $11,90 \text{ cm}^{-1}$ ). Les dépôts présentant une germination secondaire et donc une qualité moins bonne ont une largeur à mi-hauteur comprise entre 10 et  $12 \text{ cm}^{-1}$ . Un tel élargissement est prévu par le modèle de confinement de phonons, mais Ager [21] a calculé que pour le diamant, une telle largeur de la raie de  $10 \text{ cm}^{-1}$  correspond à des dimensions de cristallites inférieures à 10 nm. Une autre hypothèse permet d'expliquer que cet élargissement résulte d'une analyse sur plusieurs cristallites présentant différentes valeurs de contraintes. Il faut noter que cet échantillon présente un nombre important des particules multimaclées. Nous pouvons penser que l'élargissement et le déplacement de la raie diamant observés sur ces particules provient des défauts présents au sein même de la particule. En effet, Matsumoto et Matsui [22], dans une étude menée sur des cristaux multimaclés montrent que le défaut de fermeture peut être réparti sur un ou plusieurs plans de macles ou encore uniformément accommodé par déformation élastiques des sous domaines tétraédriques auquel cas il n'existe plus de défaut de fermeture. Par ailleurs, Howie et Marks [23] ont remis en cause le modèle simple de déformation homogène des domaines tétraédriques initialement c.f.c. Dans le cas du décaèdre, ces auteurs utilisent une distorsion par déclinaison des cinq tétraèdres pour combler le défaut de fermeture, les contraintes induites sont alors inhomogènes. Cela peut expliquer donc une répartition des contraintes hétérogènes ce qui conduit à l'élargissement et au déplacement de la raie diamant.

### V-2-2 Influence du méthane pour une teneur de 0,5 % en oxygène

Nous reprenons les deux films (**a** et **c**) étudiés dans le chapitre IV, dont les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau V-3. Ils sont discutés ici par comparaison avec les trois précédents échantillons obtenus par rayage du substrat. La germination sous polarisation permet d'obtenir des films continus accessibles à la fois aux analyses XPS, Raman et DRX.

	Décapage	Polarisation	Croissance
Durée	360 s	120 s	4h-5h
Pression (hPa)	40	40	40
Puissance $\mu$ -ondes (w)	450	450	300
Débit gazeux (Ncm <sup>3</sup> /min)	150	1000	300
Tension de polarisation (V)		250	
Température ( $\pm$ 25 K)			1023
Composition gazeuse			
Teneur en H <sub>2</sub> (vol%)	100	95	98,7-98,5
Teneur en CH <sub>4</sub> (vol%)		5	0,8-1
Teneur en oxygène (vol%)			0,5
Substrat : Si (100) 10*10 mm <sup>2</sup>			
Cylindre en Quartz			

Tableau V-3: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude des deux films **a** et **c**

Ces films sont obtenus avec une évolution de la teneur en méthane de 0,8 % à 1 % dans la phase gazeuse pendant l'étape de croissance sous 0,5 % d'oxygène. Le film **c** présente une texture selon l'axe de fibre  $\langle 110 \rangle$ . Au cours de l'étude de caractérisation des deux films minces de diamant CVD, les micrographies MEB nous ont montré la présence d'une texture proche de l'axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  pour le film **c** (épaisseur 2 $\mu$ m) et une texture peu développée pour le film **a** (épaisseur égale à 200nm), confirmé par nos diffractogrammes (Figure V-4). Kobashi et al.[24] ont observé, par diffraction des rayons X, que pour des synthèses dont la teneur en méthane est inférieure à 1% (cas le plus fréquent pour des synthèses MPCVD), les cristaux sont aléatoirement orientés, et les diffractogrammes associés sont proches d'un diffractogramme de poudre. Pour des teneurs supérieures à 1%, l'auteur observe une légère orientation préférentielle correspondant à un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$ , ce qui est le cas pour ces deux films. Des études microstructurales mettent en évidence des défauts structuraux bidimensionnels (défauts d'empilement) et unidimensionnelles (dislocations). Le volume de ces défauts augmente lorsque la teneur en hydrocarbure s'élève [25].

Les conditions adoptées pour l'échantillon **c** ont permis d'obtenir plus de **96% de carbone** (84 % pour l'échantillon **a**) et une composante C1s diamant pratiquement pure. Les signaux correspondant aux formes oxydées du carbone sont sensiblement identiques sur les films **a** et **c**. En revanche, l'environnement chimique associé à des atomes de silicium lié à des atomes de carbone (Si-C) est plus visible sur le film **a**.

Les ajustements de la raie Raman pour le film **a** nous ont permis d'identifier deux composantes situées à 1325 et 1333, 5 cm<sup>-1</sup> pour la longueur d'onde 514,5 nm. Le profil de la raie Raman pour le film **c** présente un élargissement et un déplacement (profil asymétrique). La décomposition de cette raie pour le spectre Raman excité dans le vert présente deux composantes

(à  $1330\text{ cm}^{-1}$  et  $1334\text{ cm}^{-1}$ ) provoquées par une levée de dégénérescence. Pour le film **a** où les cristaux de diamant sont aléatoirement orientés, aucune orientation cristallographique n'étant privilégiée; la répartition des contraintes internes est isotrope donnant ainsi une raie Raman sans levée de dégénérescence. Pour le film **c**, la formation d'un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  induit des contraintes non isotropes selon les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  caractérisée par la levée de dégénérescence de la raie Raman (Figure V-4).

Donato et al. [26], dans une étude menée sur des films de diamant élaborés dans un mélange plasmagène  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  à  $1023\text{ K}$ , ont montré l'existence d'une forte corrélation entre la forme de la raie Raman, décrite par sa largeur à mi-hauteur et par la levée de dégénérescence, et l'orientation préférentielle des films en variant la composition gazeuse (teneur en méthane en présence d'oxygène). Le déplacement en nombre d'ondes est lié à la présence des contraintes résiduelles faibles, alors qu'au contraire, le dédoublement de la raie Raman indique la présence de contraintes non isostatiques. Ils ajoutent que la compétition entre les différents secteurs de croissance serait à l'origine de la formation des contraintes anisotropes dans les films de diamant.

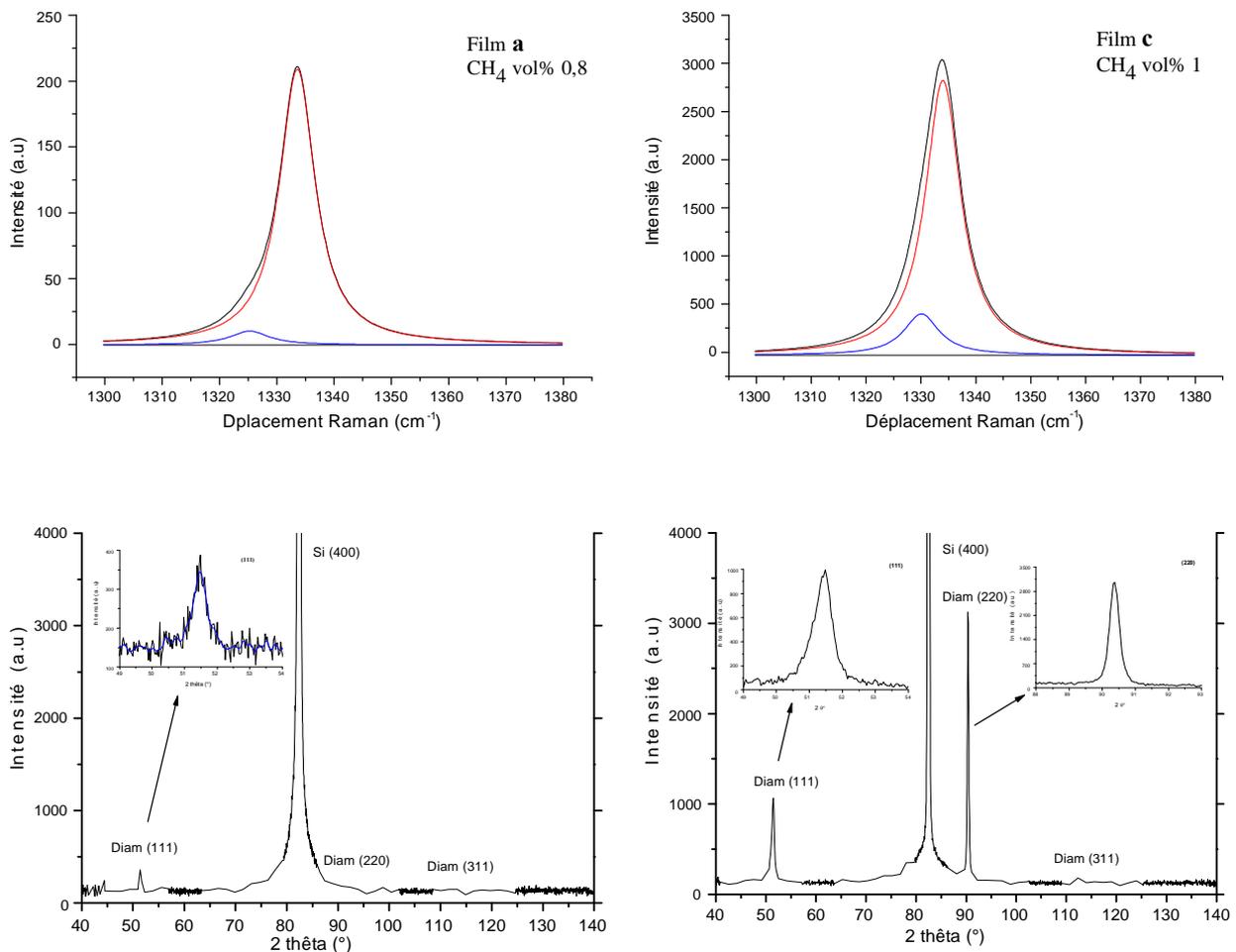


Figure V-4: Evolution des diffractogrammes des rayons X et spectres de décomposition pour le pic de diamant en fonction de la teneur en méthane

*En conclusion, dans notre cas, la concentration en méthane (en présence de 1% d'oxygène) semble avoir un effet prononcé sur la vitesse de croissance et la morphologie des films obtenus. L'apparition de la germination secondaire est constatée à partir d'une concentration voisine de 1 % CH<sub>4</sub> et cela même avec une proportion d'oxygène. La présence des contraintes hétérogènes (déplacement et élargissement simultanés de la raie diamant) dans le cas des cristaux isolés est constatée au sein même de la particule multimaclée. Pour les films de diamant, une forte corrélation entre la texture et la levée de dégénérescence pour la raie diamant dans les spectres Raman en fonction de la concentration en méthane est observée. La présence des contraintes anisotropes est due à la formation d'un axe de fibre <110>. En absence d'une orientation préférentielle, la répartition des contraintes internes est isotrope. Dans le cas des cristaux isolés, les contraintes anisotropes sont dues à la germination secondaire et la présence des particules multimaclées.*

### **V-3 Croissance sous plasma H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/Ar**

Une étude complète par spectroscopie d'émission a été réalisée par Shih et al [27] sur des mélanges CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-gaz rare. L'effet de l'ajout d'un gaz rare, qui correspond à une diminution de la teneur en hydrogène atomique du plasma, est d'autant plus important que sa masse atomique est faible. Les auteurs [27] ajoutent que les spectres d'émission de la phase gazeuse 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 [28,29,30,31]. Y. S. Han et al.[32] reportent que la vitesse de croissance et les composés non diamant augmentent avec l'élévation de la teneur en argon. Les faces (100) disparaissent au profit de la germination secondaire type choux-fleurs. Ce sont les hydrocarbures qui sont responsables de l'élévation de la vitesse de croissance, en revanche les radicaux C<sub>2</sub> provoquent la formation des composés non diamant dans le film [33,34].

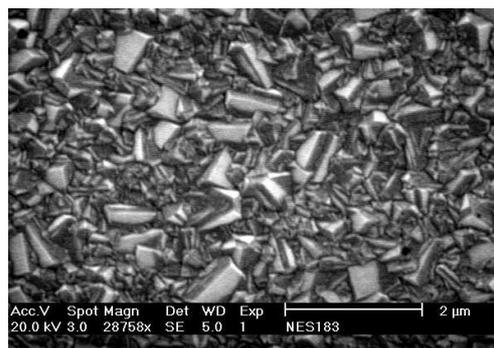
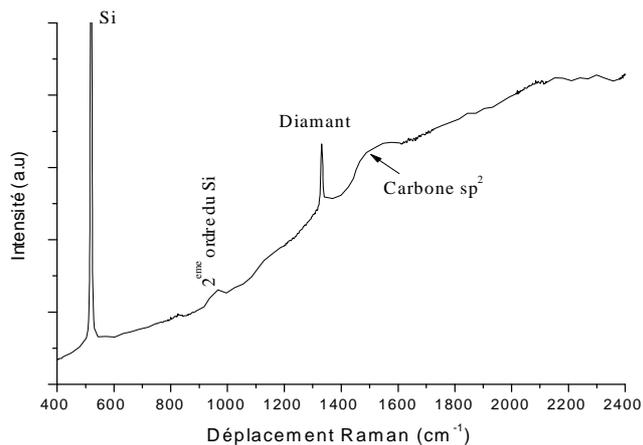
Dans cette partie, nous étudions non seulement l'effet de l'argon seul mais couplé avec d'autres paramètres notamment la teneur en méthane. Nous constatons par la suite que l'effet de l'argon est intimement lié au méthane et que son influence dépend fortement de la concentration en méthane et des autres paramètres de dépôt.

### V-3-1 Conditions expérimentales

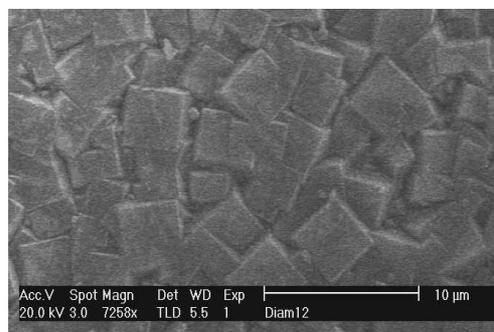
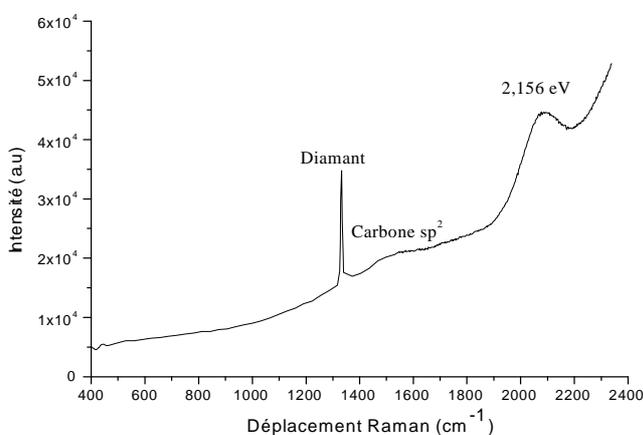
Les conditions expérimentales relatives à ces expériences ne sont pas totalement identiques, les résultats sont présentés d'une façon qualitative. Ces différentes conditions d'élaboration utilisées ainsi que les variations morphologiques et chimiques sont résumées dans le Tableau V-4 et sur la Figure V-5.

Echantillon	n°4	n°5	n°6
Temps de synthèse (h)	4	80	16
Pression (hPa)	40	40	17
Puissance $\mu$ -ondes (W)	400	600	300
Débit gazeux (Ncm <sup>3</sup> /min)	150	150	150
Vitesse de croissance ( $\mu$ m/h)	0,25	0,38	0,20
Température ( $\pm$ 25 K)	1020	1003	923
Composition gazeuse			
Teneur en H <sub>2</sub> (vol%)	89,4	74,4	74,2
Teneur en CH <sub>4</sub> (vol%)	0,6	0,6	0,8
Teneur en Argon (vol%)	10	25	25
Prétraitement du substrat			
Tension de polarisation (V)	250	—	130
Sablage	—	poudre de diamant 30 $\mu$ m	—

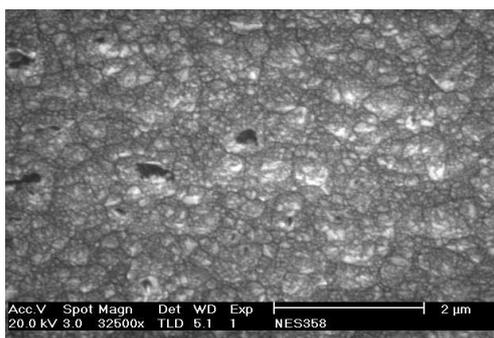
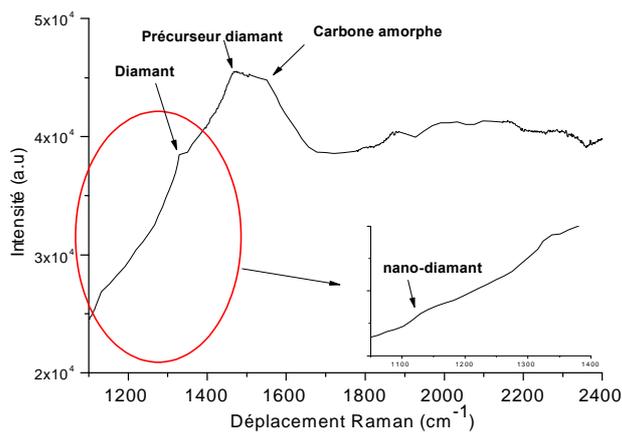
Tableau V-4: Conditions expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la teneur en argon et en méthane.



Echantillon n° 4: 0,6% CH<sub>4</sub>, 10% Ar, 4h de croissance



Echantillon n° 5: 0,6% CH<sub>4</sub>, 25% Ar, 80h de croissance



Echantillon n° 6: 0,8% CH<sub>4</sub>, 25% Ar, 16h de croissance

Figure V-5: Evolution de la morphologie et des spectres Raman ( $\lambda= 514,5$  nm) de films de diamant en fonction de la teneur en argon et en méthane

### V-3-2 Influence de l'argon pour une teneur de 0,6% en méthane

La Figure V-5 correspond aux variations morphologiques et chimiques des deux films (n°4 et n°5) obtenus dans le cas d'une augmentation de la teneur en argon et du temps de croissance. L'échantillon n°4 présente un film typique d'un dépôt sans azote (pas de texture). Son spectre de diffusion inélastique excité à 514,5 nm, entre 400 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  est dominé à bas nombre d'onde par un signal fin et intense à 520  $\text{cm}^{-1}$ , relatif au substrat de silicium accompagné de celui de 2<sup>ème</sup> ordre entre 950 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  et sur toute la plage spectrale par un signal très large de luminescence, provoquant un profil de « ligne de base ». L'échantillon n°5 présente un film de diamant texturé <100>. Pour les deux échantillons, les signaux Raman relatifs au diamant sont situés vers 1333  $\text{cm}^{-1}$  sous la forme d'un pic fin, bien marqué et entre 1450 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  sous la forme de bandes larges et mal définies correspondant au carbone amorphe hybridé  $\text{sp}^2$ . Par ailleurs, nous remarquons l'apparition d'une large bande vers 2080  $\text{cm}^{-1}$  (2,156 eV) pour l'échantillon n°5. Elle correspond, d'après les études de cathodoluminescence, aux transitions électroniques des complexes azote-lacune [35,36,37,38]. L'influence bénéfique de l'argon est sans ambiguïté. L'augmentation de la teneur en argon (pour une teneur fixe en méthane 0,6 %) permet d'améliorer la qualité cristalline des films et l'apparition des faces lisses exemptes de germination secondaire.

### V-3-3 Influence du méthane pour une teneur de 25% en argon

Les photos MEB (Figure V-5) montrent une détérioration cristalline du film de diamant avec l'élévation de la teneur en méthane (échantillon n°6), illustrée par une morphologie choux-fleurs. Cette forme est connue comme une transformation partielle de diamant facetté en un composé graphitique quand la teneur en méthane est élevée [39]. La formation d'une morphologie choux-fleurs dans le cas du film n°6 est liée à la présence de 0,8 % en méthane et non pas aux variations des conditions d'élaboration puisque nous avons obtenu le même constat pour des échantillons élaborés dans les mêmes conditions d'élaboration et avec une élévation de la teneur en méthane.

D. Gruen et al. [40] ont démontré l'influence de l'ajout d'un gaz rare (l'argon) sur la texture des films. Ils ont alors montré qu'il est possible de contrôler la taille des cristaux de diamant, avec un passage d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique, en conservant un certain nombre de propriétés du diamant polycristallin. Une telle modification peut être obtenue par l'ajout d'une forte teneur d'argon dans le mélange plasmagène [41]. En revanche, dans une décharge classique ( $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ), l'hydrogène est l'élément indispensable dans la croissance de films de diamant et le dépôt de films de diamant polycristallin, se fait généralement selon le modèle de van der Drift [42], selon le principe de croissance colonnaire suivant une direction privilégiée. L'hydrogène atomique a ici pour rôle de supprimer la germination secondaire [13, 43]. L'ajout de l'argon dans la décharge  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , et par conséquent la diminution

de la quantité d'hydrogène moléculaire introduite dans le mélange plasmagène, modifie fortement les processus de germination et de croissance. Ainsi, plus il y a d'argon dans la décharge, plus la germination secondaire est importante (moins la croissance se fait de manière colonnaire), et plus la taille des grains diminue. Cet effet est caractéristique de l'absence d'hydrogène atomique dans ce type de décharge et au voisinage du substrat. Les spectres Raman correspondants révèlent un pic de diamant assez faible et une structure de bande de composés graphitiques très prononcée. Nous constatons également un faible pic vers  $1140\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du diamant nanocristallin en accord avec les observations MEB et la littérature.

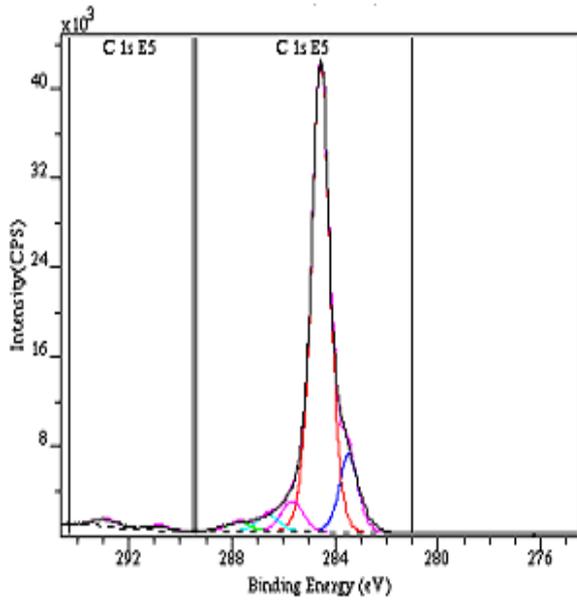
### **V-3-4 Discussions**

Les dépôts correspondant aux échantillons n°4 et 5 sont élaborés avec 0,6%  $\text{CH}_4$  et des teneurs en argon différentes (10 % et 25 % respectivement). Le film synthétisé avec 25 % d'argon présente des faces  $\{100\}$  parallèles à la surface. Ceci peut s'expliquer par une modification du paramètre de croissance  $\alpha$  en présence d'argon. En effet, l'ajout d'argon dans un plasma  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  modifie la chimie du plasma et peut induire une variation du rapport relatif des vitesses de croissance des faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$ , en accord avec Shih et al [27].

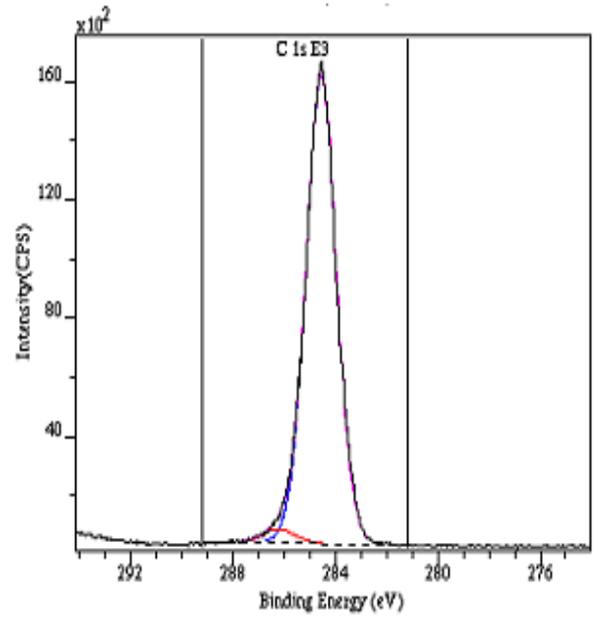
L'augmentation du taux de méthane de 0,6 à 0,8 % tout en gardant une teneur en argon de 25 %, dans le mélange conduit au film n°6 de mauvaises qualités cristalline et chimique contrairement au échantillon n° 5. Ainsi le rôle négatif de l'addition de l'argon dans le mélange gazeux sur les qualités chimique et structurale des films, souligné par Yang et al [44], dans des conditions proches des nôtres, dépend clairement donc de la concentration en méthane dans les conditions d'élaboration. La présence des composés graphitiques et l'apparition d'une bande à  $1150\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de diamant nanocristallin, sur nos spectres de diffusion Raman (figure V-6), en accord avec Yang et al [44], s'expliqueraient selon Zhou et al [45] par la présence du radical  $\text{C}_2$  dans le plasma.

#### **a- Analyse XPS**

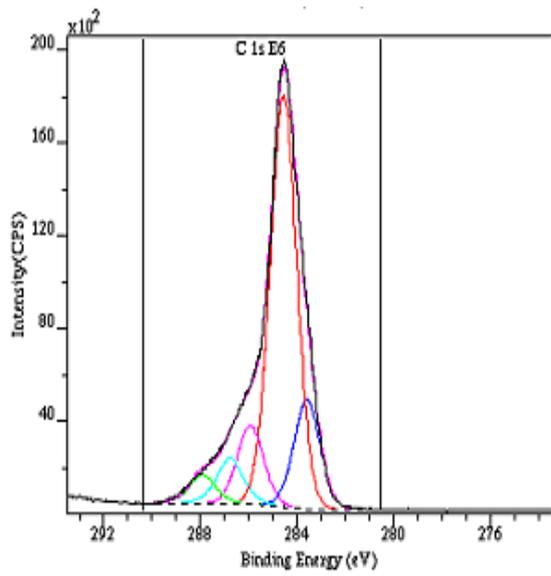
Une analyse de surface par la spectroscopie XPS est réalisée en complément de la spectroscopie Raman. Seuls les spectres du carbone  $\text{C1s}$  sont présentés sur la Figure V-6.



Echantillon n° 4:  
0,6% CH<sub>4</sub>, 10% Ar, 4h de croissance



Echantillon n° 5:  
0,6% CH<sub>4</sub>, 25% Ar, 80h de croissance



Echantillon n° 6:  
0,8% CH<sub>4</sub>, 25% Ar, 16h de croissance

Figure V-6: Evolution des spectres XPS du carbone C1s en fonction des teneurs en argon et méthane

Les spectres à large balayage révèlent la présence d'impuretés à la surface de nos films (N, O, F et Si). Les analyses élémentaires du carbone diamant obtenues à partir du spectre C1s à haute résolution pour les trois films sont reportées dans le Tableau V-5. Dans le cas de ces films, nous avons donc fixé le pic principal à 284,6 eV pour calibrer l'échelle des énergies de liaison.

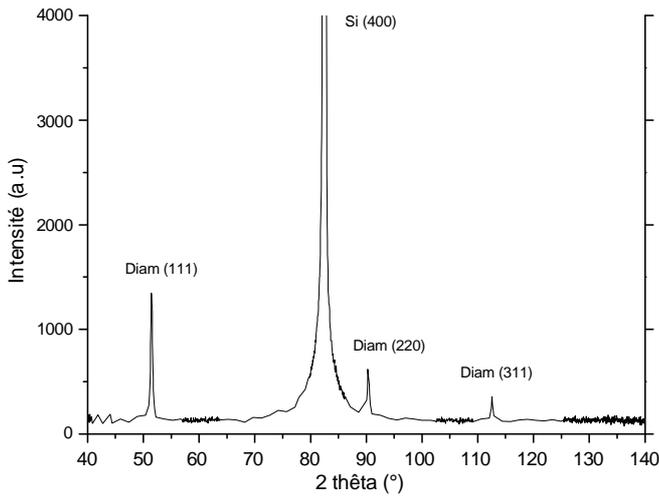
<b>Echantillon n°</b>	<b>Position (eV)</b>	<b>FWHM (eV)</b>	<b>[C]% atomique</b>
<b>4</b>	284,6	0,80	75,19
<b>5</b>	284,6	1,36	97,10
<b>6</b>	284,6	1,25	60,81

Tableau V-5: Position, largeur à mi-hauteur et concentration atomique en carbone type diamant en fonction des teneurs en argon et en méthane

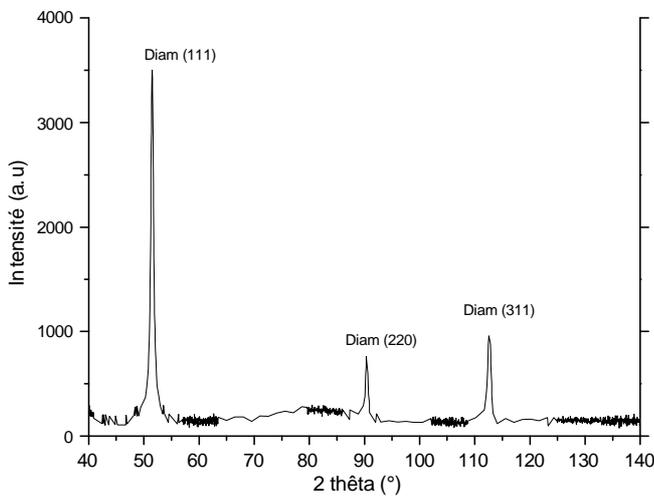
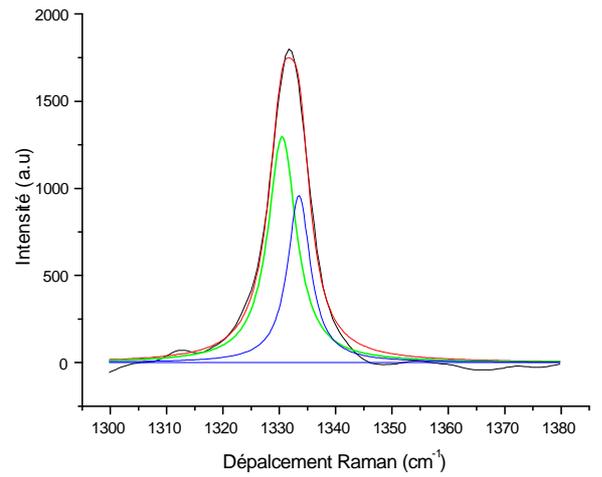
Seul l'échantillon n°5 présente un pic symétrique avec une faible composante au pied du pic (associée au carbone oxydé), il présente une grande pureté : plus de 97,1 % du carbone diamant en surface. Pour les autres échantillons, nous remarquons l'apparition en plus du pic diamant, ceux associés au carbone dans un environnement Si, des formes de carbone oxydés et des pics de carbone lié au fluor (sous formes C-F et C-F<sub>2</sub>) vers 290 eV et 293 eV. Comme nous avons déjà vu dans le chapitre IV, la présence du fluor à la surface de nos échantillons pourrait provenir d'une pollution liée au procédé du nettoyage *ex situ* du substrat avec l'acide fluorhydrique. Quant à la présence du silicium dans le spectre XPS, il ne provient certainement pas dans le cas de nos films continus (4h et 16h de croissance) du substrat lui-même, mais plus probablement d'une pollution induite par le décapage du substrat ou par l'utilisation du tube en quartz. Nous n'avons pas détecté la présence de l'azote sur les spectres XPS pour l'échantillon n°5, puisque son spectre Raman montre une bande caractéristique de l'azote lié à des lacunes. En conséquence, nous pouvons penser que l'azote se trouve dans le volume et non pas en surface. De plus, cette bande à 2080 cm<sup>-1</sup> (2,156 eV) correspond aux transitions électroniques entre l'azote et les lacunes (présentes dans le réseau du diamant) ce qui explique l'absence de l'azote en surface.

**b- Qualité cristalline**

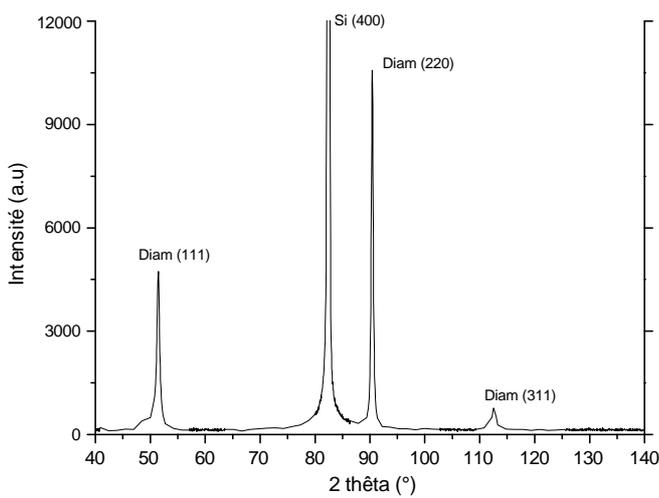
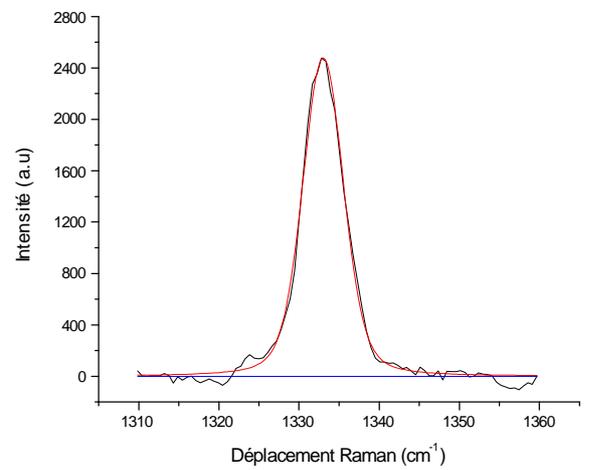
La qualité cristalline des échantillons peut être discutée en analysant la Figure V-7 qui montre les diffractogrammes X en comparaison avec les profils des bandes Raman spécifiques du mode diamant. Les résultats de décomposition des raies Raman sont reportés dans le Tableau V-6. L'échantillon n°4 présente un diffractogramme proche d'un diffractogramme de poudre. La bande Raman diamant de cet échantillon est symétrique avec une largeur FWHM de  $8 \text{ cm}^{-1}$ . L'échantillon n°5 (axe de fibre proche de  $\langle 100 \rangle$ ) présente une raie Raman symétrique avec un déplacement en nombre d'ondes et une largeur à mi-hauteur voisine de  $6 \text{ cm}^{-1}$  proches de celle du diamant de référence. La répartition des contraintes internes y est isotrope. En revanche, nous remarquons que l'échantillon n° 6 (0,8%  $\text{CH}_4$  et 25% Ar) possède une orientation préférentielle suivant  $\langle 110 \rangle$  même si les photos MEB de cet échantillon présentent un dépôt de diamant de morphologie choux-fleurs et si son spectre Raman possède un pic de diamant faible, asymétrique avec une importante largeur à mi-hauteur, caractéristique de contraintes biaxiales avec une composante en tension et l'autre en compression. La mesure de domaine de cohérence à l'aide de la formule de Sherrer donne des valeurs comprises entre 50 et 90 nm.



Echantillon n° 4: 0,6% CH<sub>4</sub>, 10% Ar, 4 h de croissance



Echantillon n° 5: 0,6% CH<sub>4</sub>, 25% Ar, 80h de croissance



Echantillon n° 6: 0,8% CH<sub>4</sub>, 25% Ar, 16h de croissance

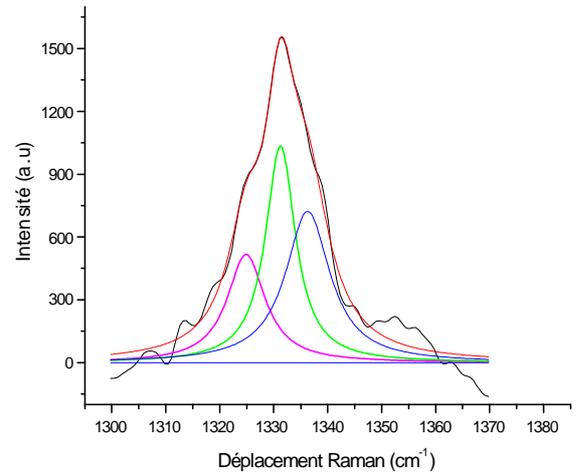


Figure V-7 : Evolution des diffractogrammes des rayons X et décompositions de la raie Raman en fonction la teneur en argon et en méthane

Echantillon n°	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	σ (GPa)
4	1330,50	6,10	1	+ 1,62
	1333,48	4,88	0,74	- 0,57
	-	-	-	-
5	1333	6,00	1	- 0,57
	-	-	-	-
	-	-	-	-
6	1324,89	8,56	0,50	-
	1331,25	6,74	1	+ 0,81
	1336,30	10,02	0,70	- 1,65

Tableau V-6: Fréquences et largeurs à mi-hauteur des différentes composantes constitutives de la raie diamant en fonction de la teneur en argon et en méthane

F. Silva et al. [46] ont trouvé également pour des films de morphologie choux-fleurs qu'ils présentent un axe de fibre proche  $\langle 110 \rangle$ . Ils expliquent que dans le cas des diamants nanocristallins, la germination secondaire remplace les faces cristallines et favorise la formation des choux-fleurs. En conséquence, l'apparition d'un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  ne peut pas être expliqué suivant le modèle de Van der Drift [42]. Silva et al. [46] proposent un mécanisme de croissance tenant compte de la grande vitesse de germination et de la présence des macles et de défauts pour décrire une croissance préférentiellement orientée. Le concept principal est le développement des particules sphéroïdes formées à partir des secteurs de croissance à l'échelle nanométrique selon les axes  $\langle 110 \rangle$ . Ce modèle simple, pourrait être interprété comme un modèle d'évolution sélective à une échelle nanométrique (voir Figure V-8). Dans notre cas, nous remarquons effectivement un élargissement de la réflexion  $\{111\}$  et un pic additionnel attribué à la présence des défauts pour l'échantillon n°6 présenté sur la Figure V-9. Ce pic est caractéristique des polytypes de diamant en accord avec nos observations Raman (la présence du pic vers 1325 cm<sup>-1</sup>). Fayette et al. [47] attribuent ces défauts à des fautes d'empilement selon les directions  $\langle 111 \rangle$ .

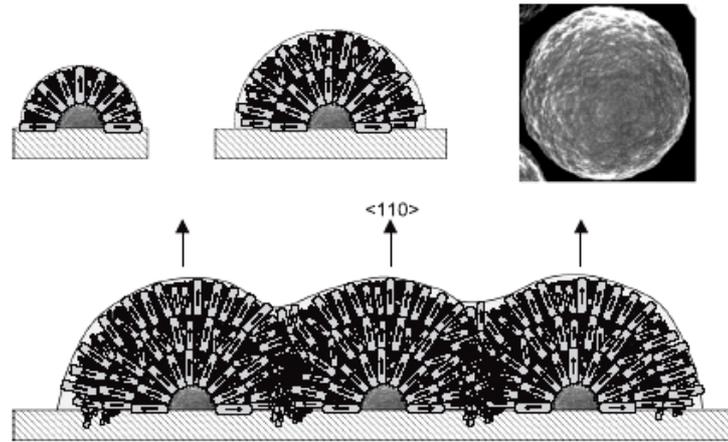


Figure V-8 : Schéma représentatif d'un modèle de croissance des diamants nanocristallin (forme choux-fleurs) suivant l'axe  $\langle 110 \rangle$  selon Silva et al [46].

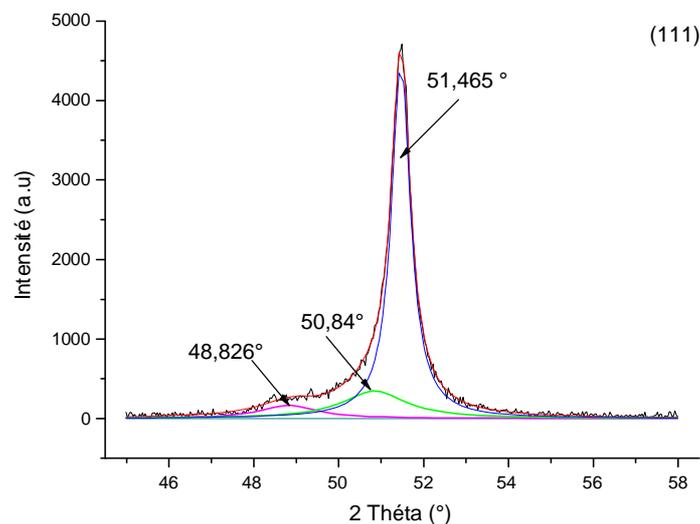


Figure V-9 : Exemple de décomposition de la réflexion  $\{111\}$  de diffraction des rayons X pour l'échantillon n° 6

*En conclusion, dans notre cas, l'ajout l'argon présente un effet très marqué sur la morphologie (paramètre de croissance). Pour des teneurs en méthane inférieures à 0,6 %, l'argon joue un rôle bénéfique pour limiter la germination secondaire (échantillons n° 4 et 5). Pour des teneurs plus importantes en méthane ( $> 0,6 \%$ ), l'argon a un effet néfaste sur la qualité chimique des dépôts de diamant. Il permet un passage d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique par la formation des diamants nanocristallins (Choux-fleurs) (échantillons n° 6). Dans ce cas, plus il y a d'argon dans le mélange plasmagène, plus la germination secondaire est importante et plus la taille des grains diminue. Cette transition dans la qualité morphologique et chimique du diamant pour une variation en méthane de 0,6 à 0,8 % est observée seulement en présence de l'argon. En*

*présence d'oxygène et en absence d'argon, nous avons constaté lors de l'étude de l'influence du méthane, dans le paragraphe précédent, que la variation de la teneur en méthane entre 0,6 à 1% dans le cas des cristaux isolés ou encore de 0,8 à 1% dans le cas des films continus n'a pas d'effet significatif sur la morphologie ou la qualité du diamant. Cela peut s'expliquer, dans ce dernier cas, par la présence d'oxygène dans la phase gazeuse qui retarde la dégradation des dépôts lors d'une élévation de la teneur en méthane. En revanche, l'argon accélère cette dégradation pour une faible élévation de la teneur en méthane (0,6% à 0,8%). Selon l'application souhaitée, nous pourrions donc ajouter ou non de l'argon à notre décharge. Pour des films de diamant sans germination secondaire, l'ajout d'argon pour une teneur en méthane comprise entre (0,1-0,6%) est bénéfique. En revanche, l'ajout d'argon en présence de teneurs importantes en méthane ( $\geq 0,8\%$ ) favorise la formation du diamant nanocristallin. Récemment le diamant nanocristallin a connu un développement important. Ce dernier présente une faible rugosité due à la petite taille des grains constituant le film. Les autres propriétés, telles la dureté ou la vitesse de propagation du son, ne sont que très peu modifiées par rapport au diamant polycristallin.*

## **V-4 Croissance sous plasma $H_2/CH_4/N_2$**

### **V-4-1 Incorporation de l'azote dans le diamant et son rôle sur la croissance**

La présence d'azote dans les diamants naturels a fait l'objet de nombreuses publications car l'azote y est, avec le bore, l'impureté majoritaire et sa concentration détermine le prix des gemmes. L'idée de substituer le silicium dans l'industrie des semi-conducteurs par le diamant CVD dopé a suscité un grand intérêt. Les premières tentatives d'introduction d'azote dans la phase gazeuse ont été effectuées dans le but de réaliser un dopage de type n. Cependant, de nombreux problèmes subsistent car l'azote s'incorpore dans le réseau du diamant sous différentes formes (chapitre I). La bibliographie abondante sur le diamant CVD montre que depuis longtemps, la grande majorité des auteurs a été confrontée au problème de la pollution des films par l'azote provenant de l'utilisation des gaz impurs ou d'éventuelles fuites dans le réacteur ou encore de la gravure de certaines parties du réacteur (par exemple dans notre cas le porte échantillon recouvert de nitrure de bore) qui libèrent de l'azote (voir chapitre III).

Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire l'incorporation de l'azote dans le diamant CVD. Jin et Moustakas [48] ont proposé un modèle basé sur la différence d'énergie des liaisons carbone-azote et carbone-carbone en considérant que dans le processus de la croissance du diamant, il y a dépôt et gravure en même temps. R. Samlenski *et al* [49] ont effectué des mesures du taux d'azote incorporé dans des films de diamant homoépitaxiés

réalisés par MPACVD à partir d'un mélange gazeux  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$  à l'aide de l'analyse par réaction nucléaire NRA (pour Nuclear Reaction Analysis). Ces mesures ont permis de déterminer un rapport élémentaire  $[(\text{N}/\text{C})_{\text{gaz}} / (\text{N}/\text{C})_{\text{diamant}}]$  de  $2.10^{-4}$  pour les secteurs de croissance  $\{100\}$  et de  $6.10^{-4}$  pour les secteurs  $\{111\}$ . Donc l'azote s'incorpore plus facilement dans les faces  $\{111\}$  que dans les secteurs  $\{100\}$ .

Il a été prouvé expérimentalement que la présence d'azote, en faible quantité dans la phase gazeuse, est nécessaire pour obtenir une texture avec un axe de fibre proche  $\langle 100 \rangle$  [48,50]. De plus l'addition d'azote permet de diminuer la teneur en phase graphitique dans le film et d'obtenir une vitesse de croissance nettement plus élevée. Cependant, si la teneur en azote est trop élevée, le film obtenu est nanocristallin. Les études relatives [48,50,51] à l'influence de l'azote sur la synthèse de films de diamant montrent qu'il existe une valeur optimale de la concentration en azote dans la phase gazeuse qui permet d'obtenir une texture avec un axe de fibre proche  $\langle 100 \rangle$ , une vitesse de croissance élevée et une plus grande qualité chimique. Cette valeur optimale dépend des autres paramètres expérimentaux et plus particulièrement de la concentration en méthane et de la température du substrat. Les valeurs reportées dans la littérature se situent entre 10 et 1000 ppm. Néanmoins, jusqu'à maintenant il est difficile de déterminer avec précision comment l'azote s'incorpore dans le réseau cristallin. Cependant, le fait qu'on ne trouve l'azote qu'en quantité extrêmement faible (quelques centaines de ppm) dans la phase diamant, suggère un effet catalytique. L'azote étant minoritaire dans la phase gazeuse, il est peu probable qu'il modifie la chimie du plasma. Les considérations de vitesse de croissance, de morphologie et de texture des films de diamant semblent indiquer que ce sont bien des phénomènes de surface qui peuvent être l'origine de l'influence de l'azote sur la croissance.

Afin de définir la quantité optimale d'azote à introduire dans notre configuration et de comprendre son rôle sur la croissance nous avons élaboré une série d'échantillons.

#### **V-4-2 Conditions expérimentales**

Différents échantillons ont été synthétisés en faisant varier la teneur en azote dans la phase gazeuse, pour un pourcentage en méthane de 1%. Les différents paramètres de dépôt sont résumés dans le Tableau V-7. Afin de définir la quantité d'azote introduite, nous avons apporté un soin particulier à l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle et ajouté une micro-fuite calibrée pour contrôler la quantité d'azote dans la phase gazeuse. Grâce à la pression affichée sur la jauge, nous avons pu calculer la quantité de l'azote en parties par million (ppm). Sachant la concentration en impuretés présentes dans les gaz additifs et l'atmosphère est de l'ordre 6 ppm. La Figure V-10 présente l'évolution de la pression partielle en fonction de la teneur en azote (ppm). Pour calibrer la fuite de l'azote, nous avons procédé comme suit:

- Obtenir un vide limite dans le réacteur à l'aide d'une pompe secondaire
- Ouvrir la micro-fuite et lecture du niveau de vide atteint
- Fermer la vanne qui relie la pompe turbomoléculaire et l'ensemble de l'enceinte
- Mesurer les valeurs de la pression en fonction du temps pour calculer le débit gazeux associé à la fuite.
- Calculer la concentration en azote via le débit calculé précédemment et le débit total.

Ces échantillons ont été élaborés dans des conditions favorables à la formation de cristaux isolés pour mieux interpréter le rôle de l'ajout de l'azote sur la qualité chimique et morphologique en évitant l'effet des joints de grains. Cela nous a permis d'avoir des cristaux présentant des faces larges pour mieux centrer le faisceau laser du spectromètre Raman et donc d'être sûr qu'il est bien focalisé sur l'échantillon.

	Décapage	Polarisation	Croissance
Durée (s)	720	60	72000
Pression (hPa)	20	20	20
Puissance $\mu$ -ondes (w)	400	400	400
Débit gazeux (cm <sup>3</sup> /min)	300	300	300
Tension de polarisation (V)		150	
Composition gazeuse			
Teneur en H <sub>2</sub> (vol%)	100	96	99
Teneur en CH <sub>4</sub> (vol%)		4	1
Teneur en azote (ppm)	(0-100000)	(0-100000)	(0-100000)
Substrat : Si (100) 10*10 mm <sup>2</sup>			
Porte substrat : Graphite			
Cylindre en Quartz			

Tableau V-7: Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des cristaux de diamant (température indiquée sur les photos MEB)

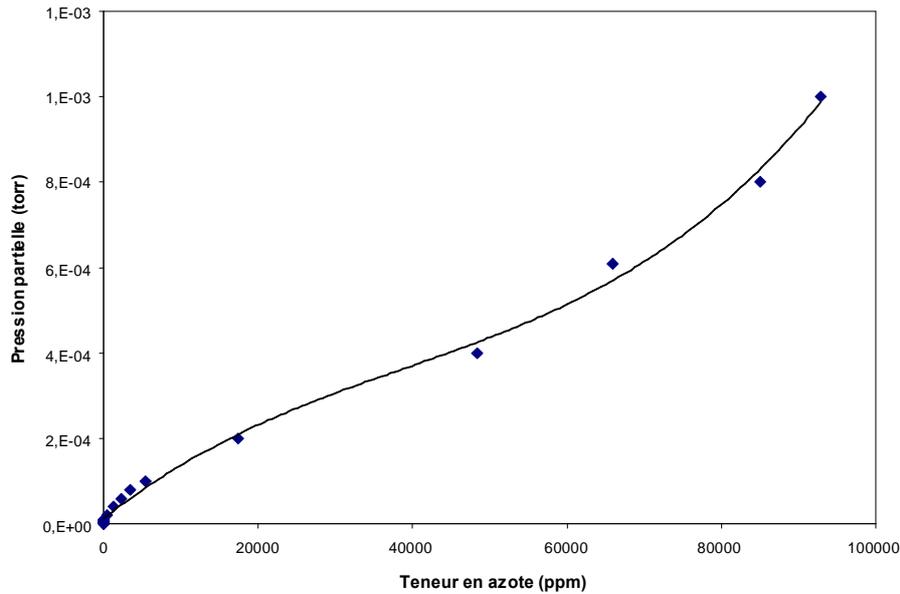


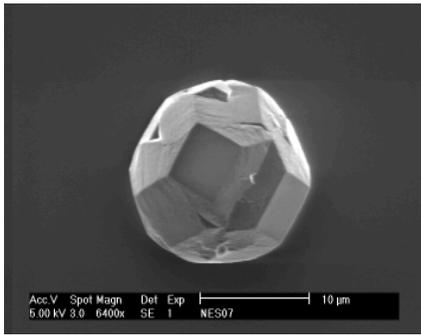
Figure V-10: Courbe d'étalonnage pour la mesure de la teneur en azote

#### V-4-3 Morphologie globale

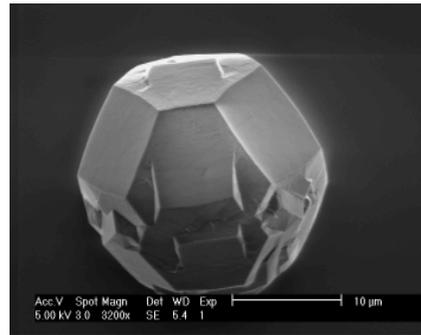
La Figure V-11 illustre les différentes morphologies des cristaux de diamant élaborés sur substrat de Si. La taille des cristaux formés varie entre 10 et 23  $\mu\text{m}$  pour les différents échantillons préparés dans les mêmes conditions d'élaboration et pour le même temps de synthèse. Les cristaux de diamant présentent en surface des faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$ . Les faces  $\{100\}$  sont peu rugueuses par rapport aux faces  $\{111\}$ , et exemptes de germination secondaire. La rugosité des faces  $\{111\}$  augmente de plus en plus avec l'augmentation de la teneur en azote.

Une augmentation de la teneur en azote ( $\geq 50000$  ppm) provoque alors la dégradation des cristaux et la disparition progressive des faces  $\{100\}$  au profit de la germination secondaire (échantillons n° 13, 14 et 15). Ceci correspond à une diminution importante de la qualité cristalline des cristaux de diamant, les faces sont alors mal définies. Cette diminution est caractéristique de carbone amorphe et d'une forte incorporation des phases en hybridation  $\text{sp}^2$ .

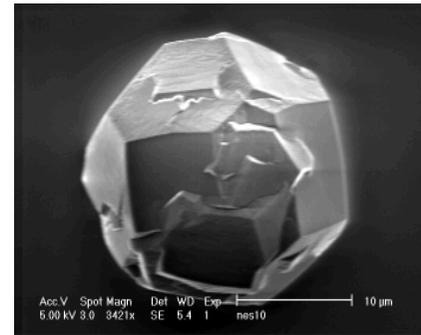
L'augmentation de la température de dépôt à 600 C° (échantillon n°14) a provoqué une forte dégradation des cristaux par la formation des particules sphéroïdales par rapport à l'échantillon n°13 synthétisé à une température plus faible (500 C°).



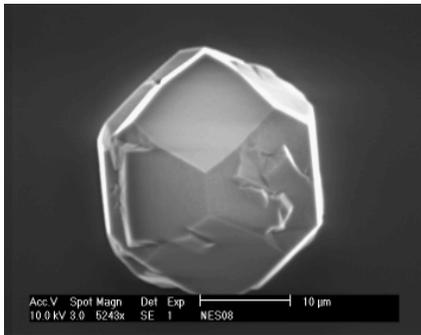
Ech n°7: 0 ppm, 520 C°



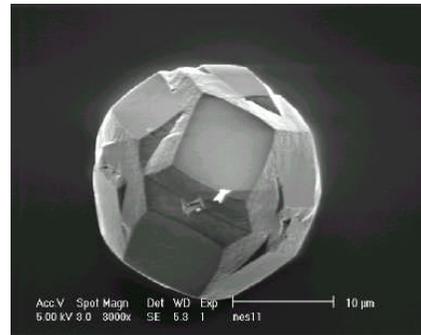
Ech n°8: 10 ppm, 530 C°



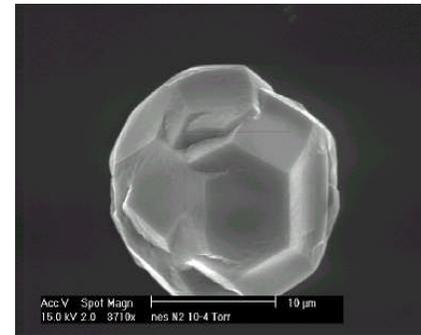
Ech n°9: 30 ppm, 510 C°



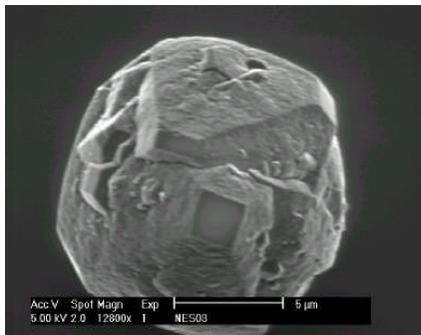
Ech n°10: 400 ppm, 520 C°



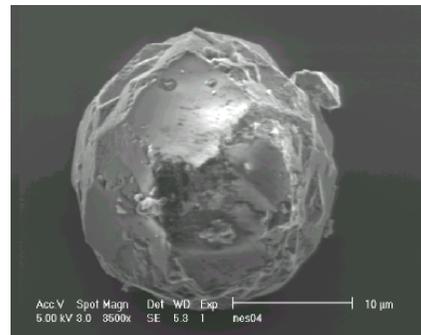
Ech n°11: 1333 ppm, 520 C°



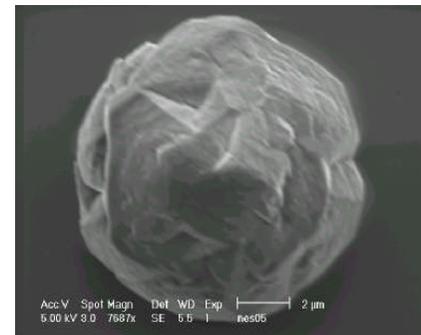
Ech n°12: 5400 ppm, 560 C°



Ech n°13: 50000 ppm, 500°C



Ech n°14: 50000 ppm, 620°C



Ech n°15: 100000 ppm, 500 C°

Figure V-11: Morphologies des cristaux du diamant en fonction de la teneur en azote

## V-4-4 Qualité chimique

### a- Analyse Raman

La Figure V-12 présente l'évolution des spectres Raman en fonction de la teneur en azote. Nous constatons que l'augmentation de la teneur en azote provoque une élévation de l'intensité du pic du diamant à  $1332\text{ cm}^{-1}$  pour des valeurs comprises entre 0 et 5400 ppm. Cela entraîne une augmentation de la bande vers  $1540\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des composés carbonés  $\text{sp}^2$  à partir de 400 ppm et l'apparition d'une autre composante vers  $1570\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du graphite. Par ailleurs, nous remarquons la présence d'une bande à  $2050\text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons élaborés avec ou sans azote. Cette bande de luminescence est caractéristique des complexes azote-lacune, correspondant à l'incorporation de l'azote en position interstitielle. A forte teneur en azote (50000 ppm et 100000 ppm), les spectres correspondants présentent un pic très intense vers  $1558\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du graphite [52] et un faible pic de diamant, confirmant les observations MEB pour ces teneurs en azote, et dévoilent une dégradation importante de la qualité cristalline. Nous remarquons d'ailleurs, une bande à  $1490\text{ cm}^{-1}$  correspondant au carbone amorphe appelée « précurseur diamant » [14, 15, 53]. Mermoux et al. [54] ont attribué ce pic au carbone hybridé  $\text{sp}^3$  limitant de petits domaines carbonés de nature aromatique. Au vu du nombre d'onde, il pourrait s'agir de carbone  $\text{sp}^3$  hydrogéné. Par ailleurs, nous constatons la disparition à forte concentration d'azote de la bande vers  $2050\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du site azote-lacune. L'apparition d'un pic à  $1189\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du diamant nanocristallin est également visible sur les échantillons obtenus à forte teneur d'azote. Par conséquent, à forte teneur en azote, l'azote adopte une autre forme pour s'incorporer dans le dépôt de diamant et l'apparition de la bande à  $1189\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aussi aux vibrations C-N. Plusieurs auteurs [50,55,56,57] ont montré que cette bande est une indication d'une incorporation assez forte d'azote dans le diamant nanocristallin. Dans le cas de nos échantillons, l'augmentation de l'intensité du pic à  $1189\text{ cm}^{-1}$  se fait au détriment du pic du diamant.

Une évolution de l'intensité normalisée de la bande 2,156 eV en fonction de la teneur en azote dans la phase gazeuse est illustrée sur la Figure V-13. Effectivement, l'intensité de la bande de luminescence dépend de la microstructure et de la qualité des dépôts, elle reflète cependant (qualitativement) le taux d'incorporation de l'azote dans les dépôts de diamant lorsque il s'agit de la même microstructure. Nous remarquons une diminution significative avec l'augmentation de la teneur en azote dans la gamme de concentration d'azote de 0 à 5400 ppm.

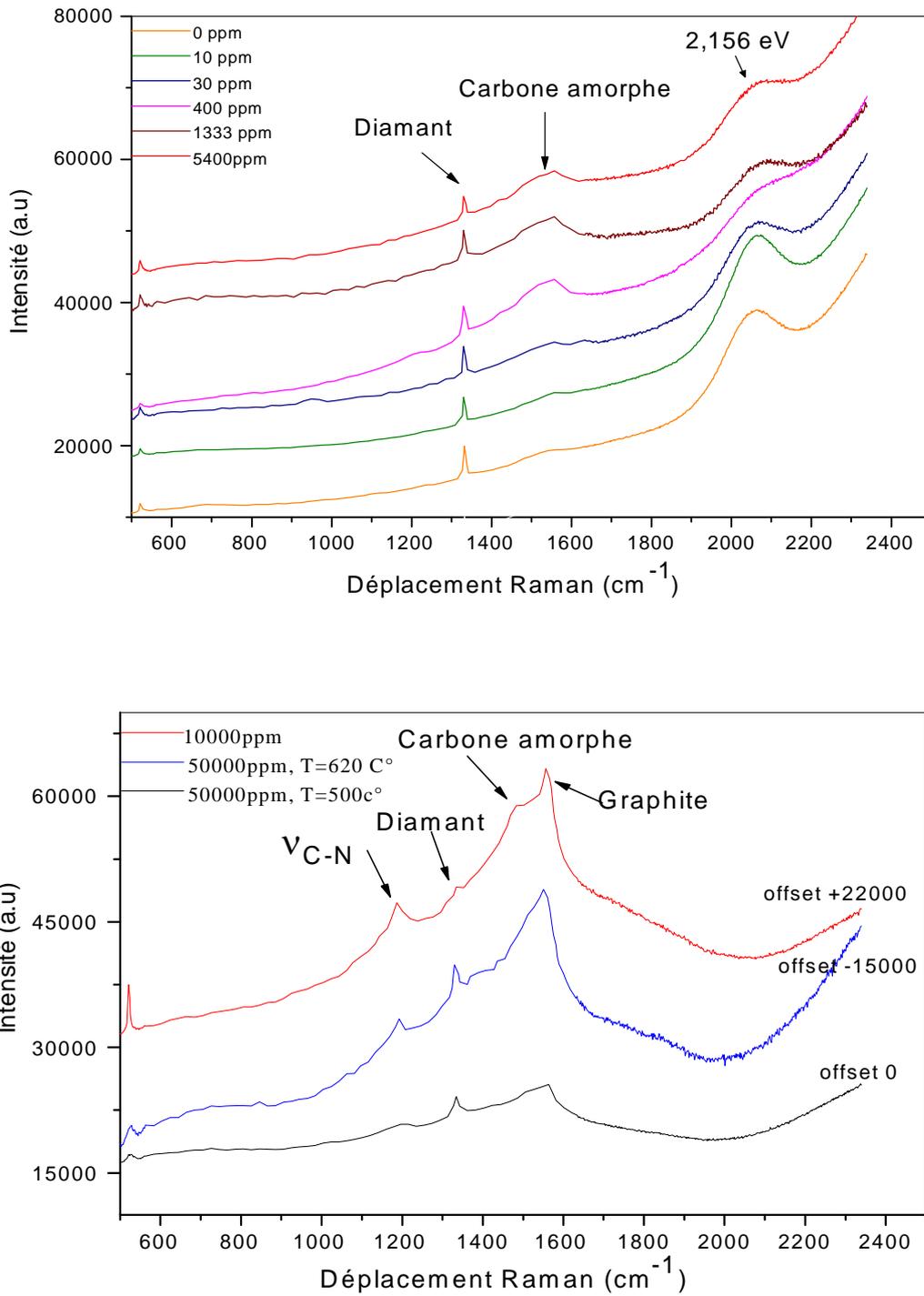


Figure V-12: Evolution de la réponse Raman ( $\lambda=514,5$  nm) en fonction de la teneur en azote

Cela peut s'expliquer par le fait qu'il existe un taux de saturation des lacunes par un apport d'azote ou encore la présence d'azote permet d'annihiler les lacunes (par formation des paires azote-azote) nécessaires pour former les centres N-V-V. Au-delà d'une concentration critique (>5400 ppm) nous avons remarqué la disparition de cette bande et l'apparition d'une autre bande caractéristique de l'azote en site substitutionnel (la bande à  $1189\text{ cm}^{-1}$ ). Les travaux de Kawarada *et al* [58] sur des films de diamant CVD subissant un recuit et/ou une irradiation confirment nos observations. Ils expliquent que la diminution de l'intensité des centres 2,156 eV avec l'augmentation de la teneur en azote peut être liée soit à la présence des phases graphitiques (ces phases sont absentes dans les films de Kawarada *et al*, confirmées par des analyses XPS) qui annihilent la luminescence, soit que l'augmentation de la teneur en azote permet d'annihiler les lacunes qui associent avec des atomes d'azote en site interstitiel et donc d'augmenter le taux d'azote en site substitutionnel. Effectivement, les spectres Raman ont montré que l'augmentation de la teneur en azote est suivie par une augmentation des phases graphitiques, plus visibles dans le cas des cristaux fortement dopés (50000 et 100000 ppm). De plus de ces phases graphitiques, il y a formation de la bande à  $1189\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence d'azote substitutionnel.

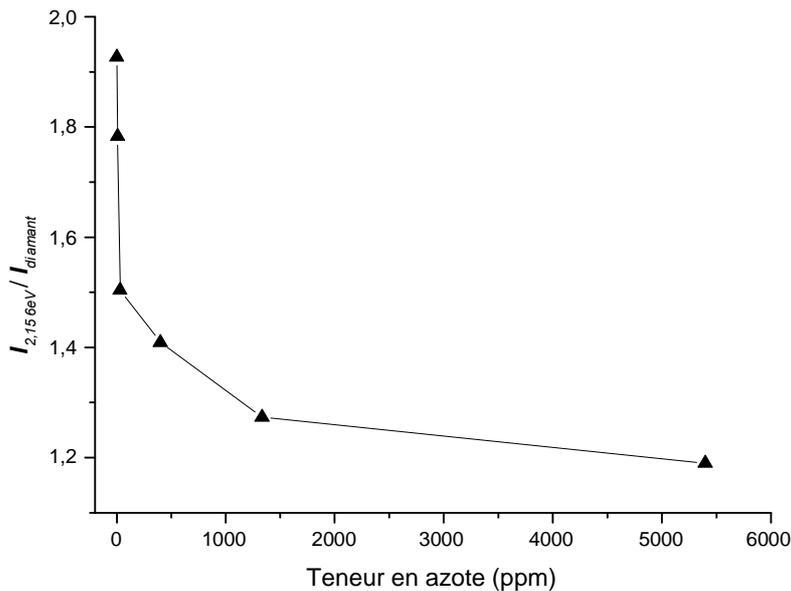


Figure V-13: Evolution du rapport  $I_{2,156\text{ eV}} / I_{\text{diamant}}$  en fonction de la teneur en azote dans la phase gazeuse

Trois échantillons de diamant CVD (échantillon n° 10, 11 et 14) ont été choisis pour une étude plus approfondie. Nous avons par la suite procédé à des décompositions plus fines permettant ainsi de mieux interpréter les résultats obtenus. L'exploitation des données XPS et Raman consiste à déterminer la position et l'intensité des différentes contributions. La décomposition de la raie Raman pour l'échantillon n°14 présente un déplacement vers le nombre d'onde plus haut et un élargissement de l'ordre de  $14 \text{ cm}^{-1}$  (Figure V-14). Cet élargissement est accompagné par une dégradation de la qualité cristalline par la formation des cristaux sphéroïdaux. En revanche, un élargissement seul est constaté pour les deux autres échantillons (n°10 et 11). L'analyse en profondeur de l'échantillon n°10 sur une large face {100} montre que la raie Raman reste symétrique et glisse de  $1333,5$  à  $1336 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur respective évoluant de  $11 \text{ cm}^{-1}$  à  $6 \text{ cm}^{-1}$ : nous avons donc une évolution des contraintes de type isostatique vers le centre du diamant avec une distribution de plus en plus fine.

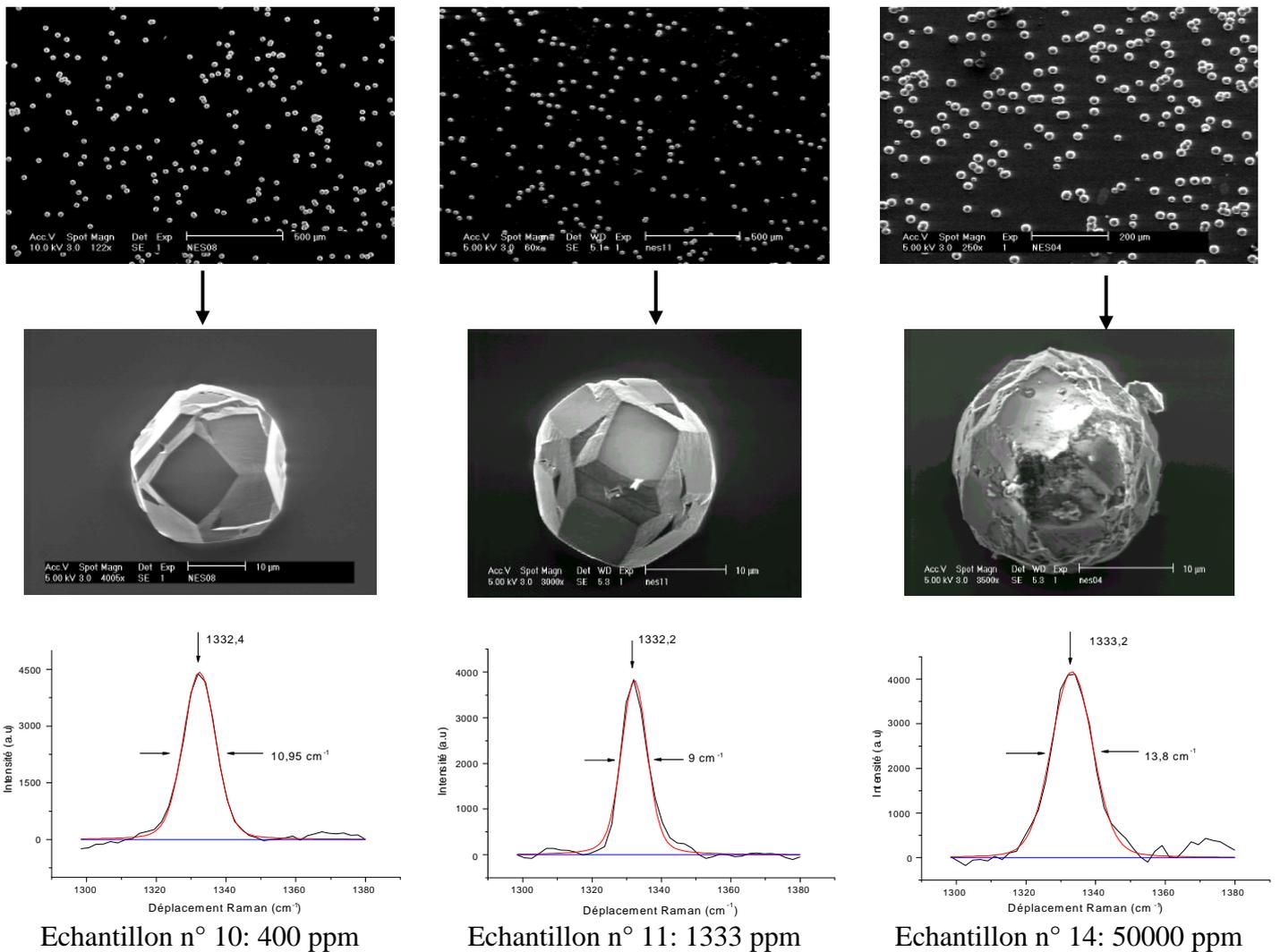


Figure V-14: Photos MEB et spectres Raman ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) correspondant en fonction de la teneur en azote

### **b- Analyse XPS**

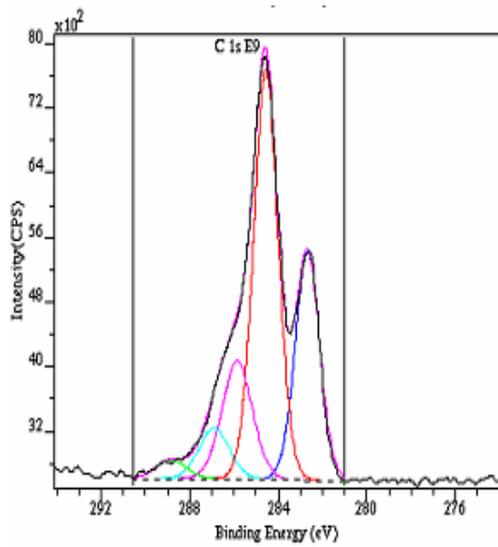
Le pic XPS principal des films continus attribuable au diamant est accompagné à plus basse énergie par un pic de SiC et à haute énergie par un pic C-H, en plus des espèces oxydées. Pour les cristaux isolés, les analyses XPS sont difficiles à comparer avec les résultats obtenus pour les films continus ou par rapport aux références mentionnées dans le chapitre III, puisque le spectre XPS tient compte de la réponse du substrat qui est complètement couvert d'une couche de contamination, s'ajoute à cela les effets de charge différentiels. Les spectres XPS du carbone C1s présentés sur la Figure V-15 sont constitués de deux pics bien résolus séparés de 2 eV, ce qui n'est pas cohérent pour la séparation entre le pic C1s hybridé  $sp^2$  (graphite ou carbone amorphe) et le C1s diamant.

La seule possibilité serait d'attribuer ces deux pics respectivement au silicium lié à un atome de carbone (SiC) et au carbone diamant ou encore à un carbone dans environnement hydrogéné (C-H). Nous avons fixé le pic principal à 284,6 eV pour calibrer l'échelle des énergies de liaison. Les décompositions sont identiques et tendraient à montrer deux formes de carbone. Une explication serait peut être la trop grande dispersion spatiale des cristaux de diamant ou encore la présence de l'azote dans ces dépôts. Nous avons caractérisé deux autres dépôts (cristaux isolés), le premier en présence de 50000 ppm d'azote et le deuxième en absence d'azote (0 ppm). Les spectres XPS de ces échantillons présentent un seul pic du carbone. Donc ni l'azote ni la dispersion des cristaux sont à l'origine de l'apparition de deux formes distinctes du carbone bien séparée de 2 eV.

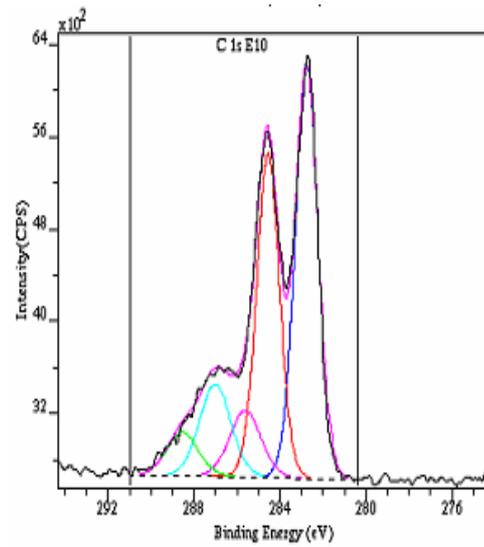
La décomposition du pic du silicium (exemple échantillon n°11) a révélé la présence de quatre composantes (Figure V-16).

- du silicium dans un environnement carbone (SiC) (Si  $p_{3/2}$  et Si  $2p_{1/2}$ ) situés respectivement à 99,7 et 100,1 eV (écart de 0,8 eV),
- oxydes de silicium  $SiO_x$  ( $SiO_x$   $2p_{3/2}$  et  $SiO_x$   $2p_{1/2}$ ) à 101,5 et 103 eV respectivement.

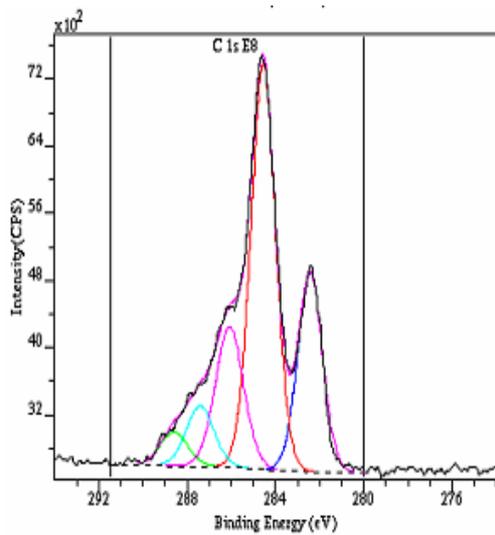
Ce qui conduit à un écart entre l'énergie de liaison du Si dans un environnement carbone (Si-C) située à 99,7 eV et celle du carbone dans un environnement Si (C-Si) située à 282,8 eV voisin de 181,5 eV. Le spectre XPS du silicium présenté sur la Figure V-16 montre l'absence du signal du silicium (substrat), pour un échantillon présentant des cristaux isolés et pour une analyse XPS sur quelques millimètres de l'échantillon. Ce qui permet de déduire que la surface du substrat en silicium est couverte d'une couche de SiC déposée sur le substrat.



Echantillon n° 10 : 400 ppm



Echantillon n° 11 : 1333 ppm



Echantillon n° 14: 50000 ppm

C 1s			
Forme	Echantillon n°10	Echantillon n°11	Echantillon n°14
C-Si	282,72	282,80	282,48
C-C	284,60	284,60	284,60
C-O	285,90	285,66	286,12
C-N	286,93	287,06	287,45
C=O	288,89	288,58	288,64

Figure V-15: Spectres XPS du carbone C1s et tableau de quantification correspondant

Les décompositions du pic d'azote N 1s (Figure V-17) nous a permis d'obtenir à forte teneur en azote (échantillon n°14) deux composantes bien visibles caractéristiques de deux environnements azote différents. En revanche, un seul pic est constaté pour les faibles teneurs en azote. Le premier pic situé au voisinage de 397 eV, observé pour les trois échantillons, est attribué à l'azote lié au carbone. Cette valeur est admise par la plupart des travaux publiés (voir chapitre II). Le deuxième à ~ 400 eV correspond soit à un azote lié avec un carbone (C=N) et/ou un azote lié à un autre azote (N=N) plus visible sur l'échantillon n° 14, moins marqué pour l'échantillon n°11 et totalement absent sur l'échantillon n° 10. Cela confirme nos observations Raman: l'augmentation de la teneur en azote dans la phase gazeuse permet d'augmenter le taux d'azote en site substitutionnel par l'annihilation des lacunes.

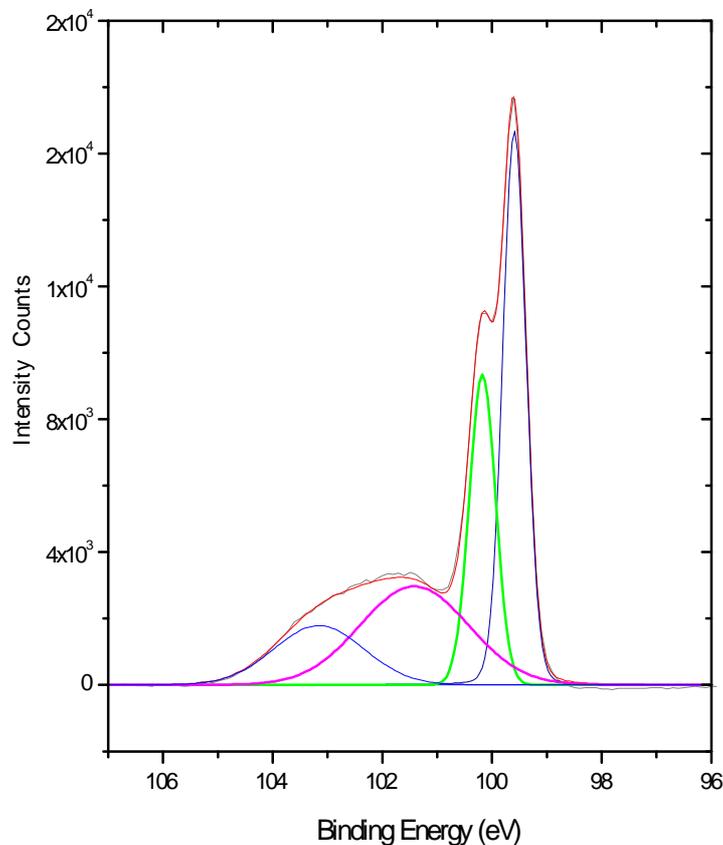
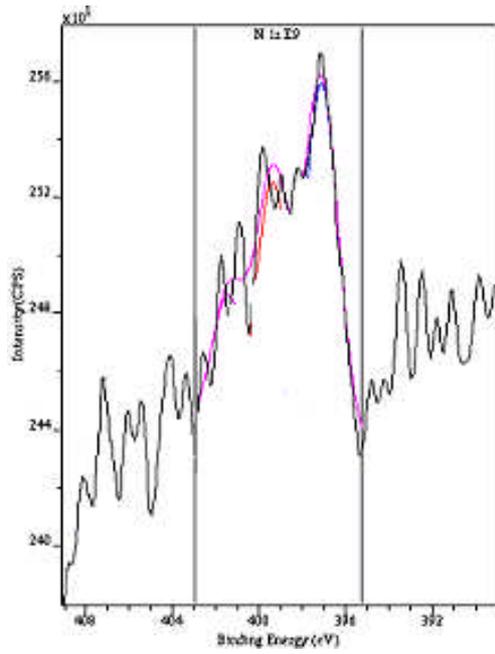
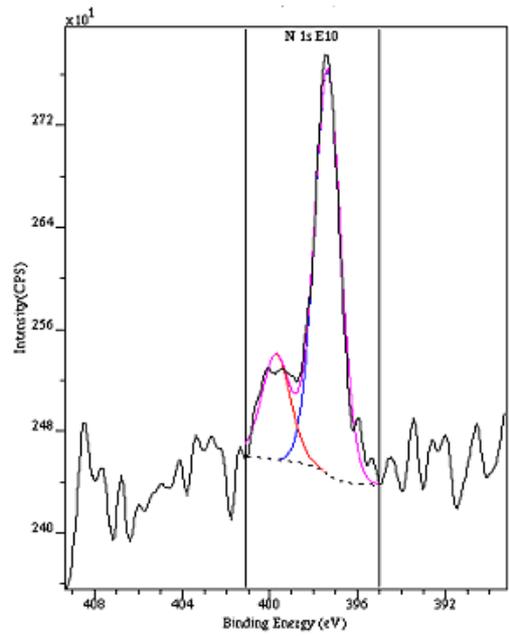


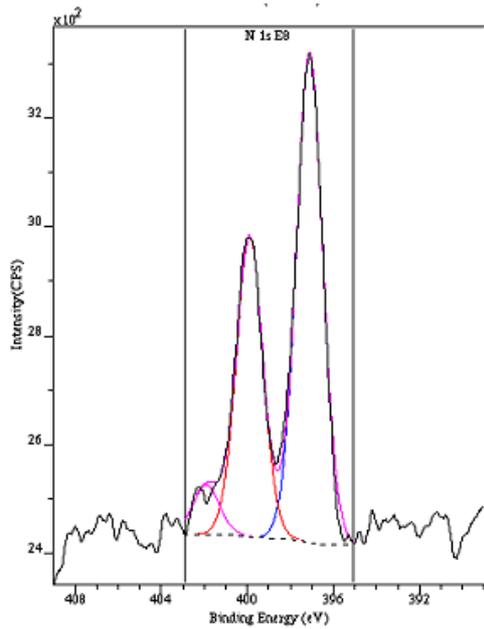
Figure V-16: Spectres XPS du silicium Si 2p



Echantillon n° 10: 400 ppm



Echantillon n° 11: 1333 ppm



Echantillon n° 14: 50000 ppm

N 1s			
Forme	Echantillon n°10	Echantillon n°11	Echantillon n°14
N-C	397,15	397,42	397,13
N=C ou N=N	-	399,75	399,91
N-O	-	-	401,16

Figure V-17: Spectres XPS de l'azote N1s et tableau de quantification correspondant

*En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence que l'introduction d'azote provoque une compétition entre l'apparition des faces {100} et la formation de la germination secondaire située principalement sur les faces {111}. Il existe une teneur optimale en azote, au delà de laquelle nous observons une dégradation morphologique et chimique des dépôts de diamant. Dans notre cas, nous constatons une valeur voisine de 5400 ppm. Au-delà de 100000 ppm d'azote, la germination du diamant est inhibée. La formation des centres optiques sous forme de complexes azote-lacunes est observée pour les faibles teneurs en azote. L'augmentation de celles-ci dans la phase gazeuse conduit à une augmentation des phases graphitiques où les complexes azote-lacunes diminuent progressivement pour disparaître à très fortes teneurs en azote. Dans ce cas, nous observons la formation des liaisons C-N. Nous en concluons que l'incorporation de l'azote dans la phase diamant dépend essentiellement de sa concentration en phase gazeuse. Son augmentation permet d'élever le taux d'azote en site substitutionnel par un processus d'annihilation des lacunes associées avec de l'azote interstitiel. L'analyse XPS est délicate pour le cas des cristaux isolés car elle ne permet donc pas de fournir des informations sur la nature de la surface des cristaux sans la réponse du substrat ; ce qui rend l'interprétation des résultats plus complexe.*

## V-5 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre contribuent à la compréhension du rôle des gaz (méthane, argon, oxygène et azote) couplés aux autres paramètres de dépôts, sur la morphologie et la qualité chimique des dépôts de diamant. Une étude non linéaire visant à corrélérer les caractéristiques spectrales obtenues (Raman, XPS) et les évolutions morphologiques (décrites à partir des images MEB) et structurales (obtenues à partir des DRX) a été réalisée.

L'approche pluritechnique est limitée dans le cas des cristaux isolés puisque les résultats obtenus découlent uniquement des corrélations MEB-Raman. La complémentarité des analyses Raman et XPS dans ce cas est délicate, puisque avec une résolution spatiale voisine de 30  $\mu\text{m}$  (1  $\mu\text{m}$  pour le Raman), l'XPS intègre les signaux provenant des cristaux de diamant mais également du substrat en silicium.

Nous avons confirmé les résultats de la littérature montrant que l'augmentation du méthane favorise l'augmentation de la vitesse de croissance même en présence de 1% d'oxygène et l'apparition de la germination secondaire seulement à partir de 1% en méthane. La présence d'oxygène dans la phase gazeuse permet de retarder la dégradation des dépôts

lors d'une élévation de la teneur en méthane et donc d'élargir le domaine expérimental de formation du diamant.

L'ajout de l'argon à une décharge  $H_2/CH_4$  a permis, pour une teneur en méthane de 0,6%, d'avoir des faces bien définies exemptes de germination secondaire; **l'argon ici joue un rôle bénéfique** pour limiter la germination secondaire. Pour des teneurs plus importantes en méthane ( $> 0,6\%$ ), **l'argon a un effet néfaste** sur les dépôts de diamant. Une morphologie choux-fleurs est observée. Les diffractogrammes des rayons X ont montré que cette morphologie présente un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$ .

L'introduction d'azote en faible quantité (10-5400 ppm) dans la phase gazeuse conduit au développement des cristaux bien facettés. En outre à forte teneurs ( $>5400\text{ppm}$ ), l'apparition des cristaux sphéroïdaux et la disparition des faces est constatée. Cela est accompagné par une baisse de la qualité chimique. Au-delà de 100000 ppm d'azote, la germination du diamant est inhibée. Les analyses de diffusion inélastiques et XPS ont révélé que l'azote est présent en surface et s'incorpore en volume dans le réseau du diamant. À faibles teneurs en azote, l'azote s'incorpore dans la phase diamant sous forme des complexes azote-lacunes qui disparaissent avec l'augmentation des phases graphitiques. La formation des liaisons C-N est observée seulement pour les fortes teneurs en azote traduite par une augmentation du taux d'azote substitutionnel. Enfin, nous en concluons que le mécanisme d'incorporation de l'azote dépend essentiellement de sa concentration en phase gazeuse.

## Références Bibliographiques

- 1 : T. R. Anthony, « Metastable synthesis of diamond », *Vacuum*, vol 41, (1990) 1356
- 2 : 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, (1966) 346
- 3 : 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, (1967) 1365
- 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, (1972) 48
- 5 : S. Barrat, E. Bauer-Grosse, “Prediction of the feasibility of oriented diamond films by microwave plasma-assisted CVD”, *Diamond and Related Materials*, vol 4, (1995) 419
- 6 : S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, “Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas”, *Journal of Material Science*, vol 17, (1982) 3106
- 7 : B. V. Spitsyn, L. L. Builov, B.V. Deryagin, “Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces”, *Journal of Crystal Growth*, vol 52, (1981) 219
- 8 : S. Barrat, « Caractérisation morphologique, chimique et structurale de cristaux et films de diamant élaborés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde »: Thèse de l'INPL, Nancy, (1994).
- 9 : Y. Muranaka, H. Yamashita, H. Miyadera, «Low temperature growth of polycrystalline diamond films in the microwave plasma of CO/H<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub>:Ar system», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol 9 (51), (1990) 76
- 10 : C. A. Gomez, O. Sanchez, L. Vazquez, M. M. Garcia, J. M. Albella, “Influence of methane concentration on the nucleation and growth stages in diamond film deposition”, *Physica Status Solidi A*, vol 154, (1996) 23
- 11 : C. F. M. Borges, L. St-Onge, M. Moisan, A. Gicquel, “Influence of process parameters on diamond film CVD in a surface-wave driven microwave plasma reactor”, *Thin Solid Films*, vol 274, (1996) 3
- 12 : K. P. Kuo, J. Asmussen, “An experimental study of high pressure synthesis of diamond films using a microwave cavity plasma reactor”, *Diamond and Related Materials*, vol 6, (1997) 1097
- 13 : F. Silva, "Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 1998
- 14 : Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, and R. Messier, “The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition”, *Journal of Materials Research*, vol 5 (11), (1990) 2305

- 15: C. P Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, "Diamond crystal growth by plasma chemical vapour deposition", *Journal of applied Physics*, vol 63, (1988) 1744
- 16: W. A. Weimer, F.M. Cerio, C.E. Johnson "Examination of the chemistry involved in a microwave plasma assisted chemical vapour deposition of diamond", *Journal of Materials Research*, vol 6 (10), (1991) 2134
- 17 : P. Bou, L. Vandelbulcke, R. Herbin, "Plasma diamond deposition from CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>(-O<sub>2</sub>-Ar) in relation to kinetic calculations", *Diamond and Related Materials*, vol 1, (1992) 933
- 18 : T. Lang, J. Stiegler, Y. V. Kaenel, E. Blank, «Optical emission diagnostics and film growth during microwave-plasma-assisted diamond CVD», *Diamond and Related Materials*, vol 5, (1996) 1171
- 19: 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 Coating Technology*, vol 39-40, (1989) 199
- 20 : P. J. Fallon, L. M. Brown, « Analysis of chemical vapor 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, (1993) 1004
- 21 : J.W. Ager, D. Kirk Veirs, J. M. Rosenblatt, «Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition », *Physical. Review B*, vol 43, (1991) 6491
- 22 : S. Matsumoto, Y. Matsui, « Electron microscopic observation of diamond particules grown from the vapour phase », *Journal of Materials Science*, vol 18, (1983) 1785
- 23 : A. Howie, L. D.Marks, «Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles », *Philosophical Magazine A Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties*, vol 49, (1984) 95
- 24 : 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, (1988) 4067
- 25 : W. Zhu, A. R. Badzian, R. Messier, « Structural imperfections in CVD diamond films », *Journal of Materials Research*, vol 5, (1990) 2414
- 26 : M.G. Donato, G. Faggio, M. Marinelli, G. Messina, E. Milani, A. Paoletti, S. Santangelo, A. Tucciarone and G. Verona Rinati, "A joint macro-/micro- Raman investigation of the diamond lineshape in CVD films: the influence of texturing and stress", *Diamond and Related Materials*, vol 10, (2001) 1535
- 27 : 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, (1993) 531
- 28 : L. Thomas, M. J. Cinelli, J. L. Jauberteau, J. Aubreton and A. Catherinot, "Study of an Ar-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> microwave post-discharge under diamond deposition conditions: correlations

between analysis performed in the gas phase and in carbon thin films”, *Diamond and Related Materials*, vol 3 (4-6), (1994) 560

29 : K. Aoyama, H. Uyama and O. Matsumoto, “Diamond deposition with Ar-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasma jets”, *Diamond and Related Materials*, vol 2 (2-4), (1993) 337

30 : J. K. Lee, Y-J. Baik and K. Y. Eun, “Effect of additional gas on diamond deposition by DC PACVD”, *Materials Science and Engineering A*, vol 209 (1-2), (1996) 399

31 : P. Tosi, D. Bassi, B. Brunetti and F. Vecchiocattivi, « Molecular processes in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> plasmas diluted with rare gases: reactions of X\* atoms and X<sup>+</sup> ions (X = Ne and Ar) with methane molecules”, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, vol 149-150, (1995) 345

32 : Y. S. Han, Y. K. Kim, J. Y. Lee, “Effects of argon and oxygen addition to the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, vol 310 (1-2), (1997) 39

33 : K. Kumagai, K. Miyata, K. Kobashi, “Growth of (110)-oriented diamond films by electron-assisted chemical vapor deposition”, *Journal of Materials Research*, vol 8, (1993) 314

34 : S. Wiedeman, M. Smoot, B. Fieselmann, “Amorphous silicon solar cells with ethylene-based p/sup +/ layers”, *Applied Physics Letters*, vol 54, (1989) 1537

35 : J. Rosa, J. Pangrač, M. Vaněček, V. Vorliček, M. Nesladek, K. Meykens, C. Quaeys, L. M. Stals “Simultaneous characterization of defect states in CVD diamond by PDS, EPR, Raman and photocurrent spectroscopies”, *Diamond and related Materials*, vol 7, (1998) 1048

36 : D.V. Musale, S.R. Sainkar, S. T. Kshirsagar “Raman, photoluminescence and morphological studies of Si- and N-doped diamond films grown on Si (100) substrate by hot-filament chemical vapor deposition technique”, *Diamond and related Materials*, vol 11, (2002) 75

37 : L. H. Robins, L. P. Farabaugh, and A. Feldman “Cathodoluminescence of defects in diamond films and particles grown by hot-filament chemical-vapor deposition” *Physical Review*, vol 39 (18), (1989) 13367

38 : Colin A. Wolden, Charles E. Draper, Zlatko Sitar, John T. Prater, « The influence of nitrogen addition on the morphology, growth rate, and Raman spectra of combustion grown diamond », *Diamond and Related Materials*, vol 7, (1998) 1178

39 : S. Bühlmann, E. Blank, R. Haubner and B. Lux, “Characterization of ballas diamond depositions”, *Diamond and Related Materials*, vol 8 (2-5), (1999)194

40 : D. M. Gruen, X. Pan, A. R. Krauss, S. Liu, J. Luo et C. M. Foster, "Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films", *Journal of Vacuum Science Technology A*, vol 12 (4), (1994) 1491

41 : S. Jiao, A. Sumant, M. A. Kirk, D. M. Gruen, A. R. Krauss et O. Auciello, "Microstructure of ultrananocrystalline diamond films grown by microwave Ar-CH<sub>4</sub> plasma

chemical vapor deposition with or without added H<sub>2</sub>", Journal of Applied Physics, vol 90(1), (1998) 118

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

43 : D. Zhou, T. G. McCauley, L. C. Qin, A. R. Krauss et D. M. Gruen, "Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH<sub>4</sub> microwave plasma", Journal of Applied Physics, vol 83 (1), (1998) 540

44 : T. S. Yang, J. Y. Lai, C.-L. Cheng and M.-S. Wong, "Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar MPCVD", Diamond and Related Materials, vol 10 (12), (2001) 2161

45 : D. Zhou, D.M. Gruen, L.C. Qin, T.G. McCauley, A.R. Krauss, "Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> microwave plasmas", Journal of Applied Physics, vol 84, (1998) 1981

46 : F. Silva, F. Bénédic, P. Bruno, A. Gicquel, « Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study », Diamond and Related Materials, vol 14, (2005) 398

47 : L. Fayette, M. Mermoux, B. Marcus, F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, L. Albello, G. Lucazeau, J. Garden, « Analysis of the fine structure of the Raman line and of X-ray reflection profiles for textured CVD diamond films », Diamond and Related Materials, vol 4, (1995) 1243

48 : S. Jin and T. D. Moustakas, « Effect of nitrogen on the growth of diamond films », Applied Physics Letters, vol 65, (1994) 403

49 : R. Samlenski, C. Haug , R. Brenn, C. Wild, R. Lecher, P. Koidl, « Characterisation and lattice location of nitrogen and boron in homoepitaxial CVD diamond », Diamond and Related Materials, vol 5, (1996) 947

50 : R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl, "Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films", Applied Physics Letters, vol 65, (1994) 34

51 : G. Z. Cao, J. J. Schermer, W. J. P. van Enckevort, W. A. L. M. Elst, L. J. Giling, « Growth of (100) textured diamond films by the addition of nitrogen », Journal of Applied Physics, vol 79, (1996) 1357

52 : A. W. Colin, E. D. Charles, S. Zlatko and T. P. John, "The influence of nitrogen addition on the morphology, growth rate, and Raman spectra of combustion grown diamond", Diamond and Related Materials, vol 7, (1998) 1178

53 : 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<sub>2</sub>/Ar systems", Journal of Vacuum Science And Technology A, vol 9, (1991) 76

54 : M. Mermoux, F. Roy, B. Marcus, L. Albello, G. Lucazeau, « Raman characterization of diamond and carbon films grown by remote microwave plasma enhanced CVD », Diamond and Related Materials, vol 1, (1992) 519

55 : L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, R. J. Nemanich, "The origin of the broadband luminescence and the effect of nitrogen doping on the optical properties of diamond films", *Journal of Applied Physics*, vol 76, (1994) 3020

56 : L. C. Nistor, L. van Landuyt, V. G. Ralchenko, E. D. Obraztsova, A. A. Smolin, « Nanocrystalline diamond films transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization », *Diamond and Related Materials*, vol 6, (1997) 159

57 : K.L. Ma, W.J. Zhang, Y.S. Zou, Y.M. Chong, K.M. Leung, I. Bello and S.T. Lee, « Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol 15, (2006) 626

58: Y. Yokota, H. Kotsuka, T. Sogi, J. S. Ma, A. Hiraki, H. Kawarada, K. Matsuda and M. Hatada, « Formation of optical centers in CVD diamond by electron and neutron irradiation », *Diamond and Related Materials*, vol 1, (1992) 470

## Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était l'étude de cristaux et films de diamant obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (CVD); étude menée de façon approfondie par une approche pluritechnique accentuée sur l'aspect physico-chimique, permettant de caractériser les propriétés chimiques, structurales et morphologiques des dépôts de diamant sur substrat en silicium en fonction de différents paramètres d'élaboration.

L'approche pluritechnique adoptée pour caractériser les films de diamant CVD, est essentiellement fondée sur des techniques spectroscopiques (spectroscopie XPS et spectroscopie Raman) complétées par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. L'utilisation de ces techniques d'analyse de surface et de volume nous a permis d'étudier de façon complémentaire et globale la nature des phases non diamant incorporées dans les dépôts et de fournir des informations sur la morphologie et la cristallinité du diamant. Cette approche pluritechnique est limitée dans le cas de l'étude des cristaux isolés et les résultats sont essentiellement obtenus par une corrélation MEB-Raman. La complémentarité des analyses Raman et XPS dans ce cas est délicate, puisque avec une résolution spatiale voisine de 30  $\mu\text{m}$ , l'XPS intègre les signaux provenant des cristaux de diamant mais également du substrat en silicium.

Nos études font ressortir le caractère hydrogéné des surfaces dans les films de diamant par l'utilisation des analyses Raman avec l'excitation 457 nm. Ces derniers ont mis en évidence la présence d'une composante à haute fréquence ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à un effet Raman de résonance lié au gap direct de la surface hydrogénée (2,7 eV). Nous avons aussi constaté la présence du silicium (Si), en particulier sous la forme SiC par la formation d'une couche ou d'agrégats de SiC à la surface. La présence du silicium est attribuée à une pollution de la phase gazeuse par l'utilisation du tube en quartz durant la croissance.

Une forte corrélation entre la texture et la levée de dégénérescence de la raie Raman est pertinente pour les textures avec axe de fibre proche  $\langle 110 \rangle$ . Pour des films où les cristaux de diamant sont aléatoirement orientés, la répartition des contraintes internes est isotrope. La formation d'un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  induit la formation des contraintes anisotropes (biaxiales) selon les directions  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  mises en évidence par la levée de dégénérescence de la raie Raman et l'élargissement de la raie  $\{111\}$  de diffraction des rayons X. Cette anisotropie des contraintes est associée aux défauts d'empilement essentiellement présents selon les directions  $\langle 111 \rangle$ . La quantification des contraintes biaxiales dans les dépôts a permis de révéler deux composantes, une en tension et l'autre en compression. Les deux explications les plus probables concernant l'existence d'une contrainte sont :

- a- le changement du paramètre de maille et la différence de dilatation thermique entre le substrat et la couche diamant.
- b- les défauts spécifiques et l'hypothèse d'une compétition entre les différents secteurs de croissance dans le cas des textures  $\langle 110 \rangle$  dans leur formation, d'une relaxation aux joints de grains, ou encore la présence d'hydrogène et des phases carbonées  $sp^2$ .

Pour les cristaux isolés, les contraintes anisotropes sont observées seulement dans le cas où ceux-ci présentent une germination secondaire et sont de type multimaclé.

Nous avons observé que même en présence d'oxygène, une augmentation de la teneur en méthane dans la phase gazeuse favorise l'apparition de la germination secondaire. Dans notre cas cette dégradation est observée à 1%  $CH_4$ . Nous avons constaté que la variation de la teneur en méthane entre 0,6 à 1% dans le cas des cristaux isolés ou encore de 0,8 à 1% dans le cas des films continus n'a pas d'effet significatif sur la morphologie ou la qualité du diamant. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence de l'oxygène dans la phase gazeuse a un effet retardateur sur la dégradation des dépôts lors d'une élévation de la teneur en méthane

L'addition d'argon à une décharge  $H_2/CH_4$  a permis, pour une teneur en méthane de 0,6%, l'apparition de faces bien définies exemptes de germination secondaire; l'argon peut être bénéfique pour limiter la germination secondaire. Cependant, pour des teneurs plus importantes en méthane, l'argon a un effet néfaste sur la qualité chimique des dépôts de diamant. Il conduit à un passage d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique avec la formation d'une morphologie de type choux-fleurs. Les diffractogrammes des rayons X ont montré que ces dépôts présentaient un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  et des raies caractéristiques des polytypes du diamant. Les spectres Raman ont confirmé également la formation de ces polytypes par l'apparition d'une raie à basse fréquences ( $\sim 1325 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette transition dans la qualité morphologique et chimique du diamant pour une variation en méthane de 0,6 à 0,8 % est observée seulement en présence d'argon. L'argon accélère donc la dégradation de la qualité morphologique et chimique pour une faible élévation de la teneur en méthane (0,6% à 0,8%).

L'introduction d'azote en faible quantité (10-5400 ppm) dans la phase gazeuse conduit au développement des cristaux bien facettés. À fortes teneurs ( $>5400$  ppm), l'apparition des cristaux sphéroïdaux et la disparition des faces sont constatées. Cela est accompagné par une baisse de la qualité chimique. Au-delà de 100000 ppm d'azote, la germination du diamant est inhibée. Les analyses de diffusion inélastiques et XPS ont révélé que l'azote est présent uniformément en surface et en volume du diamant. La formation des centres optiques sous

forme de complexes azote-lacunes est observée pour les faibles teneurs en azote. L'augmentation de celles-ci dans la phase gazeuse conduit à une augmentation des phases graphitiques où les complexes azote-lacunes diminuent progressivement pour disparaître à très fortes teneurs en azote. Dans ce cas, nous observons la formation des liaisons C-N. Nous en concluons que l'incorporation de l'azote dans la phase diamant dépend essentiellement de sa concentration en phase gazeuse et que son augmentation permet d'élever le taux d'azote en site substitutionnel par un processus d'annihilation des lacunes associées avec de l'azote interstitiel.

Les perspectives d'études de cette thèse comportent plusieurs voies. À court terme, nous envisagerons de réaliser :

- une étude statistique, dans le cas des cristaux isolés, de l'évolution de la répartition des contraintes en surface et en volume au sein d'un même échantillon en fonction de la profondeur d'analyse et de la nature des faces cristallines (mesures en cours);
- des films continus élaborés en présence d'azote permettant de confirmer et d'affiner les résultats déjà obtenus dans le cas des cristaux isolés ;
- de mesures Raman en fonction de la température (*in situ*) pour l'étude de l'évolution des contraintes thermiques dans nos dépôts de diamant ;
- une étude XPS plus approfondie concernant les cristaux isolés permettant de mieux corréler les résultats XPS et Raman ;
- une caractérisation mécanique par la méthode de la courbure qui permet d'obtenir de l'information sur la nature et la présence des contraintes internes macroscopiques (intrinsèques et thermiques) dans les dépôts de diamant afin de les corréler avec les résultats déjà acquis durant cette étude par micro-Raman et diffraction des rayons X ;
- une étude *in situ* (thèse en cours) par RHEED qui permet d'apporter des informations sur la nature et la structure de surface (quelques couches atomiques) tout en évitant une pollution éventuelle par l'atmosphère. Cette étude permettra de suivre *in situ* les premiers stades de formation du diamant, éléments clés pour une meilleure connaissance des phénomènes et mécanismes qui gouvernent la germination sur substrat en silicium.

À long terme, nous envisageons:

- une optimisation des paramètres de synthèse (densité de puissance, teneurs des gaz plasmagènes comme l'azote, l'argon et l'oxygène) via un plan d'expérience, permettant de mieux choisir les conditions expérimentales qui reflètent des dépôts de diamant les plus pertinents et d'affiner les tendances observées au cours de cette étude ;
- Une minimisation des impuretés et des défauts structuraux passant par une compréhension des mécanismes régissant l'incorporation des impuretés dans le réseau diamant via une étude par émission optique *in situ* du plasma. En effet, la maîtrise et le contrôle du procédé de dépôt CVD nécessitent la compréhension des processus énergétiques et cinétiques se déroulant à la surface du diamant en croissance, mais aussi dans le plasma, ce dernier ayant été jusqu'à présent peu étudié. Une relation claire entre les paramètres de synthèse et les caractéristiques du diamant déposé devrait être établie pour une connaissance approfondie du milieu réactif, au niveau local, et de son interaction avec le dépôt en croissance.

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Etienne BUSTARRET, Directeur de Recherche, LEPES, CNRS, Grenoble**

**Monsieur Jean-Charles ARNAULT, Maître de Conférences, CEA Saclay, Gif sur Yvette**

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

**Madame HELLALA Nesrine**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant CVD"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 25 octobre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

**Résumé :**

L'objectif de cette étude était la caractérisation chimique de cristaux et films de diamant élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (MPCVD) sur silicium. Il s'agit d'une approche pluritechnique fondée essentiellement sur les techniques spectroscopiques. La spectroscopie Raman, la spectroscopie XPS, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont fournis des informations essentielles et complémentaires sur les propriétés physico-chimiques et structurales des dépôts de diamant en fonction de différents paramètres de synthèse. A titre d'illustration, une nouvelle transition électronique a été observée pour les films présentant des surfaces hydrogénées. Cette transition présente un gap de surface voisin de 2,7 eV mise en évidence par un effet Raman de résonance. Des contraintes internes anisotropes sont observées pour les films présentant un axe de fibre  $\langle 110 \rangle$  et pour des cristaux multimaclés isolés présentant une germination secondaire.

**Mots clés:** Diamant polycristallin, MPCVD, Raman, XPS, luminescence, contraintes internes

**Abstract:**

The aim of this work was to investigate chemical characterization of diamond crystals and films elaborated by microwave plasma assisted chemical vapour deposition (MPCVD) on silicon. This study was focused on a pluri-technique approach founded on the spectroscopic techniques. Raman spectroscopy, XPS spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy have provided essential and additional information about physico-chemical and structural properties of diamond deposits according to a various synthesis parameters. As examples, a new electronic transition was observed for hydrogen-terminated diamond surface films. This transition presents a surface gap at 2,7 eV provided by a resonant Raman. Anisotropic internal stresses were observed for films presenting a fiber axis  $\langle 110 \rangle$  and for isolated twinned crystals presenting a secondary nucleation.

**Keywords:** Polycrystalline diamond, MPCVD, Raman, XPS, luminescence, internal stresses